

gen 20105733

50376
1995
323

Numéro d'ordre:

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité: Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

Par

Benoît CRUNELLE



**ETUDE DE FLAMMES BASSE PRESSION DE METHANE ET D'ETHANE
PAR COUPLAGE FAISCEAU MOLECULAIRE - SPECTROMETRIE DE MASSE
AVEC IONISATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE OU MULTIPHOTONIQUE,
ET PAR MODELISATION**

Soutenue le 11 Décembre 1995 devant la Commission d'Examen

MM	L.R. SOCHET	Président
	M. TRINITE	Rapporteur
	J. VANDOOREN	Rapporteur
	J.C. DELFAU	Examinateur
Mlle	P. DESGROUX	Examinatrice
MM	K. HOYERMANN	Examinateur
	J.F. PAUWELS	Examinateur
	M. PERRIN	Examinateur

B.U. LILLE 1
D 030 122483 2

*A ma mère,
A mes soeurs, Valérie et Sabine*

A mon épouse, Sophie

A la mémoire de ma grand-mère, Louise Cras

Ce travail a été réalisé grâce au soutien financier de la Délégation Régionale Nord Pas-de-Calais et Picardie du C.N.R.S et de la Région Nord Pas-de-Calais au titre d'une Bourse de Doctorat pour Ingénieur.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (LC3, URA CNRS 876) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je remercie son Directeur, Monsieur Louis René Sochet, Directeur de Recherche CNRS, pour m'avoir accueilli ainsi que pour avoir accepté de présider le jury. Je suis également reconnaissant à Monsieur Michel Bridoux, Professeur à l'Université de l'Artois, pour m'avoir accueilli au sein de l'École Doctorale des Sciences de la Matière et du Rayonnement.

Je remercie Monsieur Jean-François Pauwels, Professeur à l'Université de l'Artois, pour m'avoir encadré au cours de ces trois années de thèse ainsi que Mademoiselle Pascale Desgroux, Chargé de Recherche CNRS, pour son aide au cours de la mise au point de la technique de photoionisation. Que tous deux soient remerciés pour les conseils formulés à l'occasion de la rédaction de ce mémoire.

Je suis reconnaissant à Monsieur Jacques Vandooren, Professeur à l'Université Catholique de Louvain la Neuve, et Monsieur Michel Trinité, Directeur de Recherche CNRS et Directeur du Laboratoire URA CNRS 230 CORJA, de l'honneur qu'ils me font en étant rapporteurs de ce travail.

Je remercie aussi Monsieur K. Hoyer mann, Professeur à l'Institut de Chimie Physique de Gottingen, Monsieur Jean-Claude Delfau, Chargé de Recherche CNRS au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (Orléans), et Monsieur Marc Perrin, Ingénieur de Recherche à Gaz de France, d'avoir accepté de juger ce travail. Que Monsieur Hoyer mann soit également remercié pour son accueil et sa grande disponibilité lors de mon séjour à Gottingen.

J'exprime aussi mes remerciements à Monsieur K. H. Homann, Professeur à l'Institut de Chimie Physique de Darmstadt, et à Monsieur R. Kovacs pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

J'adresse mes remerciements à l'intention de Monsieur Jean Jacques Lédée, Ingénieur d'Etude au CNRS, qui a participé très activement à la conception du dispositif expérimental. Je souhaite également remercier Monsieur Jean-Pierre Sawerysyn, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour avoir accepté de partager ses connaissances en matière de Spectrométrie de Masse et de Faisceau Moléculaire. Ce travail a été grandement facilité grâce au soutien de Monsieur Gabriel Maille dans le travail du verre, de Monsieur Hervé Trullard pour l'usinage des pièces mécaniques et de Monsieur Bernard Lhoyez pour la réalisation des appareils électroniques.

Merci aussi à Monsieur Dominique Surdyk, le Germanique, pour son amitié.

Merci à tous

Nous tenons à remercier

Messieurs J.C. DELFAU et C. VOVELLE
du Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs - UPR CNRS 4211
Université Pierre et Marie Curie, Paris VI
1C, Avenue de la Recherche Scientifique -- 45071 ORLEANS Cedex 2

Messieurs J. VANDOOREN et P.J. VAN TIGGELEN
du Laboratoire de Physico-Chimie de la Combustion
Université Catholique de Louvain la Neuve
1, Place Louis Pasteur -- 1348 LOUVAIN LA NEUVE -- BELGIQUE

Monsieur D. PUECHBERTY
du Laboratoire URA CNRS 230 - CORIA
Université de Rouen
Place Emile Blondel - BP 118 -- 76134 MONT SAINT AIGNAN Cedex

Monsieur K. HOYERMANN
de l'Institut de Chimie Physique de Göttingen
Universität Göttingen
Tammanstraße 6 -- 37077 GOTTINGEN -- GERMANY

Messieurs K.H. HOMANN et R. KOVACS
de l'Institut de Chimie Physique de Darmstadt
Technische Hochschule Darmstadt
Petersenstraße 20 -- 6100 DARMSTADT -- GERMANY

pour l'aide et les renseignements techniques qu'ils nous ont apportés lors de la conception du dispositif expérimental.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	5
TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE DE STRUCTURE DE FLAMMES	
I) LES CRITERES DE DESIGNATION D'UNE FLAMME	8
1) La nature et le nombre de réactifs	8
2) La méthode d'introduction des réactifs	9
3) Le type de l'écoulement	9
II) APPROCHE EXPERIMENTALE DE L'ANALYSE CHIMIQUE D'UNE FLAMME: LES DIFFERENTES METHODES DE DETERMINATION DE LA TEMPERATURE ET DES CONCENTRATIONS DES ESPECES.	11
A) Mesure de la température	11
1) Les méthodes intrusives	12
a) Utilisation d'un thermocouple	12
b) Le pyromètre à aspiration	12
c) La sonde pneumatique	13
2) Les méthodes de détection in-situ	13
a) Méthode d'inversion des raies de résonance	13
b) Méthode d'émission-absorption	14
c) La Fluorescence Induite par Laser	14
d) La Diffusion Raman Spontanée	15
B) Mesure des concentrations	15
1) Les méthodes intrusives	15
a) Les perturbations liées aux différents types de sonde	15
b) Les techniques de mesure des concentrations des espèces	17
α) La Chromatographie en Phase Gazeuse	17
β) La Spectrométrie de Masse	17
γ) La Résonance Paramagnétique Electronique	18
2) Les méthodes de mesure in-situ (méthodes optiques)	18
3) Couplage de différentes techniques expérimentales	19
III) MODELISATION DES FLAMMES	21
IV) CONCLUSION	21

CHAPITRE II	23
DISPOSITIF ET METHODE EXPERIMENTALE, IONISATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE	

I) ETUDES PRELIMINAIRES	25
II) LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL	30
A) L'enceinte de combustion	30
1) Le banc d'alimentation du brûleur	30
2) L'enceinte de combustion	32
3) Le brûleur	34

B) Le système de prélèvement	36
1) Obtention du faisceau moléculaire	36
2) Les enceintes de prélèvement	39
a) Le premier étage	39
b) Le deuxième étage	40
3) Le système d'extraction	41
a) Le cône de prélèvement	41
a-1) Choix du matériau	41
a-2) Géométrie du cône de prélèvement	41
b) L'écorceur	43
b-1) Position de l'écorceur	43
b-2) Géométrie de l'écorceur	45
c) Le collimateur	47
4) L'enceinte d'analyse	47
5) Synthèse	48
6) Le système d'analyse	54
a) La chambre d'ionisation	56
a-1) Principe de fonctionnement	56
a-2) Les principaux paramètres	56
b) Le filtre de masse	57
c) Traitement du signal	58
c-1) Le multiplicateur d'électrons secondaires et l'électromètre	58
c-2) Modulation du signal	59
c-3) Module de commande et d'acquisition	60
III) LA METHODE D'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE ET IMPACT ELECTRONIQUE	60
A) Détermination des profils qualitatifs des espèces	60
1) Effets de la fragmentation	60
2) Analyse de deux espèces de même masse	62
a) Discrimination spatiale	63
b) Discrimination selon l'énergie d'ionisation	64
c) Etude à partir de un ou plusieurs fragments	65
d) Autres méthodes	67
B) Méthode de calibrage	68
1) Espèces stables O ₂ , H ₂ , CO ₂ , CO, H ₂ O, Ar	68
2) Espèces réactives H, O et OH	71
3) Espèces stables CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₆ et C ₃ H ₈	72
4) Espèces CH ₂ O, CH ₃ et C ₂ H ₅	72
IV) MESURE DE LA TEMPERATURE	73
A) Le dispositif expérimental	73
1) Perturbations hydrodynamiques	73
2) Tenue mécanique à la chaleur	73
3) Réactions catalytiques	75
4) Position de la jonction	76
5) Pertes par conduction	76
B) Correction des pertes par radiation	77

I) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE: LES SCHEMAS D'OXYDATION DES HYDROCARBURES	83
A) Le système H_2/O_2	83
B) Le système CO/CO_2	85
C) Le système $\text{C}_1/\text{C}_2/\text{C}_3$	85
1) Généralités	85
2) La voie d'oxydation en C_1	92
a) Consommation de CH_4	92
b) Réactions de CH_3	92
c) Réactions de CH_2 et CH	93
d) Réactions de CH_2O	94
e) Réactions de HCO	94
3) La voie d'oxydation en C_2	95
a) Réactions de C_2H_6	95
b) Réactions de C_2H_5	95
c) Réactions de C_2H_4	96
d) Réactions de C_2H_3	97
e) Réactions de C_2H_2	97
4) Le sous système en C_3	98
a) Réactions de C_3H_8	98
b) Réactions du radical propyle	99
D) Conclusion	99
II) MODELISATION DES FLAMMES	100
A) La théorie des flammes unidimensionnelles	100
B) Différents types de mécanismes	103
C) Codes de calcul utilisés	104
1) Structure de CHEMKIN II	105
a) L'interpréteur chimique INTERP	105
b) Le code TRANFIT	106
c) La base de données thermodynamiques	106
d) La base de données de transport	109
2) Structure de PREMIX	109
3) Analyse des chemins réactionnels principaux	110
4) Analyses de sensibilité	110
III) RESULTATS EXPERIMENTAUX	111
A) Paramètres expérimentaux des flammes étudiées	111
B) Profils de température	112
1) Profils expérimentaux	112
2) Choix des profils de température imposés pour la modélisation	113
C) Profils de fractions molaires des espèces détectées	114
1) Profils de fractions molaires et conditions d'étude	114
2) Précision des résultats	125
3) Comparaison avec les résultats de la littérature	126
a) Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ stoechiométrique	126
b) Flamme $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ stoechiométrique	128
4) Discussion	130
a) Flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$: influence de la richesse	131

b) Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ stoechiométriques: influence du combustible	134
IV) MODELISATION	135
A) Modèles chimiques utilisés	137
1) Modèle de Hennessy et col.	137
2) Modèle de Tan	137
B) Comparaison expérience/modélisation	140
1) Les espèces stables CH_4 , C_2H_6 , O_2 , H_2 , H_2O , CO et CO_2	141
2) Les espèces intermédiaires CH_3 , CH_2O , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 et C_3H_6	141
3) Les espèces radicalaires H , O et OH	143
V) ANALYSE DES CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX	157
A) Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$	157
1) Analyse des vitesses des réactions impliquées dans le mécanisme LCSR2	157
a) La voie d'oxydation en C_1	157
b) La voie d'oxydation en C_2	160
c) La voie d'oxydation en C_3	164
2) Conclusion	165
B) Flamme $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$	167
1) Analyse des vitesses des réactions impliquées dans le mécanisme LCSR2	167
a) La voie d'oxydation en C_2	167
b) La voie d'oxydation en C_1	174
c) La voie d'oxydation en C_3	179
2) Conclusion	181
C) Comparaison avec le modèle cinétique développé par Hennessy et col. (1986) - discussion	184
1) Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$	187
a) Le sous système en C_1	187
b) Le sous système en C_2	189
c) Le sous système en C_3	191
2) Flamme $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$	191
a) Le sous système en C_2	192
b) Le sous système en C_1	192
c) Le sous système en C_3	194
VI) CONCLUSION	195

CHAPITRE IV	199
APPLICATION DE L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE A L'ETUDE DE O_2 ET CH_3	

I) PRINCIPES ET APPLICATIONS	201
A) Principes	201
1) Généralités	202
2) Traitement cinétique du mécanisme REMPI	202
B) Domaines d'application	206
1) Applications à la Spectroscopie	206
2) Applications à l'étude de systèmes en réaction	206
a) Sélectivité de la méthode	208

b) Sensibilité de la méthode	208
c) La mesure quantitative	208
II) LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES	211
A) Détection in-situ par sonde optogalvanique	211
B) Détection après prélèvement	212
C) Conclusion	215
III) APPLICATIONS A L'ETUDE DE O₂ ET CH₃	216
A) Le radical méthyle	216
1) Notions préalables	216
2) Etudes spectroscopiques	220
a) Travaux de Danon et col.	220
b) Travaux de Diguseppe et col.	221
c) Travaux de Hudgens et col.	222
d) Synthèse	224
3) Applications à l'étude de CH ₃ en condition de flamme	224
B) L'oxygène moléculaire	226
1) Etudes spectroscopiques	226
2) Applications à l'étude de O ₂ en condition de flamme	231
IV) ETUDE PAR PHOTOIONISATION AU LC3	232
A) Le dispositif expérimental	232
1) Le système de prélèvement	232
2) Le système d'ionisation et d'acquisition	232
a) La source laser	232
b) Le banc optique	234
c) La chambre d'ionisation	234
d) Détection et traitement des données	235
e) Le dispositif d'atténuation en énergie	236
B) Résultats expérimentaux	237
1) L'oxygène moléculaire	238
a) Spectre d'excitation REMPI de O ₂	238
b) Etude en énergie	239
c) Profil expérimental	239
2) Le radical méthyle	241
a) Transition $4p\ ^2A_2''\ 0_0^0 \leftarrow\leftarrow X\ ^2A_2''$	241
a-1) Spectre d'excitation REMPI	241
a-2) Etude en énergie	242
a-3) Profils expérimentaux	243
b) Transition $3p\ ^2A_2''\ 0_0^0 \leftarrow\leftarrow X\ ^2A_2''$	244
b-1) Spectre d'excitation REMPI	244
b-2) Etude en énergie	245
b-3) Profils expérimentaux	246
3) Validation de la méthode expérimentale	248
V) CONCLUSION	251

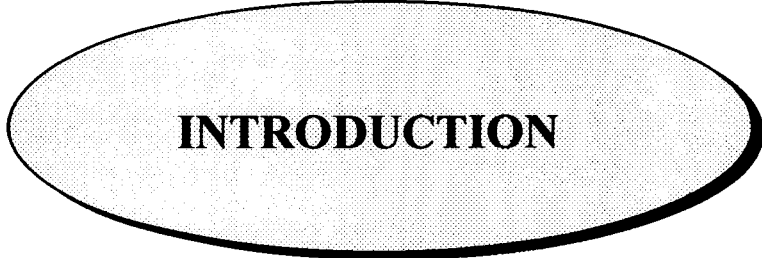
CONCLUSION GENERALE

255

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

261

ANNEXE I: Etude des potentiels d'ionisation des espèces détectées	271
ANNEXE II: Les conditions d'étude et la méthode adoptée pour l'analyse des espèces	279
ANNEXE III: Modification des paramètres cinétiques du modèle de base LCSR1	285
ANNEXE IV: Analyse des vitesses des réactions impliquées dans le mécanisme (HENN) de Hennessy et col.	319
ANNEXE V: Termes spectroscopiques d'une molécule diatomique en fonction de sa configuration électronique (applications à O ₂)	339
ANNEXE VI: Approximation de la densité moléculaire de O ₂ et CH ₃ à la source d'ions	343



INTRODUCTION

Les différentes normes antipollution sont au coeur des préoccupations des fabricants d'équipements thermiques alimentés au gaz naturel, compte tenu notamment des problèmes d'environnement rencontrés dans les zones à très forte densité de population. Des normes visant à limiter simultanément les émissions d'oxydes de carbone et d'azote sont apparues récemment en Europe. Cependant une limitation simultanée de ces émissions est contradictoire du strict point de vue de la chimie des réactions de combustion; en effet, une réduction de la formation des oxydes d'azote s'accompagne en général d'un accroissement du taux de formation d'oxyde de carbone. Malgré les avantages reconnus du gaz naturel sur les autres combustibles, sa combustion étant considérée comme « propre », le choix des techniques de réduction des oxydes, associé aux contraintes économiques, reste un enjeu important.

Les différentes techniques utilisées pour la réduction de ces émissions trouvent leur origine dans l'interprétation des mécanismes de formation et de destruction des polluants dans les flammes. On constate que, pour réduire les émissions d'oxydes polluants, il est nécessaire d'accéder à leurs mécanismes intimes de formation donc à la mesure des concentrations des espèces carbonées intermédiaires réactives telles que CH, CH₂, CH₃ et C₂H₅ ainsi qu'à celles des radicaux H, O et OH.

Notre travail est à l'origine d'un contrat de Recherche entre le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (LC3 - URA CNRS 876), le CNRS et la Direction de la Recherche de la Société Gaz de France. Il s'inscrit dans la continuité des travaux entrepris au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans (LCSR - UPR CNRS 4211) et la Société Gaz de France, qui ont permis d'établir un modèle cinétique rendant compte de l'oxydation d'un mélange synthétique d'hydrocarbures type gaz naturel, validé, entre autres, à partir d'expériences menées en réacteur parfaitement agité (Tan, 1994) entre 850 K et 1300 K, à 1 atm et 10 atm.

Notre étude est complémentaire puisqu'elle consiste à valider le modèle, dans des conditions de flamme, entre 500 K et 1700 K et à basse pression (0,053 atm) afin d'accéder à l'ensemble de la zone réactionnelle. Nous avons entrepris le développement de techniques expérimentales d'analyse de structure de flammes par Spectrométrie de Masse couplée à un Faisceau Moléculaire, l'ionisation des espèces prélevées étant produite par bombardement électronique (FM/SM) ou par rayonnement laser (FM/SM/REMPL). Ces techniques sont nouvelles au

laboratoire et ont été appliquées à l'analyse de flammes laminaires de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($0,7 \leq \Phi \leq 1,18$) et $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\Phi = 1$) stabilisées à 40 Torr. Les profils de température ont été établis par la technique du thermocouple recouvert. Enfin, la comparaison des résultats expérimentaux avec la simulation, à partir de deux modèles chimiques existant dans la littérature et postulés a priori, nous a permis d'identifier les chemins réactionnels principaux qui décrivent la combustion dans les flammes étudiées.

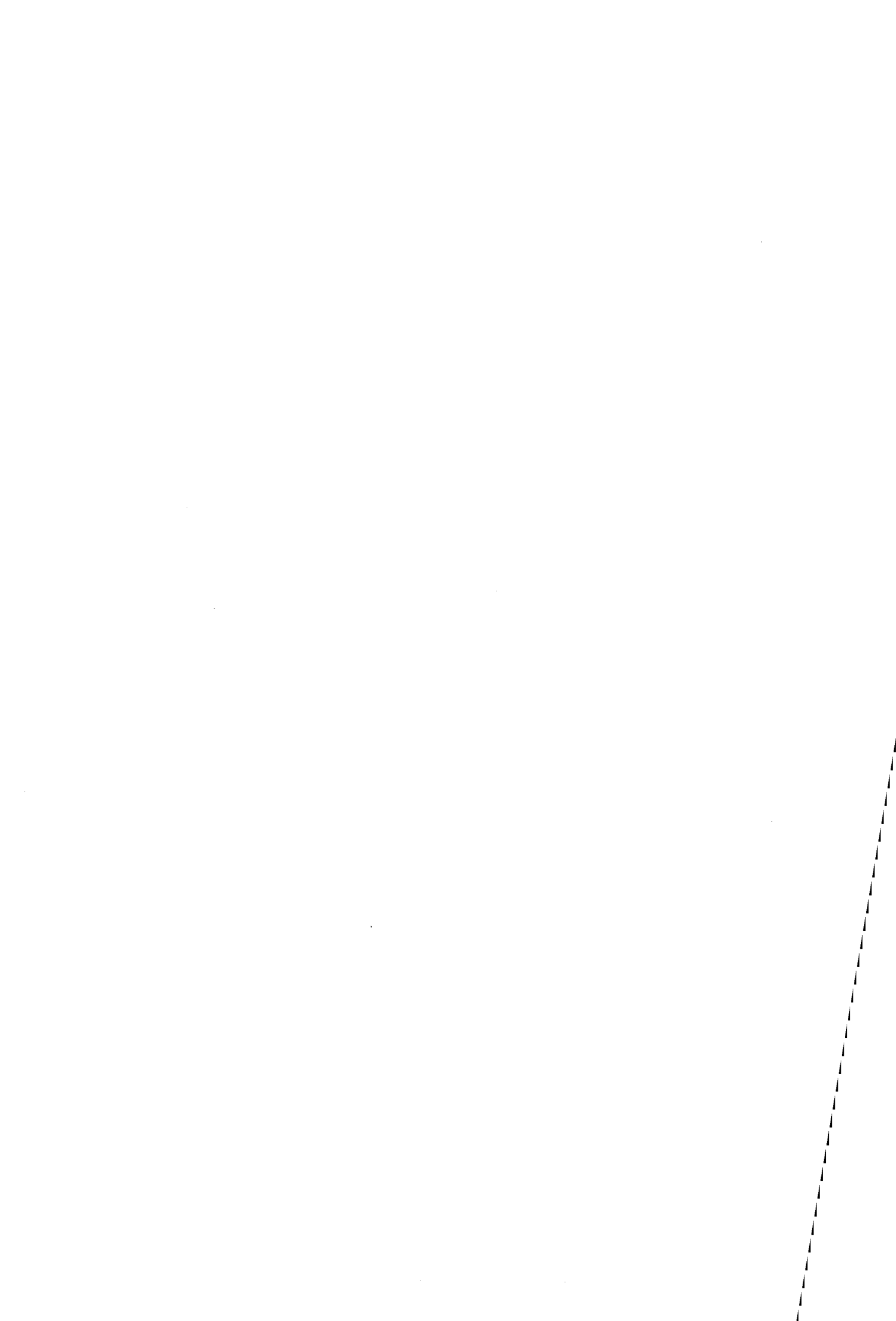
Le chapitre I décrit les différents types de flammes et leurs critères de définition. Différentes techniques expérimentales de détermination de la température et des concentrations des espèces présentes dans la flamme sont exposées. Ceci nous permet de mettre en évidence les avantages et les inconvénients liés à l'analyse expérimentale par la technique du thermocouple et par FM/SM.

Dans le chapitre II, nous décrivons le dispositif expérimental d'analyse de structure de flammes par FM/SM que nous avons utilisé. Nous nous limitons au cas où l'ionisation est produite par bombardement électronique. La méthode d'analyse associée à cette technique est ensuite exposée ainsi que la méthode de mesure de la température par thermocouple.

Dans le chapitre III, nous présentons les premiers résultats, obtenus au laboratoire, par FM/SM dans le cas de flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$. La modélisation des phénomènes observés, à partir de deux mécanismes chimiques, est ensuite comparée à l'expérience. Les voies réactionnelles principales empruntées au cours de la combustion des différentes flammes étudiées sont mises en évidence.

Le chapitre IV traite de l'analyse expérimentale par Spectrométrie de Masse couplée à un Faisceau Moléculaire lorsque l'ionisation des espèces prélevées est produite au moyen d'un rayonnement laser (FM/SM/REMPI). Le dispositif expérimental mis au point est présenté ainsi que les premiers résultats obtenus dans le cas des espèces O_2 et CH_3 .

CHAPITRE I
TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE DE
STRUCTURE DE FLAMMES



Le Groupement Français de Combustion donne la définition suivante de la combustion:

« La combustion est une réaction chimique globalement et généralement fortement exothermique, autonome, susceptible de s'accélérer brutalement et d'être accompagnée d'émission de rayonnement (...) L'accélération brutale caractéristique de la combustion vive, peut conduire à la formation d'une flamme (...). Dans le sens usuel, la combustion est la réaction entre un combustible et l'oxygène pur, l'oxygène dilué (air) ou une espèce chimique riche en oxygène. On appelle aussi combustions des réactions très exothermiques entre divers combustibles et des comburants partiellement oxygénés ou non oxygénés. »

Une flamme est donc une réaction de combustion qui se propage dans l'espace, généralement accompagnée d'émission lumineuse dans le visible (= front de flamme, onde de combustion ou encore zone de combustion) par désexcitation de certaines des espèces produites. Les propriétés de propagation spatiale de la flamme résultent d'un couplage étroit entre la réaction chimique, les processus de transferts de matière et d'énergie et les débits des réactifs. La formulation d'une théorie capable de caractériser une flamme nécessite donc des connaissances en dynamique des fluides et en cinétique chimique. Cette théorie fait essentiellement appel:

- à la loi de conservation de l'énergie et du flux massique,
- aux équations différentielles de cinétique chimique, conduction thermique et diffusion moléculaire.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents types de flammes et leurs critères de définition. Nous exposons très succinctement différentes techniques expérimentales de détermination de la température et des concentrations des espèces présentes dans la flamme ainsi que les principes généraux associés à la modélisation des flammes.

I) LES CRITERES DE DEFINITION D'UNE FLAMME

Une flamme peut être désignée selon trois critères:

- La nature et le nombre de réactifs,
- La méthode d'introduction des réactifs,
- Le type de l'écoulement des gaz le long de la zone réactionnelle.

1) La nature et le nombre de réactifs

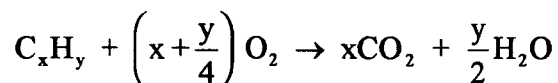
Les réactifs peuvent être solides, liquides ou gazeux. Pour une flamme de décomposition, un seul réactif est à l'origine de la réaction de combustion (par exemple O_3 ou N_2H_4). Plus fréquemment les flammes sont produites à partir de deux types de réactifs: le(s) comburant(s) (généralement l'oxygène) et le(s) carburant(s). Un troisième type de réactif, inerte (Argon ou Azote), est souvent additionné aux deux premiers pour abaisser la température de la flamme. Chaque réactif est caractérisé par sa fraction molaire, X , définie comme le rapport de sa densité molaire sur la densité molaire totale.

La composition du mélange est donnée sans ambiguïté par le facteur de richesse Φ et le facteur de dilution α .

Le facteur de richesse est égal au rapport de la somme des fractions molaires des combustibles sur celle des comburants, divisé par le même rapport dans les conditions stoechiométriques:

$$\Phi = \frac{\left(\frac{\sum X_{\text{combustible}}}{\sum X_{\text{comburant}}} \right)_{\text{mélange}}}{\left(\frac{\sum X_{\text{combustible}}}{\sum X_{\text{comburant}}} \right)_{\text{stoechiométrique}}}$$

La réaction globale de combustion d'un hydrocarbure C_xH_y avec l'oxygène s'écrit:



Dans ces conditions, nous pouvons alors écrire:

$$\Phi = \left(x + \frac{y}{4}\right) \cdot \left(\frac{X_{C_xH_y}}{X_{O_2}} \right)_{\text{mélange}}$$

Le facteur de dilution α est égal à $100 X_i$, où X_i désigne la fraction molaire du gaz inerte utilisé comme diluant.

2) La méthode d'introduction des réactifs

Dans le cas d'une flamme de prémélange, les réactifs sont préalablement mélangés avant l'introduction dans la zone réactionnelle. Dans le cas d'une flamme de diffusion, la rencontre du combustible avec le comburant est accomplie par un processus de diffusion de ces espèces au niveau même du siège de la réaction.

Les figures I-1 et I-2 montrent schématiquement la succession des événements qui se produisent respectivement dans le cas d'une flamme de prémélange et dans le cas d'une flamme de diffusion.

3) Le type de l'écoulement

Dans le cas d'une flamme laminaire, la zone réactionnelle dépend de la convection, de la réaction chimique et des processus de transferts moléculaires.

Dans le cas d'une flamme turbulente, des forces de cisaillement entre les filets gazeux engendrent des différences de vitesse locale de l'écoulement par rapport à la vitesse moyenne, ce qui entraîne la formation de tourbillons.

La transition entre ces deux types d'écoulement est observée pour une certaine valeur du nombre de Reynolds Re :

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot x}{\mu}$$

ρ = masse volumique du mélange gazeux ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

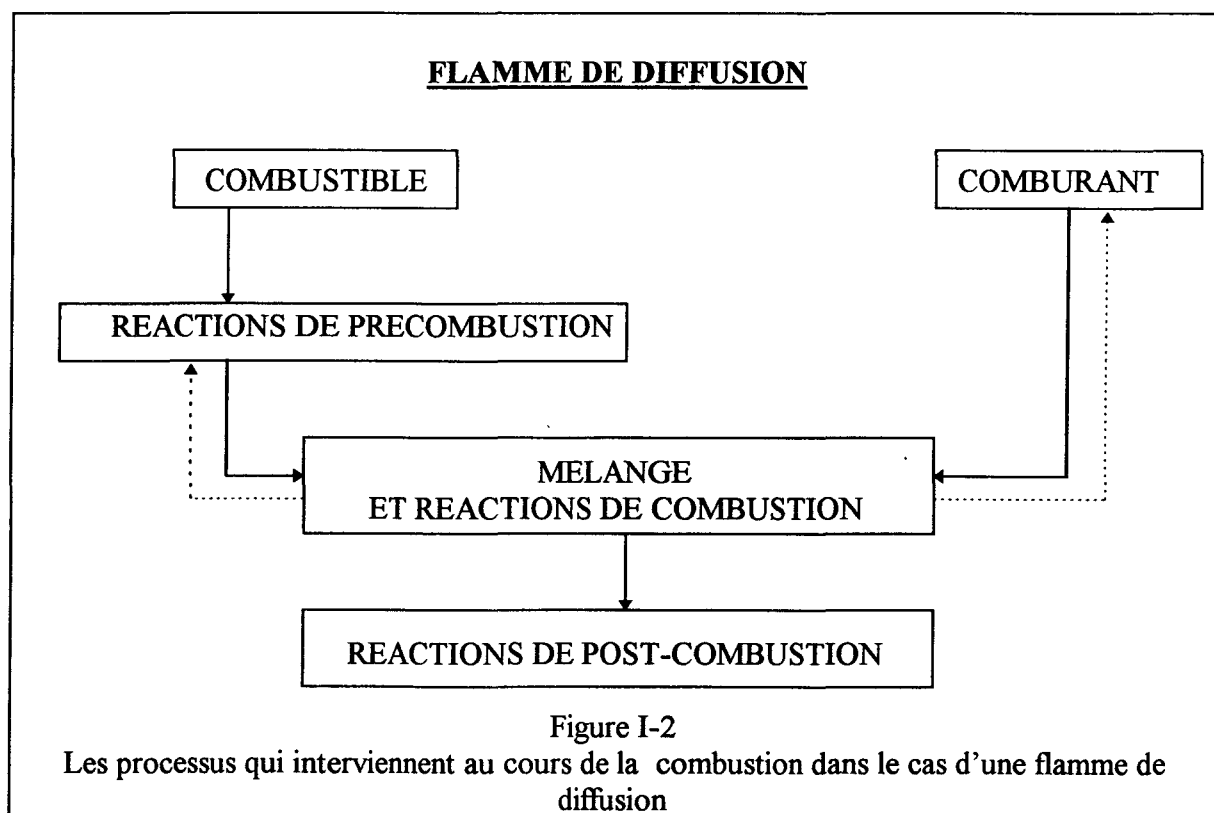
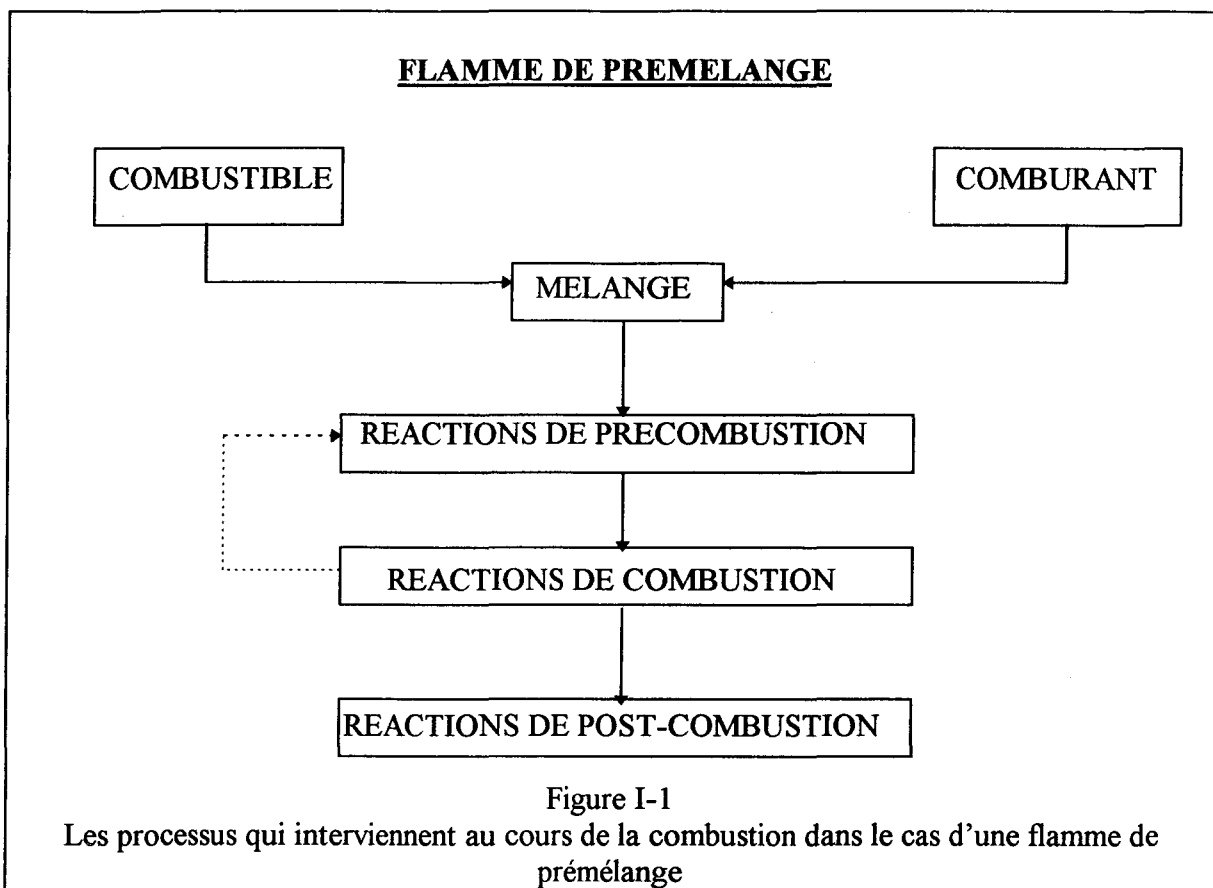
v = vitesse de l'écoulement des gaz ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

x = dimension critique du système (dans le cas d'un écoulement dans une conduite cylindrique, x est le diamètre du tube) (m)

μ = viscosité dynamique ($\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Dans le cas d'une flamme de prémélange (Figure I-1), le transport de l'énergie thermique et des espèces actives issues des réactions de combustion se produit à contre-courant de l'écoulement gazeux (représenté en pointillés sur la figure). Il se produit alors un certain nombre de réactions chimiques au sein du mélange: ce sont les réactions de précombustion.

Les gaz chauds qui quittent la zone de combustion suivant le sens de l'écoulement gazeux, contiennent également certaines espèces actives qui continuent à réagir entre elles: ce sont les



réactions de post-combustion. La zone de combustion influence fortement la nature des réactions chimiques qui prennent place au sein de la zone de précombustion. L'inverse est également vrai et par conséquent, il est impossible d'étudier chaque zone indépendamment l'une de l'autre.

II) APPROCHE EXPERIMENTALE DE L'ANALYSE CHIMIQUE D'UNE FLAMME: LES DIFFERENTES METHODES DE DETERMINATION DE LA TEMPERATURE ET DES CONCENTRATIONS DES ESPECES

L'objectif de ce paragraphe est de présenter, succinctement, différentes techniques expérimentales fréquemment mises en oeuvre dans l'étude chimique des flammes pour la détermination du profil de température et des profils de concentration des espèces présentes le long de la zone réactionnelle.

On distingue:

- les méthodes intrusives pour lesquelles une sonde matérielle de mesure est introduite au sein même de la flamme,
- des méthodes in-situ qui font appel au diagnostic optique et qui n'entraînent pas de perturbation de la flamme.

A) MESURE DE LA TEMPERATURE

Une flamme se caractérise par un gradient de température important au début de la zone réactionnelle, la température se stabilisant ensuite dans la région des gaz brûlés si les pertes de chaleur ne sont pas trop importantes (conditions proches de l'adiabaticité). La technique de mesure doit donc être capable de couvrir un domaine de température vaste et elle doit être suffisamment sensible pour reproduire les fortes variations observées.

1) Les méthodes intrusives

a) Utilisation d'un thermocouple

Principe:

La technique du thermocouple repose sur la mesure de la force électromotrice (f.e.m.) à la jonction entre deux métaux de conductivités électriques différentes (par exemple jonction Platine - Platine Rhodié). Le calibrage de la f.e.m. en fonction de la température permet d'accéder aux températures de flamme.

Avantages et inconvénients:

Il est possible de réaliser des thermocouples de faible dimension, si bien que les perturbations liées à leur introduction dans la flamme sont faibles. D'autre part, ceci permet également d'obtenir une bonne résolution spatiale. La grande précision sur la mesure de la f.e.m. et la relative facilité de mise en oeuvre rendent cette technique tout à fait attrayante.

Les principales sources d'erreurs concernent:

- l'écoulement gazeux qui est susceptible d'entraîner des vibrations du thermocouple, ce qui limite parfois l'utilisation de thermocouples de très faibles dimensions.
- les pertes de chaleur par radiation et conduction. Les pertes par conduction sont évitées en fabriquant un thermocouple plan que l'on dispose perpendiculairement à l'écoulement gazeux. En ce qui concerne les pertes par radiation, la mesure de température peut être corrigée par la méthode de compensation électrique (Wagner et col., 1960).
- les effets catalytiques à la surface du thermocouple qui s'accompagnent d'une augmentation locale de la température. Ces effets sont supprimés en recouvrant le thermocouple par un mélange d'oxydes réfractaires.

D'autre part, l'utilisation d'un thermocouple est limitée aux flammes dont la température maximale est inférieure à la température de fusion du thermocouple.

b) Le pyromètre à aspiration

Il s'agit d'une technique peu employée en laboratoire; les gaz sont aspirés à travers l'orifice d'une structure réfractaire renfermant un thermocouple (Goldman, 1987).

c) La sonde pneumatique

Principe:

Une sonde pneumatique est constituée de deux orifices d'extraction montés en série, à travers lesquels un gaz se propage à une vitesse sonique ou supersonique. Connaissant la température en aval du premier orifice ainsi que le rapport des pressions de part et d'autre des orifices, il est possible de déterminer la température en amont de la sonde pneumatique.

Avantages et inconvénients

L'intérêt principal de cette technique est que l'on peut accéder à la mesure de températures très élevées comme dans le cas de flammes peu ou pas diluées (Hennessy et col., 1986). Cependant, dans le cas de flammes où les espèces labiles sont présentes en grandes quantités, celles-ci peuvent se recombinaison dans l'espace situé entre les deux orifices, changeant ainsi le débit massique du gaz prélevé, ce qui introduit une erreur sur la mesure des températures.

2) Les méthodes de détection in - situ

a) Méthode d'inversion des raies de résonance

Principe

On observe habituellement l'inversion des raies de sodium. Lorsqu'on introduit du sodium dans une flamme, la température de la flamme est déduite de la température de brillance du sodium au point de renversement des raies (Bastin, 1989; Fristrom, 1965).

Avantages et inconvénients

Cette technique permet la mesure de températures très élevées. Par contre, elle est associée à une résolution spatiale insuffisante. En outre, elle ne peut être appliquée que pour des températures suffisamment élevées, supérieures à 1700 K (Bastin, 1989), ce qui rend impossible la détermination du profil de température sur l'ensemble de la zone réactionnelle. Enfin l'introduction du sodium dans la flamme est susceptible d'induire des perturbations.

b) Méthode d'émission - absorption

Principe

Par cette technique, la température peut être déterminée à partir des niveaux d'énergie vibrationnelle d'une espèce, ou plus fréquemment à partir de ses niveaux d'énergie rotationnelle. Dans ce cas, la température est déduite des intensités relatives d'une série de raies de rotation appartenant à la même branche d'une bande vibrationnelle. On montre que le logarithme du rapport de l'intensité par la probabilité de transition est une fonction linéaire de $1/kT$ (k = constante de Boltzman) dans le cas où l'équilibre est atteint. Le plus souvent, les mesures portent sur le radical OH car son spectre dans le proche U.V. est bien connu et facilement accessible (Revet et col., 1978). De plus, cette espèce est généralement en quantité appréciable dans les flammes.

Inconvénients

La résolution spatiale est faible. Il convient d'étudier des raies de faible intensité afin de réduire les phénomènes d'auto-absorption entre l'émission et la détection. Dans certains cas, les températures de rotation dans le front de flamme sont supérieures à la température de flamme car l'équilibre entre les degrés de liberté de translation et de rotation n'est pas établi.

c) La fluorescence induite par laser

Principe

La Fluorescence Induite par Laser (FIL) consiste à collecter l'émission spontanée issue d'un niveau électronique excité d'une molécule préalablement peuplé par absorption du rayonnement laser. L'excitation successive de différentes transitions permet d'accéder à la population de différents niveaux d'énergie rotationnelle de l'état fondamental. La température est alors déduite de la loi de Boltzmann.

Avantages et inconvénients

La F.I.L. présente une très bonne résolution spatiale. Généralement le signal de fluorescence est collecté à partir de OH. Peu ou totalement absent dans les gaz frais, il est donc impossible de mesurer la température par cette technique dans cette zone.

d) La diffusion Raman spontanée

Principe

L'effet Raman résulte de la diffusion inélastique d'un photon d'énergie initiale $h\nu_L$ lors de sa « collision » avec une molécule. Cette diffusion se traduit par l'émission d'un photon de fréquence plus grande (Anti Stokes) ou moins grande (Stokes) que la fréquence excitatrice ν_L . La différence d'énergie entre le photon incident et le photon émis (Stokes ou Anti Stokes) est caractéristique de la molécule (Barj, 1980; Buntinx, 1983). La température peut être déduite du rapport des intensités Stokes et Anti Stokes.

Avantages et inconvénients

Comme pour la F.I.L., la Diffusion Raman Spontanée (D.R.S.) présente une bonne résolution spatiale. Le signal délivré est malheureusement peu intense, ce qui n'est pas un problème insurmontable, dans la mesure où la détermination de la température peut se faire à partir d'espèces présentes en forte quantité telle que l'azote par exemple (dans le cas d'une combustion en présence d'air). Il convient également de s'affranchir des problèmes de « fond lumineux » dont l'origine majeure est l'émission propre de la flamme.

B) MESURE DES CONCENTRATIONS

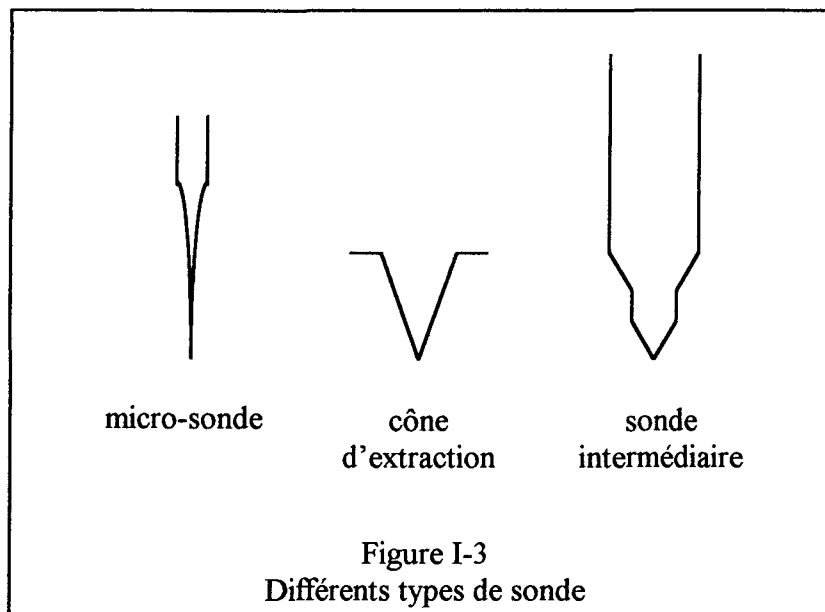
1) Les méthodes intrusives

a) Les perturbations liées aux différents types de sonde

Les perturbations liées à l'intrusion de la sonde sont essentiellement:

- des perturbations des propriétés hydrodynamiques de la flamme qui peuvent donner naissance à un phénomène d'attachement de la flamme aux parois de la sonde
- des perturbations thermiques par refroidissement dû à la sonde (création d'un puits de chaleur)
- des perturbations dans la composition chimique du gaz prélevé
- des perturbations dans la diffusion des espèces réactives depuis les gaz brûlés vers les gaz frais.

Ces effets sont plus ou moins prononcés selon le type de sonde utilisé. Il existe principalement trois types de sondes d'extraction: les micro-sondes, les sondes et les cônes (Figure I-3).



Une micro-sonde est un tube, généralement en quartz, effilé à l'extrémité dont l'angle au sommet est faible au contraire du cône d'extraction qui présente un angle au sommet compris entre 40 et 60°. Une sonde présente une géométrie intermédiaire entre la micro-sonde et le cône (nous l'appellerons « sonde intermédiaire »).

Dans le cas de la micro-sonde, les perturbations hydrodynamiques et thermiques sont faibles. Par contre il se produit des réactions de recombinaison des atomes et des radicaux dans la sonde, ce qui modifie la composition des espèces labiles bien sûr, mais aussi de certaines espèces stables lors du prélèvement. Par exemple O_2 et H_2 peuvent être surestimés à cause des réactions de recombinaison du type $O+O$ et $H+H$. Par contre, les réactions entre espèces moléculaires et radicaux sont négligeables lors du prélèvement car ces réactions présentent des énergies d'activation élevées (5 à 10 kcal/mol).

Ce type de sonde est généralement associé à une détection par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) (Corre, 1991) ou Spectrométrie de Masse (Miller et col., 1990).

Les cônes d'extraction entraînent des perturbations hydrodynamiques et thermiques plus importantes. Cependant l'angle au sommet autorise la formation d'une détente isentropique grâce à un pompage différentiel puissant, qui bloque les réactions au moment du prélèvement, y compris les réactions entre espèces labiles (phénomène de « gel » par faisceau moléculaire).

Par conséquent, le prélèvement ne modifie pas directement la composition chimique du gaz prélevé. La détection est ensuite réalisée par Spectrométrie de Masse (FM/SM) (Biordi et col., 1974).

La sonde intermédiaire est un compromis entre la micro-sonde et le cône d'extraction. Les perturbations hydrodynamiques et thermiques sont plus faibles que dans le cas du cône, et plus importantes que dans le cas de la micro-sonde. Comme pour la micro-sonde, la composition chimique du gaz prélevé est susceptible d'être modifiée si le temps de vol des espèces entre le point de prélèvement et la détection est long et/ou si la pression en aval de la sonde est trop élevée (destruction des espèces réactives par réactions de recombinaison et/ou de rupture à la paroi). Ces effets sont néanmoins moins prononcés que dans le cas du prélèvement par micro-sonde. Ce type de sonde peut notamment être associé à une analyse par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et Chromatographie en Phase Gazeuse (Pauwels, 1990).

b) Les techniques de mesure des concentrations des espèces

α) La Chromatographie en Phase Gazeuse

Cette technique est utilisée uniquement pour la détection des espèces stables, généralement prélevées par une micro-sonde. Dans ces conditions, l'étude de l'ensemble des processus chimiques propres à la flamme peut s'avérer délicate. D'autre part, le prélèvement est souvent accompagné d'une étape de compression de l'échantillon avant l'introduction dans le système chromatographique, ce qui perturbe également la composition du gaz prélevé. La quantification des espèces stables est obtenue en comparant l'aire sous le pic d'élution à celles d'échantillons de concentration connue (Pauwels, 1990; Corre, 1991; Surdyk, 1994).

β) La Spectrométrie de Masse

Cette technique de détection peut être accompagnée d'une séparation préalable des espèces prélevées par chromatographie en phase gazeuse (GC/MS) (Surdyk, 1994). Dans ce cas, elle est surtout employée afin d'identifier les produits formés au cours de la combustion, à partir de spectres de masse référencés dans une bibliothèque de spectres.

Une autre utilisation possible de la Spectrométrie de Masse consiste à coupler la détection à un prélèvement par Faisceau Moléculaire (FM/SM). C'est cette technique qui a été utilisée pour notre étude. Elle fera l'objet d'une description détaillée dans le Chapitre II.

γ) La Résonance Paramagnétique Electronique

Il s'agit d'une technique spectroscopique qui permet l'étude des espèces qui possèdent un ou plusieurs électrons non appariés.

Son principe consiste à observer l'absorption de Résonance Paramagnétique Electronique entre deux niveaux d'énergie dégénérés de l'espèce étudiée (effet Zeeman). Les mesures quantitatives sont obtenues en comparant les aires sous les courbes d'absorption à celles d'échantillons de référence de concentration connue (par exemple l'oxygène moléculaire est l'espèce de référence dans le cas des atomes H et O en phase gazeuse).

Cette technique peut être utilisée pour la détection des espèces paramagnétiques en phase gazeuse (par exemple O₂, H, O, OH, Cl, SH, SO, NO) (Pauwels, 1990; Surdyk, 1994) ou solide par congélation sur un doigt froid (HO₂, RO₂) (Carlier et col., 1984; Corre, 1991). Dans ce dernier cas, la limite de détection est très bonne mais la sélectivité est limitée du fait de la superposition possible des spectres.

Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet, théoriquement, la mesure quantitative directe des concentrations en atomes et radicaux.

Cependant, lorsqu'elle est utilisée en phase gazeuse, la limite de détection impose de travailler à pression relativement élevée dans la sonde d'extraction ($\approx 3 \cdot 10^{-2}$ Torr, généralement sonde de type intermédiaire). Dans ces conditions, un certain nombre de réactions de recombinaison et/ou de rupture à la paroi, sont susceptibles de se produire durant le temps de vol des espèces labiles, nécessaire pour parcourir la distance entre le point de prélèvement et le centre de la cavité résonante où a lieu la détection. Afin d'en tenir compte, une méthode d'extrapolation à pression nulle peut être employée (Pauwels, 1990). Notons enfin que cette technique ne peut s'appliquer qu'à l'étude des espèces paramagnétiques simples telles que les atomes et les espèces radicalaires diatomiques, qui ne suffisent pas à elles seules, à décrire complètement un système en combustion.

2) Les méthodes de mesure in - situ (méthodes optiques)

Les techniques d'émission et d'absorption sont les techniques optiques les plus anciennes pour la détermination des concentrations en espèces stables et instables. Ces techniques sont associées à une faible résolution spatiale (Walravens, 1993). Généralement, l'intensité d'une raie ou d'une bande du spectre d'émission n'est pas une fonction linéaire de la concentration, du fait des phénomènes d'auto-absorption. De plus, le calcul de la population de

l'état fondamental à partir de l'état excité par la loi de Boltzman n'a de sens que si l'équilibre thermique est atteint.

Au contraire, la diffusion Raman et la F.I.L. permettent d'obtenir une très bonne résolution spatiale.

Dans le cas de la Diffusion Raman Spontanée (DRS), le signal est proportionnel à la concentration et la mesure simultanée de plusieurs espèces est possible. Malheureusement, la D.R.S. présente une limite de détection élevée: seules les espèces dont la fraction molaire est supérieure ou égale à 10^{-2} sont susceptibles d'être étudiées.

La F.I.L. à un ou deux photons présente une limite de détection de l'ordre du ppm ce qui la rend applicable à la détection de certains atomes et radicaux (H, O, OH, CH...). Cependant la mesure de la concentration est confronté au problème du quenching (= désactivation par relaxation collisionnelle des espèces sondées).

3) Couplage de différentes techniques expérimentales

Le tableau I-1 regroupe les différentes techniques de détermination des concentrations présentées, ainsi que les caractéristiques qui leur sont associées. Aucune de ces techniques n'est idéale, c'est-à-dire universelle, sensible, non perturbatrice et permettant la mesure quantitative directe. Par conséquent, il est souvent nécessaire de coupler entre elles différentes techniques complémentaires.

Ainsi une détection par CPG peut être avantageusement associée à une détection par RPE. Dans ce cas, la mesure des espèces stables et des espèces labiles paramagnétiques est possible (Pauwels, 1990; Corre, 1991; Surdyk, 1994).

De la même façon, la détection par CPG des espèces stables peut être associée à une détection par FIL à un ou deux photons des espèces radicalaires telles que H, O, OH et CH (Gasnot, 1995).

Une détection par Spectrométrie de Masse peut aussi être couplée à une détection par RPE pour la mesure quantitative absolue de H, O et OH (Taniguchi et col., 1987).

Enfin la technique FM/SM peut être associée à une analyse par CPG dans le cas des

Techniques expérimentales	Principales caractéristiques
CPG*	concentration des espèces stables uniquement méthode perturbatrice mesure simultanée de toutes les espèces prélevées calibrage direct
FM/SM*	concentration des espèces stables et réactives méthode perturbatrice calibrage indirect des espèces réactives
RPE*	concentration des espèces paramagnétiques uniquement méthode perturbatrice calibrage direct
Emission / Absorption	concentration de certaines espèces stables et réactives méthode non perturbatrice calibrage délicat résolution spatiale insuffisante
DRS	concentration des espèces stables méthode non perturbatrice mesure simultanée des concentrations peu sensible bonne résolution spatiale
FIL	concentration des espèces qui fluorescent (certaines espèces réactives) méthode non perturbatrice sensible calibrage délicat bonne résolution spatiale

Tableau I-1

Caractéristiques des différentes techniques expérimentales de détermination des concentrations des espèces chimiques dans une flamme (l'indice * indique que la résolution spatiale est fonction de la sonde de prélèvement)

espèces présentes en très faible quantité (par exemple les hydrocarbures à trois atomes de carbone dans une flamme basse pression méthane-air) ou pour des espèces de masse voisine qu'il est parfois difficile d'étudier séparément par Spectrométrie de Masse. Ainsi Walravens (1993) a tenté d'associer la technique FM/SM à une technique CPG. Malheureusement, ses essais se sont révélés infructueux car, selon Walravens (1993), l'échantillon prélevé n'est pas comprimé avant son introduction dans le chromatographe, ou alors il aurait fallu travailler avec

un chromatographe fonctionnant à pression subatmosphérique. Ce type de couplage est en cours de développement au laboratoire.

III) MODELISATION DES FLAMMES

Une flamme est le siège d'un grand nombre de réactions chimiques qui se produisent la plupart du temps simultanément et qui mettent en jeu de nombreuses espèces chimiques. En plus de ces réactions gouvernées par la cinétique, viennent s'ajouter des phénomènes de transfert de matière et d'énergie. Les variables macroscopiques fondamentales capables de caractériser une flamme, sont:

- la température (T),
- les fractions molaires (X_i) des espèces présentes le long de la zone réactionnelle,
- les vitesses de diffusion (V_i) ou la fraction de flux massique (G_i) de ces mêmes espèces.

Ces variables interviennent dans les équations fondamentales de la théorie des flammes unidimensionnelles qui sont à la base de la modélisation. (Hirschfelder, 1953 et 1954).

Dès lors, le rôle de la modélisation est d'aider à la compréhension des phénomènes mis en jeu. La méthode consiste à élaborer un mécanisme chimique capable de reproduire, par le calcul, les propriétés chimiques d'une flamme. La validité du mécanisme est acquise lorsque la confrontation avec l'expérience est satisfaisante. Il devient alors possible d'identifier les principales réactions qui gouvernent la chimie de la flamme.

Cet aspect de l'étude des flammes sera développé en détail dans le chapitre III.

IV) CONCLUSION

Nous avons présenté succinctement différentes techniques expérimentales d'analyse de structure de flamme. Parmi celles-ci, la CPG, la RPE et la FIL sont utilisées depuis quelques années au laboratoire. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé la technique de Spectrométrie de Masse couplée à un prélèvement par Faisceau Moléculaire (FM/SM) et mis au point une méthode d'étude des flammes laminaires de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$. Nous présentons les premiers résultats obtenus au laboratoire en utilisant cette technique. L'ionisation des espèces présentes dans le faisceau moléculaire est produite, soit par impact électronique (Chapitre II et III), soit par bombardement photonique (Chapitre IV).

CHAPITRE II
DISPOSITIF ET METHODE EXPERIMENTALE
IONISATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE



Nous présentons le dispositif expérimental d'analyse de structure de flammes par FM/SM, qui a été développé au cours de cette étude. Nous nous limiterons dans ce chapitre, au cas où l'ionisation est produite par bombardement électronique. La méthode d'analyse associée à cette technique est présentée dans une deuxième partie, et fait l'objet d'une description détaillée. En fin de chapitre, la méthode de mesure de la température par thermocouple est également exposée.

I) ETUDES PRELIMINAIRES

Biordi et col. (1974) ont été parmi les premiers à utiliser un dispositif expérimental d'analyse de structure de flammes par Spectrométrie de Masse couplée à un prélèvement par Faisceau Moléculaire. Nous présentons ici différents dispositifs qui ont inspiré la conception de notre système. Il s'agit des dispositifs expérimentaux développés à Rouen (CORIA), Orléans (Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs), au Massachusetts Institute of Technologies (M.I.T) et à Louvain la Neuve (Laboratoire de Physico-Chimie de la Combustion). Ils ont, entre autres, été utilisés par:

- Puechberty (1980) pour l'étude de la formation des oxydes d'azote dans une flamme basse pression méthane - oxygène - ammoniac, au CORIA à Rouen,
- Bastin (1989) pour l'étude du mécanisme de formation des précurseurs de suies dans des flammes $C_2H_2/O_2/Ar$, au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans,
- Bittner (1981) pour l'étude de flammes riches benzène - oxygène diluées dans l'Argon, à l'Institut de Technologies du Massachusetts,
- Walravens (1993) pour l'étude de la combustion du n-butane et de l'isobutane en condition de flammes, au Laboratoire de Physico-Chimie de la Combustion de l'Université Catholique de Louvain.

Selon le principe d'analyse par Spectrométrie de Masse couplée à un Faisceau Moléculaire, les espèces sont d'abord prélevées par un cône d'extraction en quartz. La grande différence de pression de part et d'autre du cône entraîne la formation du faisceau moléculaire dont on prélève la partie centrale au moyen d'un second cône appelé écorceur. Le faisceau se propage alors dans une deuxième chambre d'extraction (ou chambre de modulation) puis il pénètre dans l'enceinte d'analyse à travers un orifice appelé collimateur. Le tableau II-1 regroupe les

	dimensions caractéristiques	Surface d'extraction (mm ²)	distance par rapport à l'extrémité du cône en quartz (mm)
CORIA Rouen			
cône de prélèvement	angle au sommet = 40° diamètre d'extraction = 100 µm hauteur = 24 mm	7,8 10 ⁻³	0
écorceur	angle au sommet = 31° diamètre d'extraction = 1 mm	7,8 10 ⁻¹	
collimateur			
détection (source d'ions)			
L.C.S.R Orléans			
cône de prélèvement	angle au sommet = 60° diamètre d'extraction = 130 µm hauteur = 25 mm	1,3 10 ⁻²	0
écorceur	angle au sommet = 45° diamètre d'extraction = 800 µm	5 10 ⁻¹	20
collimateur	cylindre de longueur 12 mm diamètre d'extraction = 3mm	7	220
détection (source d'ions)			
Institut de Technologies du Massachusetts			
cône de prélèvement	angle au sommet = 40° angle à la base = 90° diamètre d'extraction = 700 µm diamètre à la base = 100 mm hauteur = 60 mm	3,8 10 ⁻¹	0
écorceur	angle au sommet = 60° diamètre d'extraction = 900 µm	6,3 10 ⁻¹	18
collimateur	diamètre d'extraction = 3 mm	7	360
détection (source d'ions)			410
Laboratoire de Physico-Chimie de la Combustion, Louvain la Neuve			
cône de prélèvement	angle au sommet = 45° angle à la base = 60° diamètre d'extraction = 100 µm diamètre à la base = 55 mm hauteur = 30 mm	7,8 10 ⁻³	0
écorceur	angle au sommet = 30° diamètre d'extraction = 300 µm	7 10 ⁻²	
collimateur	cylindre d'ouverture rectangulaire (5 x 0,5 mm ²)	2,5	
détection (source d'ions)			

Tableau II-1
Caractéristiques des différents systèmes de prélèvement

caractéristiques du cône d'extraction, de l'écorceur et du collimateur selon les auteurs cités. La géométrie des différents orifices repose sur des considérations qui seront développées ultérieurement. Nous pouvons néanmoins signaler que l'extrémité de l'écorceur est généralement placée à 20 mm environ de l'extrémité du cône en quartz. Il importe également que la distance entre le point de prélèvement et le point de détection par le spectromètre, soit la plus faible possible afin d'obtenir une bonne qualité d'échantillonnage. Le collimateur se présente généralement sous la forme d'un cylindre sauf dans le cas du MIT où il est constitué d'une simple plaque percée en son centre. Des études de sensibilité ont été entreprises à Louvain la Neuve sur le radical hydroxyle, en utilisant différentes formes de collimateurs (Walravens, 1993): il semblerait qu'un collimateur d'ouverture rectangulaire améliorerait l'intensité du signal relatif à OH, d'un facteur 4 environ, comparée à l'intensité du signal obtenue avec une ouverture circulaire. Ces performances sont néanmoins liées à la géométrie de la source d'ionisation du spectromètre.

Le tableau II-2 regroupe les caractéristiques des systèmes de pompage et de mesure du vide des différents dispositifs. C'est généralement pour la première enceinte de prélèvement que la capacité de pompage est la plus importante (jusqu'à 2400 l/s dans le cas du M.I.T). En effet, la qualité du vide obtenu à ce niveau exerce une forte influence sur la qualité du faisceau moléculaire et par conséquent sur celle de l'échantillonnage.

Dans les enceintes de prélèvement et dans l'enceinte d'analyse, le vide est obtenu le plus souvent grâce à des pompes secondaires à diffusion d'huile. Dans ce cas, les molécules du gaz en provenance du système sous vide, sont retenues par un flux de vapeur d'huile (fluide moteur), puis sont ramenées au refoulement de la pompe avant d'être éliminées par la pompe primaire d'amorçage. Un piège à azote liquide monté sur l'admission de la pompe secondaire permet de plus d'améliorer la capacité de pompage (CORIA, M.I.T). Cette technologie est limitée par les effets de rétrodiffusion du fluide moteur, ce qui peut avoir pour conséquence la contamination en hydrocarbures du système sous vide.

Une alternative possible est l'utilisation de pompes secondaires turbomoléculaires (Louvain la Neuve). Le principe de ces pompes est purement mécanique: elles se composent d'une turbine multi-étagée à l'intérieur de laquelle des ailettes tournent à haute fréquence de façon à comprimer le gaz prélevé.

		débit de pompage	technologie de pompage	pression (Torr)	système de mesure de la pression
CORIA Rouen					
enceinte de combustion		66 m ³ /h	pompe rotative à palettes	25	manomètre à capsule
1 ^{er} étage	vide primaire	14,6 m ³ /h	pompe rotative		jauge thermocouple
	vide secondaire	135 l/s	pompe à diffusion d'huile	8 10 ⁻⁴	jauge de Penning
2 ^{ème} étage	vide primaire	commun au 1 ^{er} étage			
	vide secondaire	135 l/s	pompe à diffusion d'huile	5 10 ⁻⁶	jauge à ionisation Bayard-Alpert
enceinte d'analyse	vide primaire	2 m ³ /h	pompe rotative bi-étagée		jauge thermocouple
	vide secondaire	150 l/s + N ₂ liq.	pompe à diffusion d'huile	10 ⁻⁷	jauge à ionisation Bayard-Alpert
L.C.S.R Orléans					
enceinte de combustion				20	
1 ^{er} étage	vide primaire		pompe rotative à palettes		
	vide secondaire	1500 l/s	pompe à diffusion d'huile	10 ⁻⁴	
2 ^{ème} étage	vide primaire		pompe rotative à palettes		
	vide secondaire	750 l/s	pompe à diffusion d'huile	5 10 ⁻⁷	
enceinte d'analyse	vide primaire		pompe rotative à palettes		
	vide secondaire	250 l/s + N ₂ liq.	pompe à diffusion d'huile	2 10 ⁻⁸	
Institut de Technologie du Massachusetts					
enceinte de combustion		100 m ³ /h		20	jauge capacitive
1 ^{er} étage	vide primaire	30 m ³ /h	pompe rotative à palettes		
	vide secondaire	2400 l/s	pompe à diffusion d'huile	10 ⁻⁴	jauge à ionisation à cathode chaude
2 ^{ème} étage	vide primaire	30 m ³ /h	pompe rotative à palettes		
	vide secondaire	2400 l/s	pompe à diffusion d'huile	10 ⁻⁶	jauge à ionisation à cathode chaude
enceinte d'analyse	vide primaire	10 m ³ /h	pompe rotative à palettes		
	vide secondaire	750 l/s + N ₂ liq.	pompe à diffusion d'huile	10 ⁻⁷	jauge à ionisation à cathode chaude
Laboratoire de physico-chimie de la combustion, Louvain					
enceinte de combustion		60 m ³ /h		31	manomètre à capsule
1 ^{er} étage	vide primaire	16 m ³ /h	pompe rotative à palettes bi-étagée		jauge de Pirani
	vide secondaire	280 l/s	pompe à diffusion d'huile	7,7 10 ⁻⁴	jauge de Penning à cathode froide
2 ^{ème} étage	vide primaire	commun au 1 ^{er} étage			
	vide secondaire	280 l/s	pompe à diffusion d'huile	7,7 10 ⁻⁷	jauge à ionisation à cathode chaude
enceinte d'analyse	vide primaire	16 m ³ /h	pompe rotative à palettes bi-étagée		jauge de Pirani
	vide secondaire	300 l/s	pompe turbomoléculaire double flux	7,7 10 ⁻⁸	jauge à ionisation à cathode chaude

Tableau II-2
Les systèmes de pompage et de mesure du vide des différents dispositifs

Le vide dans l'enceinte d'analyse peut aussi être amélioré en disposant, autour de la source d'ions du spectromètre, une enveloppe remplie d'azote liquide qui piège les composés polaires du gaz résiduel (LCSR, MIT).

Le choix des jauges de Pirani est bien adapté pour la mesure du vide intermédiaire ($> 7,5 \cdot 10^{-4}$ Torr). Dans ce cas, la mesure de la pression est ramenée à celle de la conductibilité thermique d'un filament chauffé dans le gaz environnant.

Pour le vide poussé ($10^{-4} - 10^{-8}$ Torr) et l'ultra vide ($< 10^{-8}$ Torr), deux types de technologies de mesure de la pression sont généralement utilisés (tableau II-2):

- Dans le cas d'une jauge à ionisation à cathode chaude, les électrons émis par un filament ionisent les molécules du gaz environnant. Le courant ionique est alors considéré comme unité de mesure de la pression. La rupture possible du filament rend cette technologie relativement fragile.

- Dans le cas d'une jauge de Penning à cathode froide, l'application d'une haute tension provoque une décharge électrique autonome dans la chambre de mesure. La trajectoire des électrons entre l'anode et la cathode est spiralée car on applique un champ magnétique qui traverse l'enceinte de mesure. Le courant de décharge est considéré comme unité de mesure de la pression. Son fonctionnement est plus fiable que pour une jauge à cathode chaude car il n'y a pas de filament donc pas de rupture possible.

Ces diverses techniques ne donnent cependant qu'une mesure approchée de la pression réelle. La mesure de la pression dépend notamment du calibrage de la jauge réalisé en usine, et du nombre d'heures de service (encrassement du filament de la jauge à ionisation par exemple).

II) LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure II-1. Il comporte principalement:

- l'enceinte de combustion (1),
- le brûleur à flamme plate (2),
- les enceintes de prélèvement (3) et (4),
- l'enceinte d'analyse (5).

La flamme est produite dans l'enceinte de combustion (1) au moyen d'un brûleur à flamme plate (2), mobile en translation selon un axe vertical.

Le système d'extraction est composé d'un cône en quartz (7), d'un cône en inox appelé écorceur (8) et du collimateur (9) qui marque la transition entre la deuxième enceinte de prélèvement (4) et l'enceinte d'analyse (5).

Le système d'analyse comporte une source d'ions à faisceaux croisés, un filtre de masse quadripolaire (6) et un multiplicateur d'électrons secondaires (10). Une détection en phase « Lock-In » (11) est utilisée de façon à discriminer le bruit du signal propre de la flamme.

A) L'ENCEINTE DE COMBUSTION

1) Le banc d'alimentation du brûleur

Le diluant et le comburant sont respectivement l'argon et l'oxygène. Les deux combustibles étudiés sont le méthane et l'éthane.

Sur chacune des lignes d'alimentation, un filtre et une vanne Tout Ou Rien (TOR) sont placés directement à la sortie des bouteilles de gaz. Les débits de gaz sont contrôlés par des régulateurs de débit massique de type Tylan FC 260. Malgré le calibrage réalisé en usine, chaque débitmètre est réétalonné en laboratoire, selon le type de gaz utilisé et selon la gamme de débit, au moyen d'un compteur à gaz ou d'un débitmètre à bulle. Selon le constructeur, la précision sur les débits est de l'ordre de 1%.

Deux vannes TOR sont disposées avant l'enceinte de combustion afin de permettre une remise à l'air du système. Un clapet de sécurité anti-retour, intercalé entre l'enceinte de combustion et les régulateurs de débits massiques, permet de protéger le système d'alimentation et de se prémunir d'un retour de flamme éventuel.

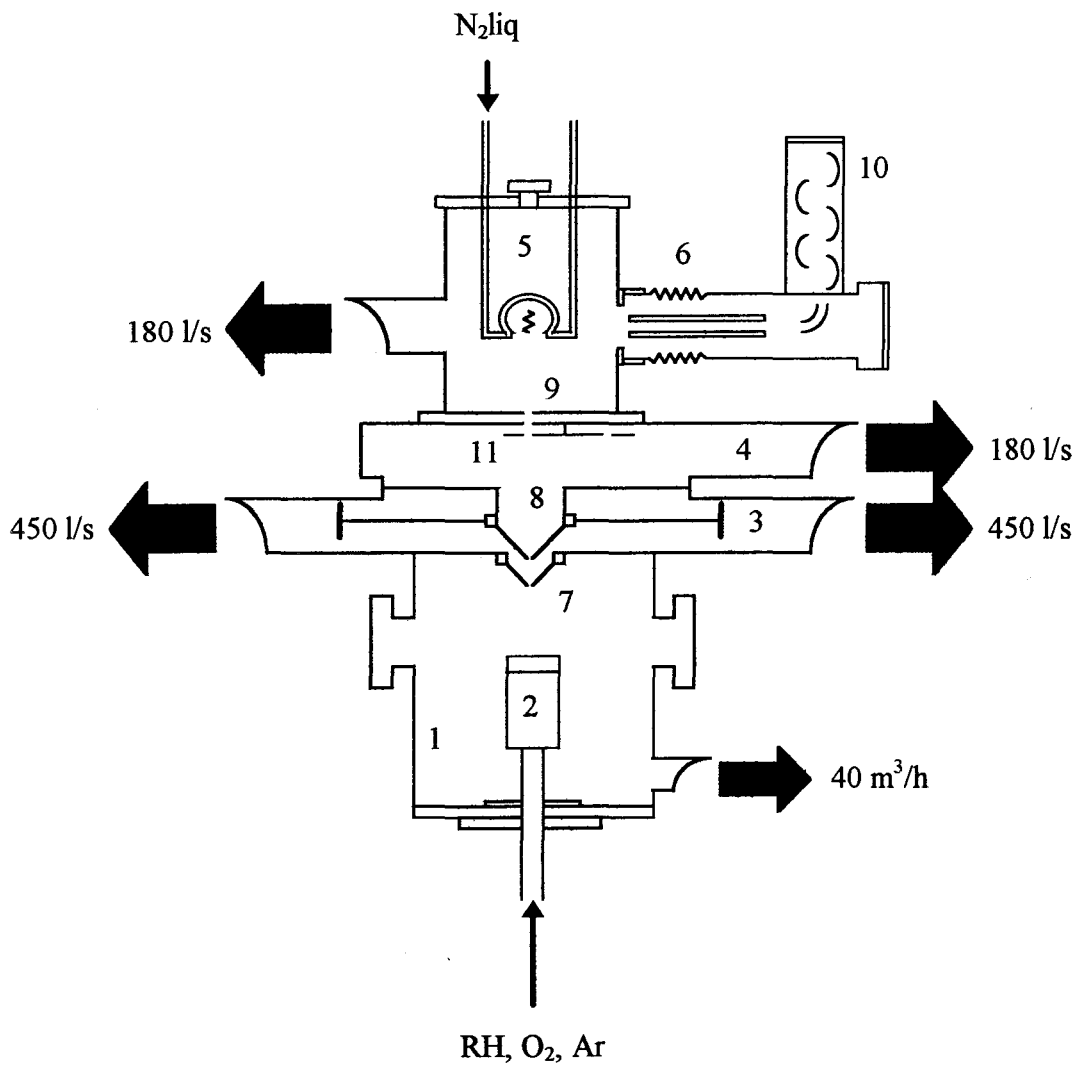


Figure II-1
Le dispositif expérimental

2) L'enceinte de combustion

Il s'agit d'une double enceinte étanche dans laquelle se trouvent le brûleur, l'allumeur de flamme et deux thermocouples (Figure II-2).

Elle est équipée de quatre hublots. Deux hublots en verre ($\Phi \sim 100$ mm) permettent l'observation de la flamme. Deux autres hublots en quartz (suprasil UV grade, $\Phi \sim 40$ mm) permettent l'analyse optique (Fluorescence Induite par Laser par exemple).

Il y règne une pression de 40 Torr obtenue grâce à une pompe à palettes monoétagée Leybold SV 40 de débit nominal 40 m³/h. Une vanne de réglage est intercalée entre la pompe et l'enceinte afin d'imposer puis de maintenir la pression constante dans l'enceinte.

Une plaque percée est placée perpendiculairement à la double enceinte, de façon à homogénéiser le pompage: elle est munie de 16 trous de 30 mm de diamètre, disposés régulièrement à la périphérie entre les deux enceintes concentriques (pompage annulaire). En son centre, un trou circulaire permet le passage du brûleur. La conception de l'enceinte de combustion est inspirée de celle qui est utilisée au CORIA, à Rouen (Puechberty, 1980).

Les parois de l'enceinte ont subi un traitement par micro-billage afin de limiter la phase de désorption.

La pression est contrôlée au moyen d'un manomètre à lame acier 0-250 Torr (précision 2 Torr), et mesurée précisément grâce à une jauge de pression capacitive 0-1000 Torr (Tylan CDH-31-S12). Afin d'apprécier l'influence de la pression sur les profils des espèces, nous avons étudié l'évolution du signal à 14 unités de masse atomique (u.m.a) dans une flamme, en fonction de la pression mesurée par le manomètre à lame, dans la gamme 30 Torr -60 Torr (Figure II-3). Nous constatons qu'aux environs de 40 Torr, une différence de ± 1 Torr entraîne le déplacement du maximum d'intensité de 200 μm . Dans ces conditions, nous contrôlons régulièrement le « point zéro » de la jauge capacitive, afin que les profils des espèces étudiées ne soient pas décalés d'une série de mesures à l'autre. Le contrôle, réalisé plusieurs fois au cours des séries de mesure, est effectué grâce à un groupe de pompage constitué d'une pompe turbo-moléculaire (Leybold Turbovac 50) assistée d'une pompe rotative à palettes (Leybold PT 50), ce qui conduit à un vide limite de 10⁻⁶ Torr au point de mesure de la pression.

L'enceinte de combustion comporte également deux passages étanches pour thermocouples: un premier thermocouple Pt-Rh 18, mobile en translation, est utilisé pour établir les profils de température dans la flamme. Un second thermocouple en chromel - alumel est disposé à 8 cm environ de l'axe du brûleur afin de contrôler la température de l'enceinte.

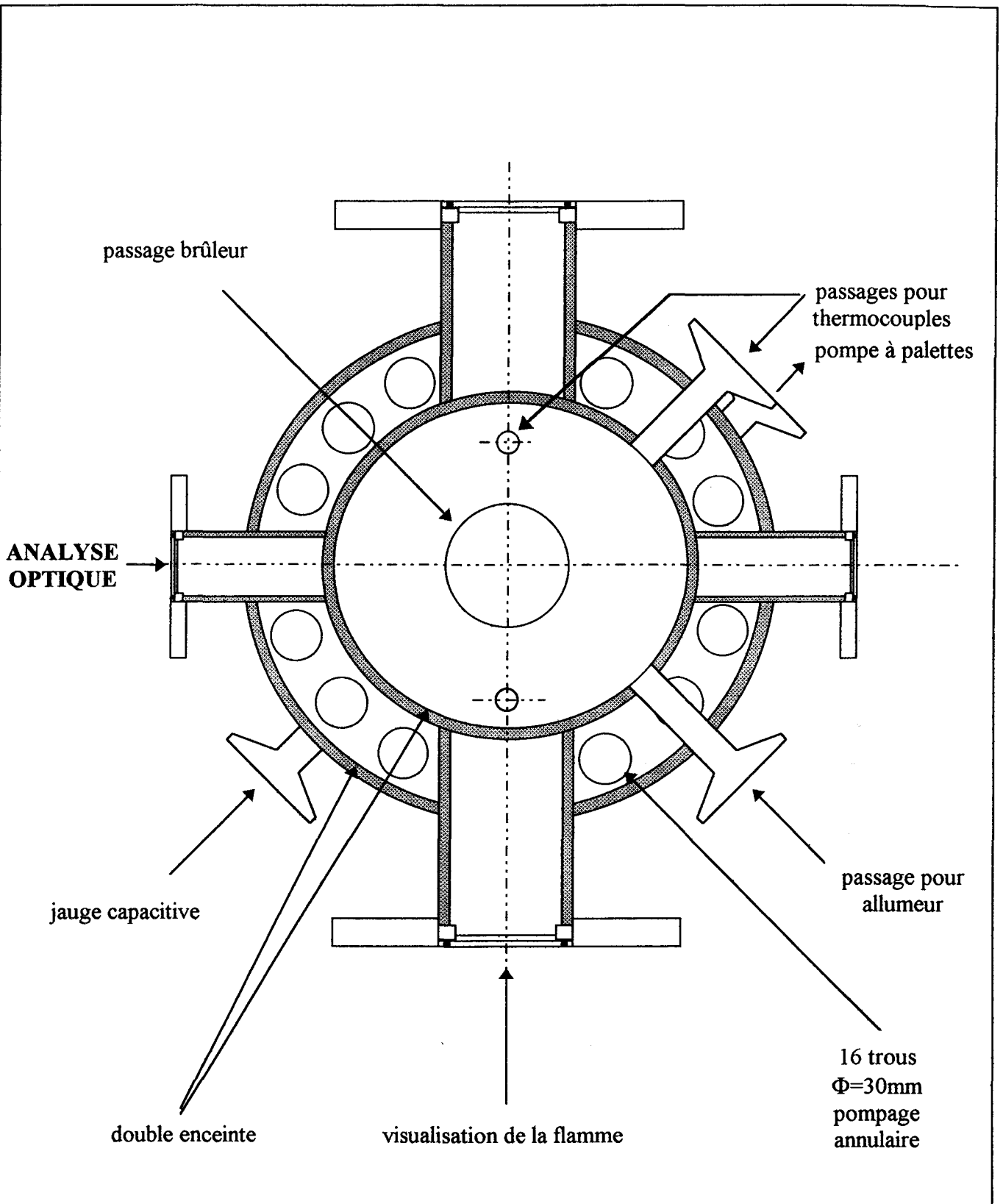


Figure II-2
Enceinte de combustion
(vue de dessus)

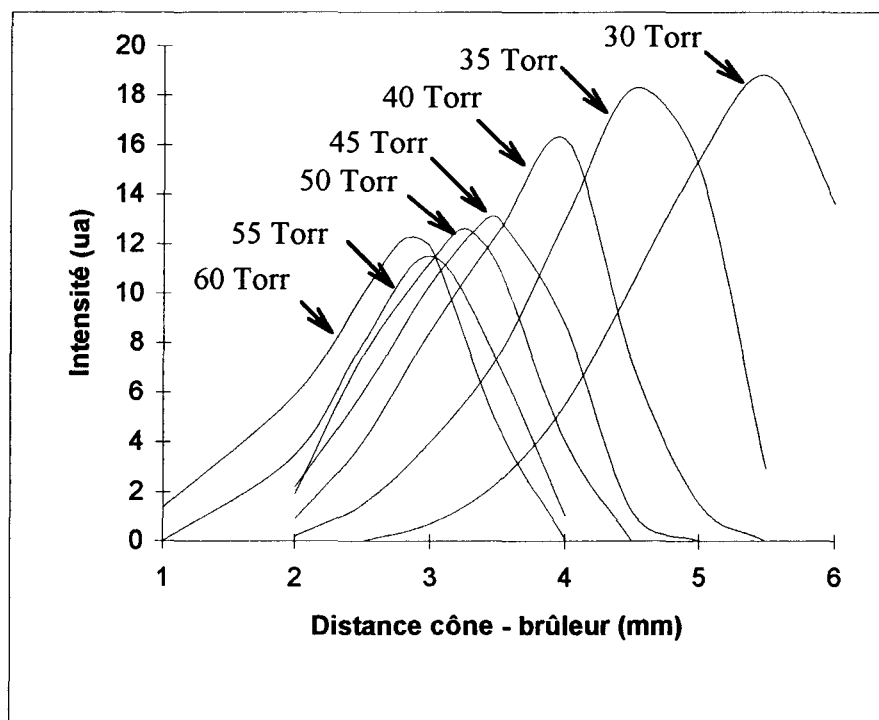


Figure II-3

Evolution du signal à 14 uma en fonction de la pression dans l'enceinte de combustion

3) Le brûleur

Le brûleur (Figure II-4) est formé d'un tube cylindrique en inox, dans lequel se produit le prémélange des réactifs. Il est surmonté d'un disque poreux en bronze fritté de granulométrie $17 \mu\text{m}$ qui assure la laminarisation de l'écoulement gazeux.. Son diamètre D est de 7 cm ce qui, compte tenu de l'épaisseur du front de flamme e (environ 2 mm), confirme le caractère unidimensionnel de la flamme ($D > 10.e$). Il nous a été donné par le CORIA de Rouen.

Le disque poreux est refroidi grâce à un serpentin en cuivre inséré dans sa masse; un bain thermostaté assure à l'eau de refroidissement une température constante égale à 60°C .

Le brûleur est mobile en translation grâce à une vis moletée de pas 1,3 mm. Sa position par rapport à la sonde de prélèvement est repérée grâce à un comparateur micrométrique et/ou une lunette de visée.

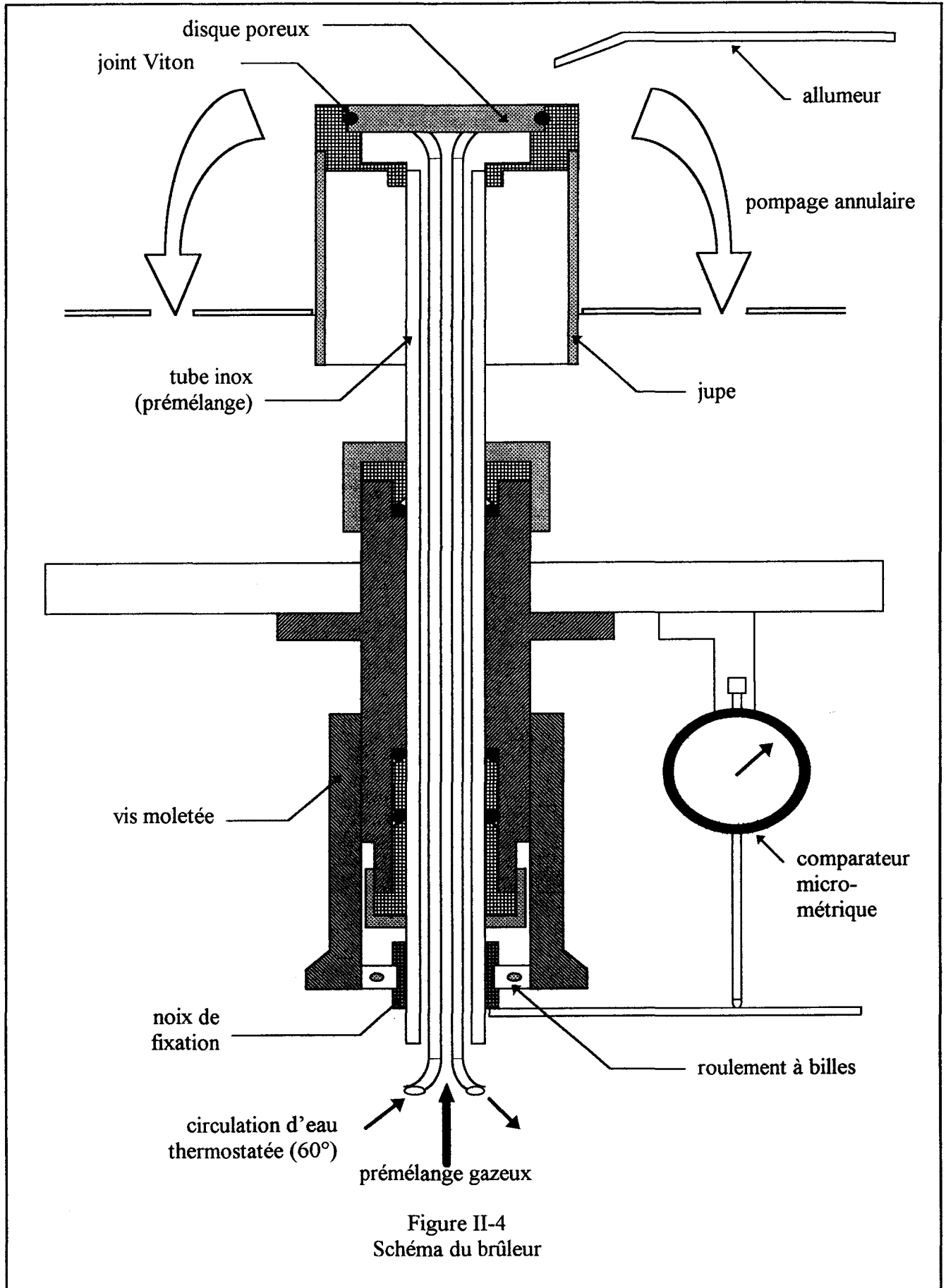


Figure II-4
Schéma du brûleur

La flamme est allumée par décharge électrique, sous certaines conditions de débits et de pression, afin de limiter la formation de particules de carbone qui peuvent se déposer au niveau du cône en quartz. Ces particules qui se manifestent à chaud sous forme de points incandescents, sont susceptibles de perturber la détente des gaz prélevés. Afin d'éviter ce problème, un mélange combustible - argon suroxygéné est d'abord allumé puis les paramètres de la flamme étudiée sont établis.

B) LE SYSTEME DE PRELEVEMENT

1) Obtention du faisceau moléculaire

La nature de l'écoulement d'un gaz à travers un système d'extraction (par exemple un cône en quartz), est régie par la relation qui exprime le nombre de Knudsen Kn_0 (Dushman, 1962) en fonction du libre parcours moyen des molécules du gaz prélevé au niveau de l'orifice du système d'extraction (λ) et du diamètre de l'orifice du système d'extraction (d_e):

$$Kn_0 = \frac{\lambda}{d_e}$$

Au niveau du cône d'extraction:

- l'écoulement se produit en régime moléculaire si $Kn_0 > 10$; l'écoulement est alors limité par les collisions entre les molécules du gaz et les parois de l'orifice de prélèvement (effets de couches limites); ce type d'écoulement évite que les molécules prélevées réagissent entre-elles.
- l'écoulement est intermédiaire si $10^{-2} < Kn_0 < 10$.
- l'écoulement est laminaire si $Kn_0 < 10^{-2}$; dans ces conditions, le libre parcours moyen des molécules du gaz est faible comparé au diamètre de l'orifice de prélèvement; les collisions intermoléculaires sont alors plus fréquentes que les collisions aux parois.

Afin que le prélèvement ne modifie pas la composition chimique du gaz échantillonné (notamment par recombinaison des espèces réactives), il est donc intéressant de se placer en condition de régime moléculaire.

Le jet moléculaire peut être obtenu soit par effusion du gaz à travers un orifice d'extraction très étroit ($Kn_0 > 10$), soit par l'intermédiaire d'une détente libre isentropique (Kantrowitz et col., 1951; Sawerysyn, 1976; Lafage, 1985). Dans le dernier cas, l'échantillonnage n'est pas

perturbé par des couches limites qui stagnent près de la paroi de l'orifice d'extraction. C'est pourquoi ce mode de formation du faisceau moléculaire doit être favorisé.

Un jet de détente libre supersonique est obtenu dès lors que le libre parcours moyen des molécules du gaz est inférieur au diamètre d'extraction et que le rapport des pressions de part et d'autre de l'extracteur est supérieur à 2. En supposant qu'il n'y a pas d'échange de chaleur à la paroi de l'orifice, la détente est isentropique par suite du caractère réversible du processus. La théorie déduite de l'étude de la dynamique des gaz donne alors accès à de nombreuses relations permettant de mieux cerner les propriétés du jet de détente libre supersonique isentropique.

Pour un gaz parfait en écoulement isentropique, les évolutions de la pression (P), de la température (T) et de la densité au sein du jet (ρ) sont régies par les équations de Shapiro suivantes (Shapiro, 1953):

$$\frac{P}{P_0} = \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right]^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$
$$\frac{T}{T_0} = \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right]^{-1} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$
$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right]^{\frac{1}{1-\gamma}}$$

où l'indice 0 désigne la valeur des différentes grandeurs au niveau de l'orifice de prélèvement et γ le rapport des capacités calorifiques C_p/C_v du gaz prélevé. Le nombre de Mach M représente la vitesse des molécules du gaz prélevé comparée à la vitesse du son dans le même gaz ; le jet est supersonique si $M > 1$.

Pour $1 < M < 4$, Stearns et col. (Stearns et col., 1977, 1978 et 1979) ont exprimé le nombre de Mach par un polynôme de degré 3 en x/d_e :

$$M = a_0 + a_1 (x/d_e) + a_2 (x/d_e)^2 + a_3 (x/d_e)^3$$

Les coefficients du polynôme sont définis dans le tableau II-3:

γ	domaine	Polynôme
5/3	$0 < (x/d_e) < 1.665$	$M = 1.000 + 1.671 (x/d_e) + 0.0471 (x/d_e)^3$
5/3	$- 0.8977 < (x/d_e) < 0$	$M = 1.000 + 1.671 (x/d_e) - 0.6912 (x/d_e)^3$
7/5	$0 < (x/d_e) < 2.228$	$M = 1.000 + 1.441 (x/d_e) - 0.0190 (x/d_e)^3$
7/5	$- 1.041 < (x/d_e) < 0$	$M = 1.000 + 1.441 (x/d_e) - 0.4433 (x/d_e)^3$
9/7	$0 < (x/d_e) < 2.852$	$M = 1.000 + 1.174 (x/d_e) - 0.0150 (x/d_e)^3$
9/7	$- 1.278 < (x/d_e) < 0$	$M = 1.000 + 1.174 (x/d_e) - 0.2398 (x/d_e)^3$

Tableau II-3

Pour un jet hypersonique ($M > 4$), le nombre de Mach est obtenu par la relation d'Ashkenas et Sherman (Ashkenas et Sherman, 1966):

$$M = A \left(\frac{x - x_0}{d_e} \right)^{\gamma - 1} - \frac{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}}{2 A \left(\frac{x - x_0}{d_e} \right)^{\gamma - 1}}$$

où x représente la distance où est calculé le nombre de Mach à partir de l'orifice de prélèvement. A et x_0 sont des constantes dépendant de γ . Physiquement, x_0/d_e représente la distance entre l'orifice de prélèvement et un point fictif considéré comme source ponctuelle du rayonnement des lignes de courant du gaz prélevé.

Au cours de la détente isentropique, la température de translation, et par conséquent l'énergie cinétique, sont des fonctions croissantes de la température et des degrés de liberté internes des molécules du gaz prélevé. La densité au sein du jet diminue au fur et à mesure que M augmente. Il arrive un moment où la probabilité de collisions est quasiment nulle: le gaz est alors dans un état raréfié (ou gelé). Il en résulte une diminution importante des degrés de liberté de vibration, rotation et translation des molécules du gaz qui confère au faisceau un caractère quasi-monocinétique. Le nombre de Mach atteint alors sa valeur limite M_t donnée par l'expression de Knuth (Knuth et col., 1967):

$$M_t = 1,2 \text{ Kn}_o \frac{1-\gamma}{\gamma}$$

A ce moment précis, la transition du régime continu en régime moléculaire est obtenue.

2) Les enceintes de prélèvement

a) Le premier étage

Il est délimité par le cône d'extraction d'une part et l'écorceur d'autre part (Figure II-1). Dans nos conditions expérimentales, avec une pression de 40 Torr dans l'enceinte de combustion, un vide de 6.10^{-5} Torr environ est obtenu au moyen de deux pompes turbomoléculaires dont le vide primaire est assuré par deux pompes sèches à membranes. L'utilisation de pompes à membranes (VACUUBRAND, MD4T) assure un vide limite totalement exempt d'hydrocarbures et permet d'éviter toute remontée d'huile vers les pompes turbomoléculaires. Les deux pompes turbomoléculaires (BALZERS TPU450H, débit volumique nominal 450 l/s) permettent d'obtenir un vide limite poussé au niveau du premier étage, où les conditions de pression sont critiques quant à la qualité du faisceau moléculaire. Ce sont des pompes simple flux à haut taux de compression ($> 10^{12}$ pour N_2), traitées contre la corrosion. Chaque groupe de pompage (primaire et secondaire) est asservi par une commande électronique (BALZERS TCP380).

Selon le constructeur, les pompes turbomoléculaires TPU450H affichent un débit volumique nominal (S_p) de 450 l/s.

Le débit volumique effectif (S_{eff}) est lié au débit nominal par la relation :

$$S_{eff} = \frac{S_p}{1 + W_t S_p}$$

où W_t représente l'impédance du réservoir à vider.

L'impédance d'un réservoir est définie comme la somme des impédances des différents éléments qui le composent, selon l'expression :

$$W_t = W_{min} - W_p + \sum_i W L_i$$

avec W_t l'impédance du réservoir, W_{min} la résistance (ou impédance) de passage à la section la plus étroite, W_p l'impédance à l'entrée de la pompe et $W L_i$ la résistance de passage des différents tronçons.

La géométrie des différents étages (section minimale, dimension des tronçons...) a été étudiée et établie de façon à augmenter la conductance du système pour minimiser la résistance au pompage. Néanmoins nous sommes contraints de placer l'écorceur suffisamment près du cône en quartz pour permettre la conservation du faisceau en régime moléculaire. Ceci entraîne une augmentation de l'impédance au premier étage et donc diminue l'efficacité du pompage. La capacité de pompage de 900 l/s pour l'ensemble des deux pompes turbomoléculaires, reste cependant largement suffisante et est tout à fait adaptée à une étude ultérieure de flammes à plus haute pression (des essais ont été effectués à quelques centaines de Torr). De plus, les pompes turbomoléculaires présentent l'avantage d'être placées en position horizontale, ce qui évite d'intercaler une conduite coudée entre les pompes et l'enceinte qui entraînerait une augmentation de l'impédance du système.

La pression est d'abord mesurée avec une jauge de Pirani (BALZERS TPR 018, gamme de mesure comprise entre 75 Torr et $7,5 \cdot 10^{-4}$ Torr) puis avec une jauge de Penning à cathode froide (BALZERS IKR 020, $7,5 \cdot 10^{-4}$ Torr < P < $4 \cdot 10^{-9}$ Torr). La commutation entre les deux jauges est réalisée automatiquement au niveau de l'unité de mesure pendant la montée en régime des pompes. Le choix d'une jauge à cathode froide au lieu d'une jauge à cathode chaude repose sur des considérations économiques, notamment liées à leur durée de vie (rupture possible du filament de la jauge à cathode chaude).

b) Le deuxième étage

Il est délimité par l'écorceur et le collimateur qui marque la transition avec l'enceinte d'analyse. Le pompage est réalisé au moyen d'une pompe turbomoléculaire simple flux à haut taux de compression (BALZERS TPU 180H, débit volumique nominal 180 l/s) assistée d'une pompe primaire sèche à membranes (VACUUBRAND MD4T). L'ensemble du groupe de pompage est asservi par une commande électronique (BALZERS TCP380). La pression est mesurée à l'aide d'une jauge de Penning à cathode froide (BALZERS IKR 020; $7,5 \cdot 10^{-4}$ Torr < P < $4 \cdot 10^{-9}$ Torr). A ce niveau, la capacité de pompage est la plus faible mais l'impédance des canalisations est réduite.

3) Le système d'extraction

Il est composé:

- du cône de prélèvement situé entre la chambre de combustion et la première enceinte de prélèvement,
- de l'écorceur qui sépare la première et la deuxième enceinte de prélèvement,
- du collimateur situé entre la deuxième enceinte de prélèvement et l'enceinte d'analyse.

L'alignement de ces trois composantes est nécessaire pour que le faisceau puisse évoluer librement jusque la source d'ions du spectromètre de masse.

a) Le cône de prélèvement

Le cône est en quartz. Il est collé avec une colle de type Araldite sur un disque en inox, refroidi par une circulation d'eau thermostatée. Il est possible de déplacer manuellement le disque de façon à aligner l'extrémité du cône avec l'écorceur et le collimateur. Cette opération d'alignement est réalisée au moyen d'un laser He/Ne.

Directement en contact avec la flamme, le cône en quartz est un élément déterminant pour la qualité de l'échantillonnage. Il doit satisfaire différentes conditions parfois contradictoires.

a-1) Choix du matériau :

Le choix du quartz comme matériau s'impose par :

- sa faible conductivité thermique permettant de réduire les pertes par transferts thermiques,
- son très faible coefficient de dilatation de sorte que le cône conserve la même géométrie en tout point de la flamme,
- sa très grande stabilité aux agents chimiques qui le rend chimiquement inerte vis à vis du gaz prélevé. L'inertie chimique du quartz est également améliorée grâce à un traitement surfacique du cône avec une solution diluée d'acide fluorhydrique à 5%.

a-2) Géométrie du cône de prélèvement :

Les paramètres tels que épaisseur des parois, diamètre d'extraction et angle au sommet sont fixés selon les considérations suivantes:

-1- Les parois doivent être les plus fines possibles pour réduire les transferts thermiques. Cette condition est limitée par des considérations mécaniques.

-2- Comme γ est toujours supérieur à 1, le nombre de Mach terminal M_t est une fonction décroissante de Kn_0 :

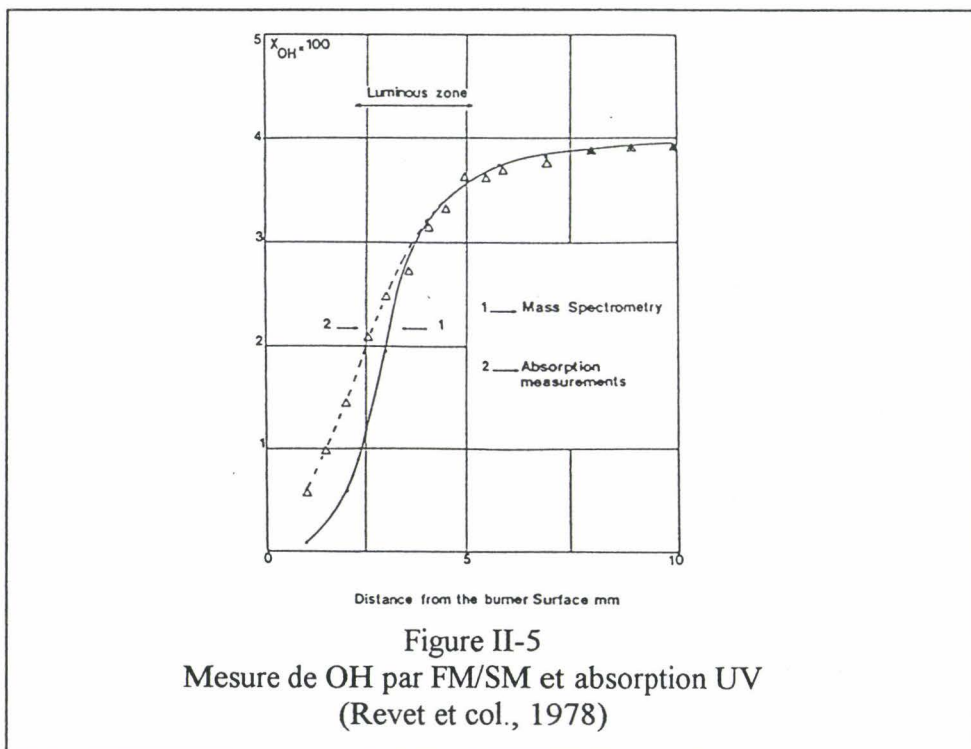
$$M_t = 1,2Kn_0^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Par conséquent, plus le diamètre d'extraction d_e sera petit, plus la raréfaction du système échantillonné apparaîtra rapidement et plus vite le régime moléculaire sera établi: de cette façon, la qualité de l'échantillonnage est améliorée.

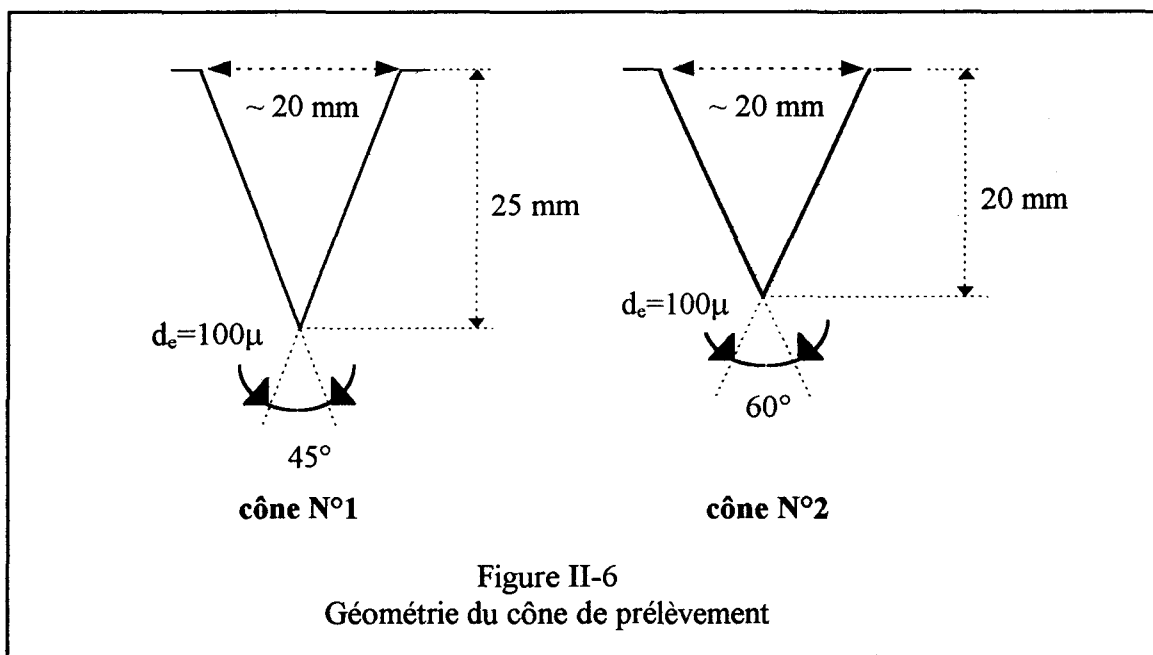
D'autre part, il convient que le diamètre d'extraction soit suffisamment grand pour que le faisceau moléculaire soit obtenu par l'intermédiaire d'un jet de détente libre (pas de couches limites). Un diamètre d'extraction de 100 μm est un bon compromis.

-3- L'angle au sommet doit être suffisant pour réduire l'impédance du divergent. C'est cette condition qui limite l'utilisation de micro-sondes. Une valeur trop importante de l'angle au sommet entraîne cependant un phénomène d'attachement qui perturbe la flamme. Biordi et col. (1974) ont montré que pour des valeurs de l'angle au sommet comprises entre 40 et 60 degrés, la qualité du prélèvement n'est pas altérée.

Revet et col. (1978) supposent néanmoins que la présence de la sonde perturbe la diffusion des espèces réactives H, O et OH, des gaz brûlés vers la zone de précombustion. A titre d'exemple, la figure II-5 montre les résultats obtenus dans le cas d'une flamme de prémélange



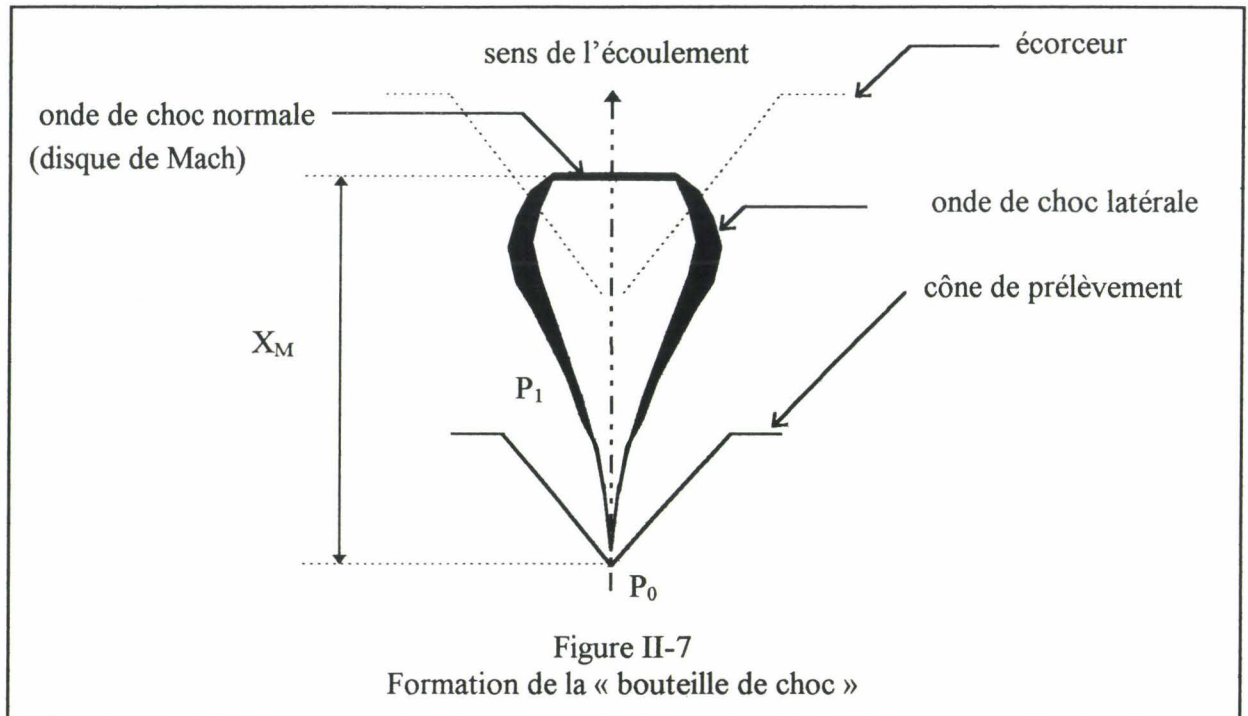
propane - oxygène (13 %, 87%) étudiée à 25 Torr: le radical hydroxyle OH est mesuré respectivement par spectrométrie de masse couplée à un faisceau moléculaire (FM/SM), et par une méthode non perturbatrice d'absorption UV. Le cône de prélèvement utilisé pour les mesures par FM/SM, présente un divergent de 40°, une hauteur de 65 mm et un diamètre d'extraction de 100 μ m. A 2 mm environ du front de flamme, les auteurs trouvent que la mesure par FM/SM est sous-estimée d'un facteur 10 comparée à la mesure par absorption. Dans notre cas, deux géométries distinctes du cône (cônes 1 et 2, Figure II-6) ont été utilisées pour mener une étude comparative sur le signal du radical hydroxyle dans une flamme méthane - air à 80 Torr. Comme aucune différence significative n'a été observée entre les deux profils le long de la zone réactionnelle, le cône 2 a finalement été choisi car il possède l'angle au sommet le plus important et par conséquent, l'impédance dans la première enceinte de prélèvement est réduite.



b) L'écorceur

b-1) Position de l'écorceur

Au delà du cône, le jet évolue dans une première enceinte où règne une pression P_1 susceptible de perturber l'écoulement hypersonique (invasion du jet par le résiduel). Ceci se traduit par la formation d'ondes de choc latérales et d'une onde de choc normale appelée disque de Mach (Figure II-7).



La position du disque de Mach par rapport à l'extrémité du cône de prélèvement, X_M , est évaluée selon l'expression de Bier (Bier K. et Schmidt B., 1961):

$$X_M = 0,67 \cdot d_e (P_0/P_1)^{1/2}$$

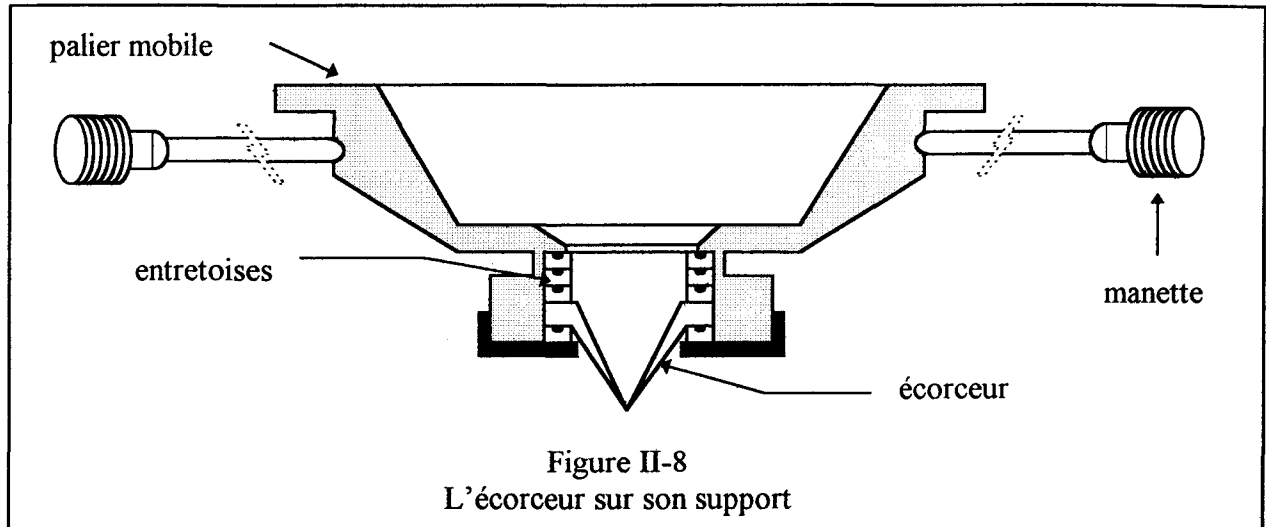
avec :

P_0 = pression au niveau de l'orifice d'extraction,

P_1 = pression au sein du faisceau moléculaire.

Cette relation met en évidence l'importance d'une part de l'impédance dans l'espace compris entre le cône de prélèvement et l'écorceur, et d'autre part de la capacité de pompage au premier étage. Au delà de x_M , il y a retour à un écoulement subsonique ($M < 1$). Il est donc nécessaire de réaliser une deuxième extraction au moyen d'un écorceur en amont du disque de Mach (dans notre étude, X_M est évalué à 5 cm environ à partir de l'extrémité du cône de prélèvement). Cette seconde extraction est obtenue grâce à un cône en inox (=écorceur) dont l'orifice présente un diamètre de 1 mm.

Il est possible de faire varier la distance entre l'extrémité de l'écorceur et celle du cône de prélèvement de 11 à 26 mm au moyen d'entretoises de 5 mm d'épaisseur (Figure II-8). Dans notre cas, trois entretoises sont intercalées entre l'écorceur et le palier mobile, ce qui place l'extrémité de l'écorceur à 16 mm de l'extrémité du cône de prélèvement en quartz.

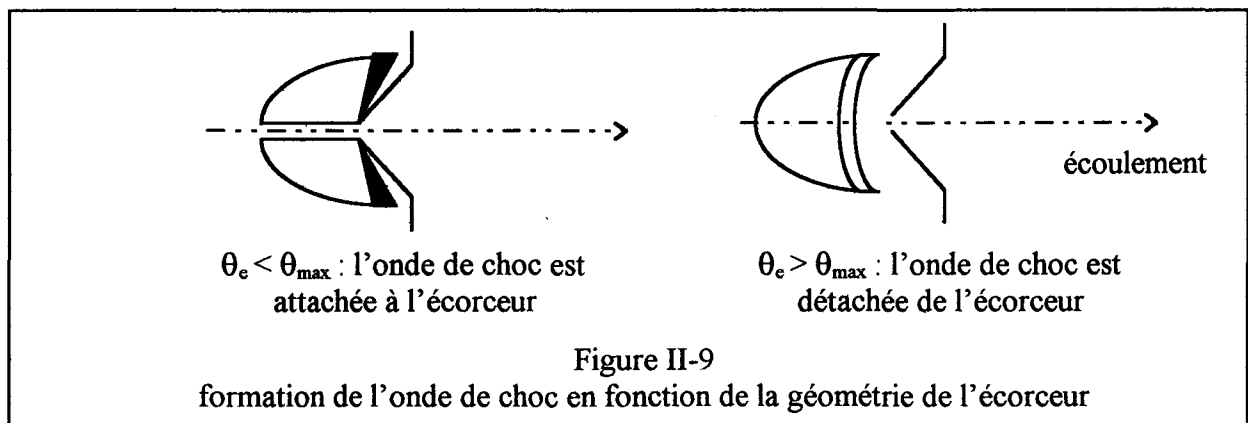


b-2) Géométrie de l'écorceur

L'alignement de l'écorceur par rapport à la sonde est réalisé au moyen de deux manettes extérieures agissant sur le palier, dans un plan perpendiculaire au système d'extraction.

Les angles intérieur (θ_i) et extérieur (θ_e) de l'écorceur sont deux paramètres importants intervenant sur sa géométrie.

L'angle extérieur doit être suffisamment faible si on souhaite que l'onde de choc qui apparaît au contact de l'écorceur soit attachée à celui-ci, ceci afin que le jet conserve un caractère supersonique (Figure II-9).



Cette condition impose donc un angle extérieur maximal admissible $\theta_{e_{max}}$, donné par la relation suivante :

$$\text{Cotg}(\theta_{e_{\max}}) = \left[\frac{(\gamma + 1)M^2}{2(M^2 \sin^2 \beta_{\max} - 1)} - 1 \right] \cdot \text{tg} \beta_{\max}$$

où β_{\max} est donné par la relation:

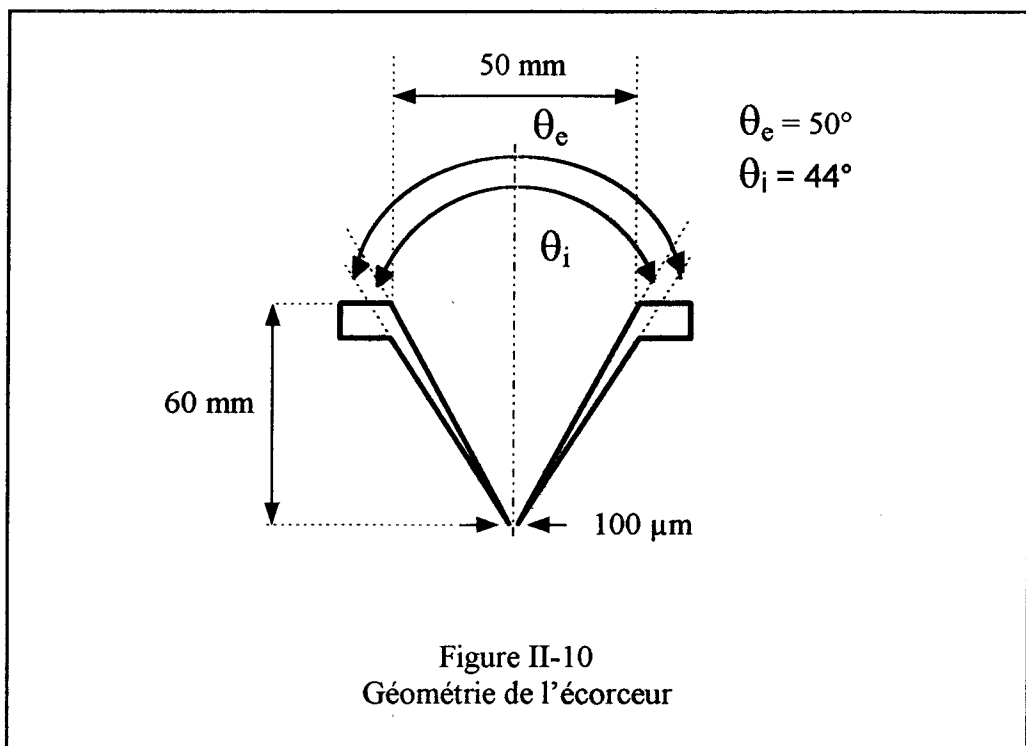
$$\sin^2 \beta_{\max} = \frac{1}{\gamma M^2} \left[\frac{\gamma + 1}{4} M^2 - 1 + \sqrt{(\gamma - 1) \cdot \left(1 - \frac{\gamma - 1}{2} \right) M^2 + \frac{\gamma + 1}{16} M^4} \right]$$

D'autre part, l'angle intérieur doit être suffisamment grand si on veut que les molécules du jet n'entrent pas en collision avec les parois internes de l'écorceur. L'angle intérieur minimal admissible $\theta_{i_{\min}}$ est donné par la relation :

$$\theta_{i_{\min}} = \text{Arcsin} \left[\frac{2}{M} \left(\frac{2}{\pi \gamma} \right) \right]^{1/2}$$

D'après Campargue (1972), les conditions $\theta_e < \theta_{e_{\max}}$ et $\theta_i > \theta_{i_{\min}}$ sont compatibles pour $M > 2$. Enfin, l'épaisseur de l'arête en contact avec le jet doit être réduite au minimum pour favoriser l'attachement de l'onde de choc.

La figure II-10 résume les caractéristiques géométriques de l'écorceur que nous avons utilisé. Les valeurs des angles intérieur θ_i et extérieur θ_e sont respectivement égales à 44° et 50° .



c) Le collimateur

Il marque la transition entre la deuxième enceinte de prélèvement et l'enceinte d'analyse. Son diamètre doit être le plus faible possible afin d'abaisser la pression finale au maximum. Dans notre cas, le diamètre est de 3 mm. Le collimateur est placé à 200 mm environ de l'extrémité du cône en quartz.

4) L'enceinte d'analyse

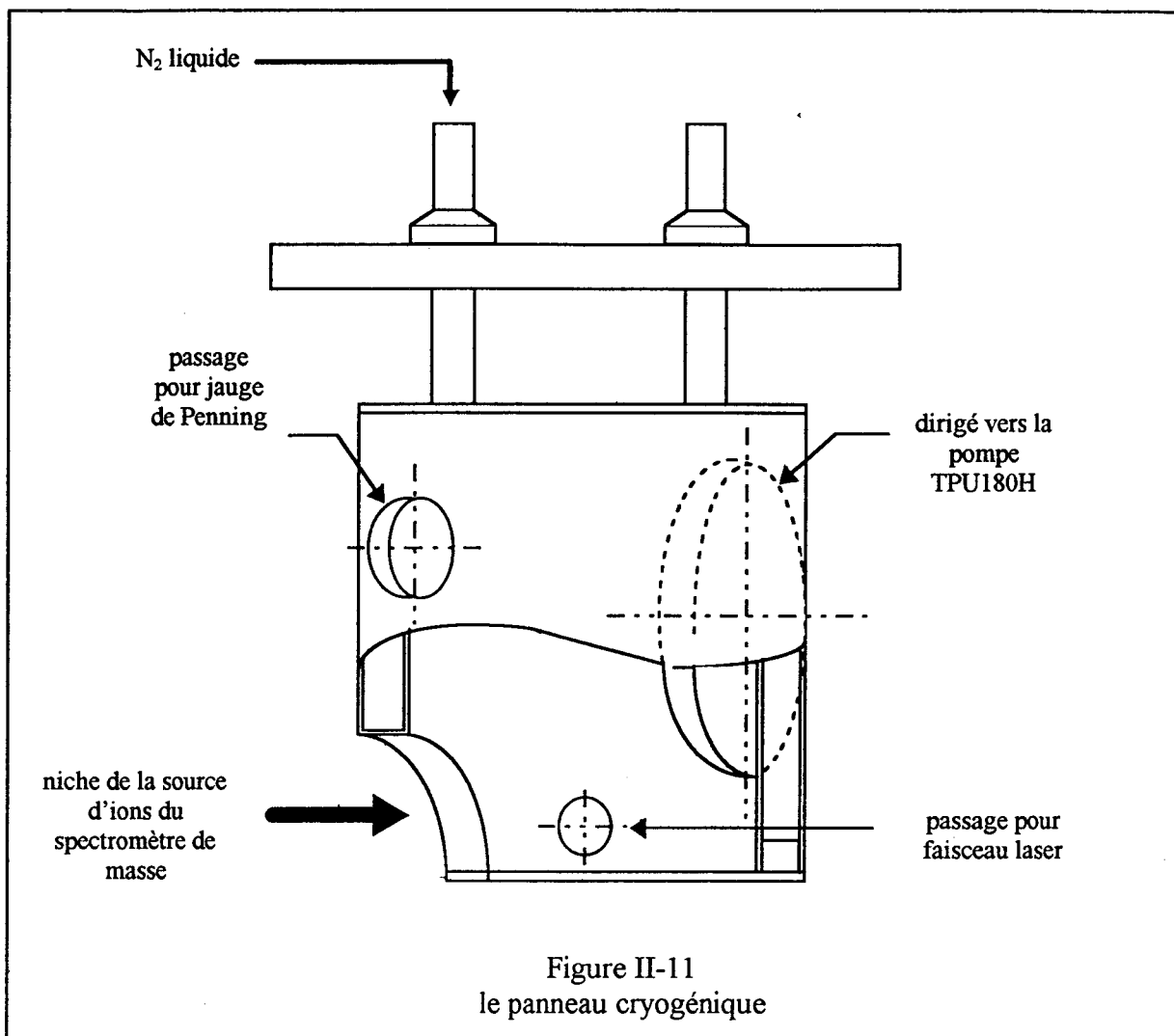
C'est dans cette enceinte que se trouve le système d'analyse par spectrométrie de masse. Un vide poussé y est obtenu grâce à:

- l'utilisation d'une pompe turbomoléculaire simple flux à haut taux de compression (BALZERS TPU 180 H, débit volumique nominal 180 l/s) assistée par une pompe sèche à membranes (Vacuubrand MD4 T),
- un pompage cryogénique: la chambre d'ionisation du spectromètre est totalement entourée d'une enveloppe remplie d'azote liquide (Figure II-11) qui piège les composés polaires du gaz résiduel, principalement l'eau. Il en résulte une diminution importante du bruit de fond. L'azote liquide peut être introduit manuellement ou à l'aide d'une vanne auto-régulée (régulateur de niveau RNT Air Liquide).

La pression est mesurée par une jauge de Penning à cathode froide (BALZERS IKR 020; gamme de mesure $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ Torr} < P < 10^{-10} \text{ Torr}$).

Enfin, l'enceinte d'analyse est protégée contre les pannes de courant électrique. Une coupure de courant entraîne la fermeture automatique de deux vannes électropneumatiques disposées respectivement juste en dessous du collimateur et sur l'admission de la pompe turbomoléculaire. L'enceinte est alors complètement isolée du reste du dispositif expérimental, ce qui permet de maintenir une basse pression dans l'enceinte et de protéger ainsi le multiplicateur d'électrons secondaires du spectromètre de masse.

L'enceinte est de plus équipée de deux hublots en saphir, prévus pour permettre l'accès d'un faisceau laser vers la chambre d'ionisation. Ceci permet de substituer l'ionisation par bombardement électronique par une ionisation de type multiphotonique (Chapitre IV).



5) Synthèse

Le tableau II-4 regroupe les caractéristiques de notre système de prélèvement. Le diamètre du cône en quartz est de $100 \mu\text{m}$ ce qui est une valeur fréquemment rencontrée (par exemple au LCSR ou à Louvain la Neuve). De cette façon, le faisceau moléculaire est obtenu à partir d'une détente libre supersonique. L'angle au sommet est de 60° afin de ne pas altérer la qualité du prélèvement.

L'extrémité de l'écorceur est placée à 16 mm de l'extrémité du premier cône extracteur. Ici encore, l'ordre de grandeur est compatible avec celui rencontré pour d'autres dispositifs (LCSR, MIT). La formation du disque de Mach est ainsi évitée. Il est néanmoins probable que l'écorceur est situé bien au-delà de la surface de transition du régime continu en régime moléculaire. Comme cette surface se comporte comme une source effusive, la densité moléculaire du flux décroît comme l'inverse du carré de la distance à partir de la surface de

	Dimensions caractéristiques	Surface d'extraction (mm ²)	Distance à l'extrémité du cône en quartz (mm)
cône en quartz	angle au sommet = 60° diamètre d'extraction = 100 µm diamètre à la base = 20 mm hauteur = 20 mm	7,8 10 ⁻³	0
écorceur	angles au sommet = 50° (extérieur) et 44° (intérieur) diamètre d'extraction = 1 mm	7,8 10 ⁻¹	16
collimateur	diamètre d'extraction = 3 mm	7	200
détecteur (source d'ions)	-	-	285

Tableau II-4
Caractéristiques du système de prélèvement

transition (Sawerysyn, 1976; Parker et col., 1960). La distance cône - écorceur que nous avons adoptée est cependant un bon compromis pour avoir une densité moléculaire au sein du faisceau et une capacité de pompage entre les deux orifices d'extraction suffisantes.

Le collimateur est constitué d'une plaque d'épaisseur 12 mm, percée en son centre par un trou de 3 mm de diamètre. Son remplacement par un collimateur cylindrique est envisagé (Bastin, 1989; Walravens, 1993).

D'autre part, la géométrie des enceintes de prélèvement a été étudiée de façon à réduire au maximum la distance entre le point de détection par le spectromètre et le point de prélèvement par le cône en quartz, tout en conservant une impédance du système minimale. La figure II-12 montre comment sont disposés les différents éléments du système de pompage.

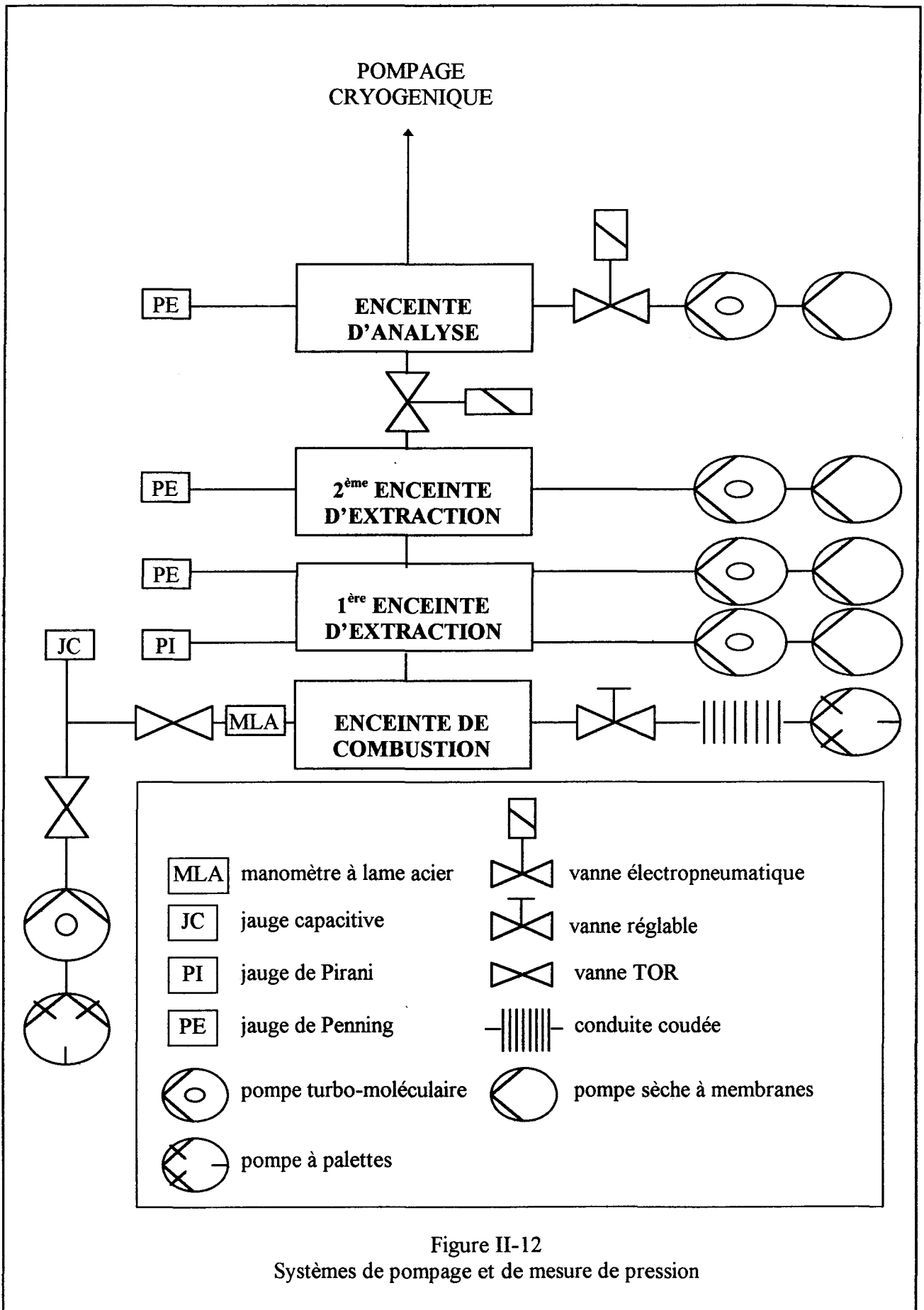
Le tableau II-5 regroupe les caractéristiques des systèmes de pompage et de mesure du vide. Pour la mesure du vide élevé, nous avons préféré employer des jauges de Penning à cathode

froide car leur principe de fonctionnement et leur utilisation semblent plus simples que pour les jauges à ionisation à cathode chaude.

La technologie de pompage utilisée pour les enceintes de prélèvement et pour l'enceinte d'analyse nous assure un vide totalement exempt d'hydrocarbure.

Le tableau II-6 indique les pressions observées dans les différentes chambres dans notre cas et dans le cas des dispositifs présentés en début de chapitre. Nos conditions de vide sont très satisfaisantes, en particulier au premier étage où la pression résiduelle exerce une forte influence sur la qualité de l'échantillonnage. Il semble donc qu'il y ait un bon compromis entre surface d'extraction des différents orifices, capacité de pompage et impédance totale du dispositif.

Enfin, notre dispositif a été conçu pour permettre des investigations par méthodes optiques, soit directement dans la flamme (Fluorescence Induite par Laser par exemple), soit au sein du faisceau moléculaire dans l'enceinte d'analyse (ionisation multiphotonique). Ce dernier type d'ionisation a été utilisé; les études que nous avons réalisées sont présentées au chapitre IV.



		débit de pompage	technologie de pompage	pression (Torr)	système de mesure de la pression
enceinte de combustion		40 m ³ /h	pompe à palettes monoétagée	40	manomètre à lame + jauge capacitive
1 ^{er} étage	vide primaire		2 pompes sèches à membranes		
	vide secondaire	900 l/s	2 pompes turbomoléculaires simple flux à haut taux de compression	~ 6 10 ⁻⁵	jauge de Pirani + jauge de Penning à cathode froide
2 ^{ème} étage	vide primaire		1 pompe sèche à membranes		
	vide secondaire	180 l/s	1 pompe turbomoléculaire simple flux à haut taux de compression	~ 2 10 ⁻⁶	jauge de Penning à cathode froide
enceinte d'analyse	vide primaire		1 pompe sèche à membranes		
	vide secondaire	180 l/s + N ₂ liq.	1 pompe turbomoléculaire simple flux à haut taux de compression	~ 10 ⁻⁸	jauge de Penning à cathode froide

Tableau II-5
Caractéristiques des systèmes de pompage et de mesure du vide

Enceintes	CORIA Rouen		L.C.S.R. Orléans		Institut de Technologie du Massachusetts		Laboratoire de Physico-Chimie de la Combustion, Louvain		Notre dispositif LC3, Lille	
	Surface d'extraction (mm ²)	Pression (Torr)	Surface d'extraction (mm ²)	Pression (Torr)	Surface d'extraction (mm ²)	Pression (Torr)	Surface d'extraction (mm ²)	Pression (Torr)	Surface d'extraction (mm ²)	Pression (Torr)
Enceinte de combustion		25		20		20		31		40
1 ^{ère} enceinte de prélèvement	7,8 10 ⁻³ (cône de prélèvement)	8 10 ⁻⁴	1,3 10 ⁻²	10 ⁻⁴	3,8 10 ⁻¹	10 ⁻⁴	7,8 10 ⁻³	7,5 10 ⁻⁴	7,8 10 ⁻³	6 10 ⁻⁵
2 ^{ème} enceinte de prélèvement	7,8 10 ⁻¹ (écorceur)	5 10 ⁻⁶	5 10 ⁻¹	5 10 ⁻⁷	6,3 10 ⁻¹	10 ⁻⁶	7 10 ⁻²	7,5 10 ⁻⁷	7,8 10 ⁻¹	2 10 ⁻⁶
Enceinte d'analyse		10 ⁻⁷	7 (collimateur)	2 10 ⁻⁸	7	10 ⁻⁷	2,5	7,5 10 ⁻⁸	7	10 ⁻⁸

Tableau II-6

Dimensions caractéristiques et pression obtenue dans les chambres d'extraction, dans notre cas et dans celui de différents dispositifs expérimentaux

6) Le système d'analyse

Le processus mis en oeuvre au cours d'une analyse par spectrométrie de masse, se résume selon les trois étapes suivantes:

- ionisation sélective des molécules du gaz prélevé,
- séparation des ions selon le rapport m/e ,
- mesure des pressions partielles.

Il fait appel à un dispositif comprenant principalement:

- une chambre d'ionisation par impact électronique ou photonique,
- un filtre de masse (quadripôle dans notre cas),
- un Multiplicateur d'Electrons Secondaires (MES) qui convertit le flux ionique en flux électronique puis l'amplifie,
- un préamplificateur électromètre qui convertit le courant en tension puis l'amplifie,
- un détecteur de phase qui discrimine le bruit du signal propre de la flamme, moyenne et amplifie le signal ainsi obtenu,
- un module de commande et d'acquisition qui permet également une post-amplification du signal.

La figure II-13 montre comment sont disposés ces éléments entre eux. A l'exception du détecteur de phase, l'ensemble du système est totalement piloté par un micro-ordinateur.

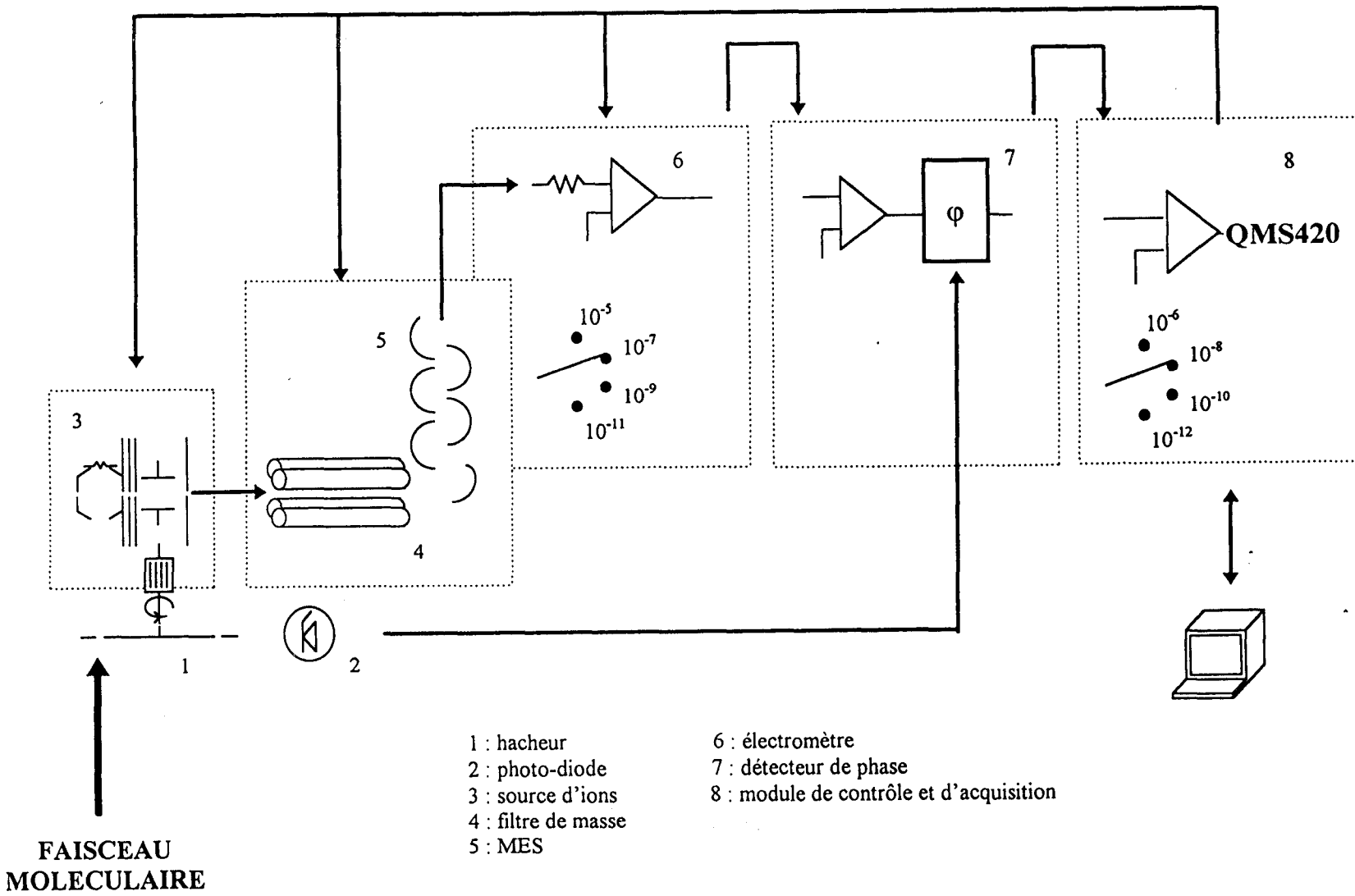


Figure II-13
Le système d'analyse

FAISCEAU
MOLECULAIRE

a) La chambre d'ionisation

Il s'agit d'une source d'ions à faisceaux croisés avec lentille ionique (BALZERS BN 845 346 T). Elle est placée à 285 mm du point de prélèvement par le cône en quartz.

a-1) Principe de fonctionnement

Les électrons émis par un filament et concentrés par une électrode de Wehnelt entrent par une fente dans la chambre d'ionisation. Le flux électronique "rencontre" le jet moléculaire perpendiculairement et lorsque l'énergie des électrons est suffisante, le gaz est ionisé. L'intensité du bombardement constitue un premier moyen de discriminer les molécules du jet entre elles suivant leur potentiel d'ionisation. L'énergie des électrons peut varier de quelques eV à 100 eV, par pas de 0,5 eV. Pour des énergies inférieures à 40 eV, il est recommandé d'imposer un courant d'émission de 0,2 mA afin d'éviter la surcharge du filament.

a-2) Les principaux paramètres

La figure II-14 regroupe les différentes tensions qu'il est possible d'appliquer à la source d'ions:

- V_1 est le potentiel de référence auquel sont rapportées toutes les autres tensions,
- V_2 est la tension d'accélération nominale pour les électrons. C'est à ce niveau que l'on fait varier l'énergie d'ionisation des espèces du gaz prélevé,
- V_3 est la tension de focalisation du flux ionique à l'entrée du filtre de masse,
- V_4 est la tension d'accélération des ions le long du quadripôle. Ce paramètre intervient sur la résolution du signal,
- V_5 est la tension d'extraction des ions formés, en vue de les diriger vers le filtre de masse,
- V_6 représente la tension de déviation à 90° du flux ionique afin de le diriger vers le MES.

Ces paramètres sont réglés en usine, de façon à optimiser l'analyse. Au cours de l'étude, nous intervenons uniquement sur la tension V_2 afin d'ioniser sélectivement les molécules du gaz prélevé, et sur la tension V_5 dans le but d'améliorer la sensibilité de la source d'ions en fonction de V_2 .

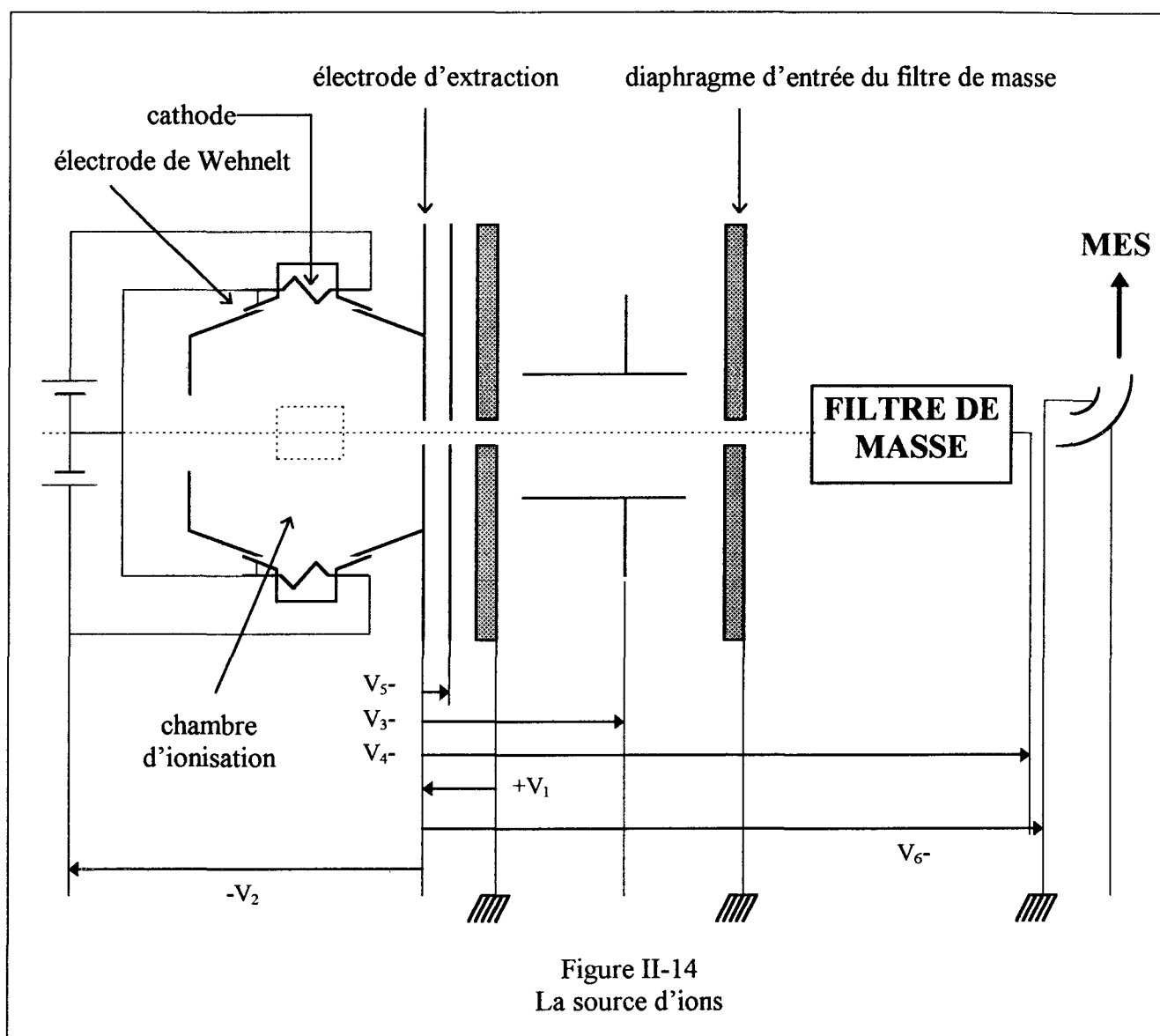


Figure II-14
La source d'ions

b) Le filtre de masse (BALZERS QMA 400)

C'est la deuxième étape de discrimination des molécules du jet. Leur séparation se produit suivant le rapport m/e à l'intérieur de quatre barreaux d'électrodes cylindriques parallèles réalisés en molybdène. Ceux-ci sont soumis à une tension produite par la superposition d'une tension alternative $V \cdot \cos \omega t$ et d'une tension continue U délivrées par un générateur haute fréquence (BALZERS QMH400). Le mouvement des ions à l'intérieur du système de barreaux est décrit par les équations de Mathieu (documentation technique BALZERS).

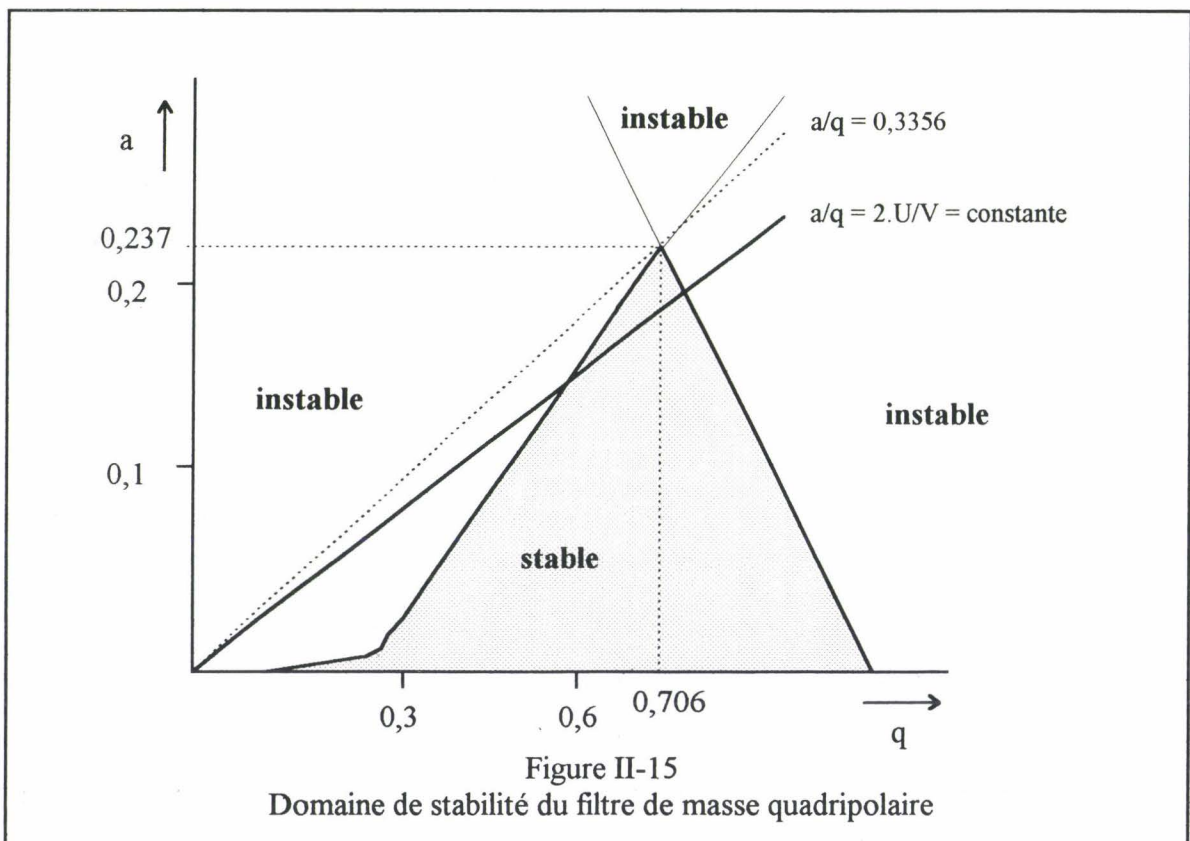
En posant:

$$a = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2} \quad \text{et} \quad q = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2},$$

la figure II-15 montre comment les paramètres U , V , ω , r_0 (= distance entre les barreaux) et m (= masse de l'ion) influencent le comportement des ions à travers le filtre de masse: V , U et ω étant fixés, seuls les ions ayant une masse m telle que $m = \frac{2 \cdot \pi \cdot V}{0,36 \cdot \omega \cdot r_0^2}$, ont une trajectoire

stable à travers le système de barreaux.

La séparation en masse est alors obtenue en faisant varier la tension V tout en conservant le même rapport U/V . La résolution en masse est optimale pour un rapport a/q ($=2U/V$) légèrement inférieur à 0,3356 (Figure II-15). La gamme des masses pouvant être étudiées varie de 0,5 à 512 uma.



c) Traitement du signal

c-1) Le Multiplicateur d'Electrons Secondaires et l'Electromètre

Les ions filtrés sont ensuite déviés au moyen de la tension V_6 (Figure II-14) vers un Multiplicateur d'Electrons Secondaires (MES) placé perpendiculairement à l'axe des

barreaux afin de réduire le bruit de fond. Le MES se compose de 16 dynodes montées en vis à vis sur plusieurs étages. Les ions frappent la première dynode qui convertit le flux ionique en flux électronique. Le rôle des dynodes qui succèdent est d'amplifier le flux à chaque étage. Le MES permet d'atteindre un rapport d'amplification supérieur à 10^8 pour 3,5 keV à l'entrée, autorisant l'analyse de pressions partielles de l'ordre de 10^{-15} Torr.

Le signal est ensuite traité par un convertisseur courant - tension (préamplificateur électromètre BALZERS EP 112) d'amplitude ± 10 V. Suivant la plage de mesure qu'on lui applique, le temps de montée du convertisseur est compris entre 0,04 et 60 ms.

Trois plages de mesure sont disponibles au niveau de l'électromètre: $10^{-5} / 10^{-7}$ A, $10^{-7} / 10^{-9}$ A et $10^{-9} / 10^{-11}$ A. Une post-amplification par le module de commande et d'acquisition (BALZERS QMS 420) permet d'accéder aux décades paires (Figure II-14). Le détecteur de phase étant intercalé entre l'électromètre et le module de commande, il est préférable de travailler en décade impaire.

c-2) Modulation du signal

L'analyse de flamme conduit à traiter des signaux de faible intensité, susceptibles d'être "noyés" dans le bruit. On distingue le bruit non cohérent, qui prend naissance par exemple au niveau du détecteur et des amplificateurs, du bruit cohérent, comme les inductions parasites dues au réseau électrique ou, dans notre cas, le signal issu du gaz résiduel.

Le bruit non cohérent est facilement éliminé par des réglages appropriés du système en usine. Pour éliminer le bruit cohérent, on fait appel à la détection « Lock-in ». Un disque en inox constitué de deux pales évidées (appelé hacheur ou chopper) est disposé dans la deuxième chambre d'extraction, à faible distance de l'écorceur. Il est imprimé d'un mouvement de rotation à la fréquence $f = 5$ Hz de sorte que, toutes les demi - périodes, le faisceau est isolé de l'enceinte d'analyse. En disposant, à la sortie de l'électromètre, un filtre réglé sur la fréquence du faisceau en aval du chopper, il est alors possible d'éliminer le signal provenant du gaz résiduel. Une photo-diode disposée perpendiculairement au chopper délivre un signal de référence de même fréquence que le signal modulé; le filtre est réglé par rapport au signal de référence. Le signal de référence et le signal modulé sont mis en phase par une recherche automatique du détecteur Lock-in (EG&G 5209) de façon à observer une intensité de signal maximale. Cette opération peut être rapidement contrôlée en effectuant un déphasage du signal de référence de $\pi/2$ qui doit normalement conduire à une intensité de signal nulle en sortie du

détecteur Lock-in. Enfin, le détecteur Lock-in réalise également une amplification du signal modulé en amont du filtre.

c-3) Module de commande et d'acquisition

Le module de commande et d'acquisition (BALZERS QMS 420) permet de piloter la source d'ions (paramètres d'émission électronique, d'extraction et de focalisation des ions ...), le quadripôle (paramètres de résolution, calibrage de l'échelle des masses ...), le MES (paramètres de gain) et l'électromètre (gamme de mesure). Le paramètre principal d'acquisition est bien sûr le temps de mesure qui doit être suffisant si on souhaite optimiser le rapport signal/bruit en aval du détecteur de phase.

Les différentes commandes sont transmises directement à l'aide d'un micro-ordinateur et grâce au logiciel BALZERS QUADSTAR 420 Version 3.0.

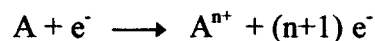
III) LA METHODE D'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE ET IMPACT ELECTRONIQUE

Dans ce paragraphe, nous présentons la méthode expérimentale employée pour établir les profils de concentration des espèces dans les flammes.

A) DETERMINATION DES PROFILS QUALITATIFS DES ESPECES

1) Effets de la fragmentation

Le bombardement électronique peut entraîner l'ionisation des espèces selon le schéma suivant:



L'ionisation simple (n=1) se produit à partir d'une valeur seuil d'énergie du bombardement. Le seuil en énergie est une valeur intrinsèque de l'espèce A et est appelé Potentiel d'ionisation (PI_A , en eV). Au-dessus de ce potentiel, le spectromètre est sensible à la présence de A et l'intensité I du signal délivré est donnée par la relation:

$$I = S.X$$

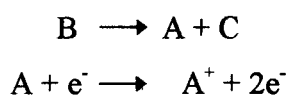
où S désigne la sensibilité du spectromètre par rapport à l'espèce A et X la fraction molaire de A.

X est donnée par la relation:

$$X = \frac{P_A}{P_T}$$

avec P_A = pression partielle de A et P_T = pression totale.

Supposons maintenant la présence d'une espèce B plus lourde que A. A haute énergie, B est susceptible de se fragmenter pour former l'ion A^+ selon le schéma:



L'énergie minimale pour mettre en oeuvre ce processus est appelée Potentiel d'Apparition de A à partir de B ($PA_{A/B}$):

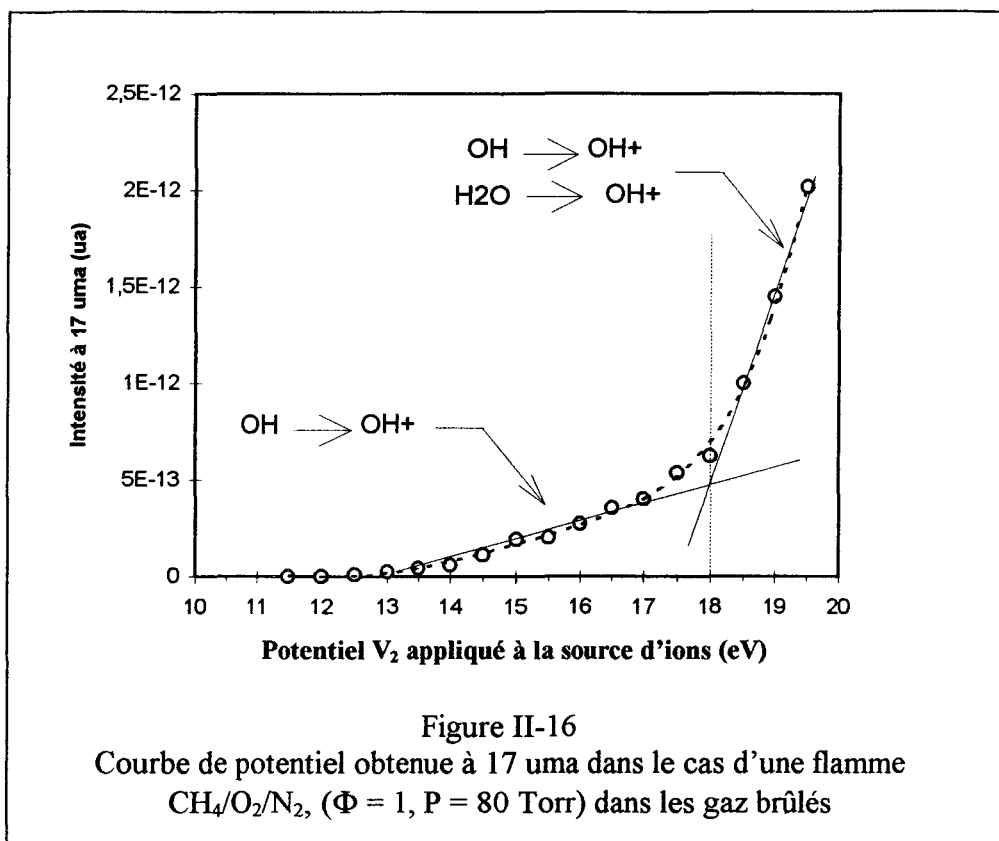
$$PA_{A/B} = PI_A + E_{A-C} > PI_A$$

avec E_{A-C} = énergie de la liaison A-C (en eV).

Au cours de l'analyse de l'espèce A en condition de flamme, il convient donc, pour pouvoir observer un signal, de travailler avec une énergie supérieure à PI_A , mais inférieure à $PA_{A/B}$ pour que ce signal puisse être attribué à la seule présence de A. Pour des questions de sensibilité du spectromètre, cette dernière condition n'est pas toujours réalisable. Dans ce cas, il est nécessaire que le signal brut soit corrigé du signal provenant de la fragmentation.

Dans ces conditions, le potentiel V_2 d'accélération des électrons du spectromètre de masse (Figure II-14) a été calibré à partir d'une espèce stable dont le potentiel d'ionisation est connu avec précision. Ainsi nous avons obtenu une différence de 4,5 eV entre le potentiel d'ionisation de l'azote moléculaire déterminé expérimentalement et le potentiel réel d'ionisation de cette même espèce. Cette différence est due au calibrage en usine du spectromètre de masse. Les potentiels mentionnés sont donc corrigés de cette différence.

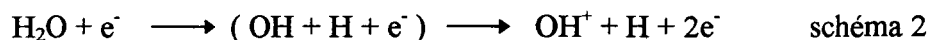
A titre d'exemple, la figure II-16 montre l'évolution du signal à la masse 17 (17 uma) obtenu dans les gaz brûlés d'une flamme basse pression méthane - air stoechiométrique, en fonction du potentiel V_2 appliqué à la source d'ions.



Entre 13 et 16,5 eV, nous observons une variation linéaire du signal due à l'ionisation du radical hydroxyle selon le schéma 1:



Au-delà de 18 eV, on observe une rupture de pente; dans ce cas, l'eau participe également au signal par fragmentation de H_2O pour former OH qui s'ionise ensuite selon le schéma 2:



Dans le tableau II-7, nous constatons que les potentiels d'ionisation des différentes espèces obtenus expérimentalement (PI_{exp} , Annexe I) sont en très bon accord avec ceux issus de la littérature (PI_{litt}). Ce tableau regroupe également les potentiels d'apparition à la masse considérée (PA_{litt}).

2) Analyse de deux espèces de même masse

Envisageons maintenant l'hypothèse où pour une même masse m_A , coexistent deux espèces A_1 et A_2 (par exemple O et CH_4 à 15,99 et 16,043 uma ou CO et C_2H_4 à 27,99 et

Masse	Espèces	PI _{litt} (eV)	PI _{exp} (eV)	principales interférences possibles	PA _{litt} (eV)
1	H	13.3	13.1	H ₂ H ₂ O	17.3 19.6
2	H ₂	15.4	15.3		
15	CH ₃	9.8	9.7	CH ₄	14.3
16	CH ₄ O	12.7 13.6	12.5 14	O ₂ H ₂ O CO CO ₂	17.3 23 23.4 19.1
17	OH	13.2	13.1	H ₂ O	18.3
18	H ₂ O	12.6	12.5		
26	C ₂ H ₂	11.4	11.5	C ₂ H ₄	13
28	C ₂ H ₄ CO	10.5 14	10.3 14	CO ₂ C ₂ H ₆	19.5 12.5
29	C ₂ H ₅	8.4	8.3	C ₂ H ₆	12.8
30	C ₂ H ₆ CH ₂ O	11.6 10.9	11.5		
32	O ₂	12.1	12		
42	C ₃ H ₆	9.7	9.5	C ₃ H ₈	11,75
44	C ₃ H ₈ CO ₂	11.1 13.8	11 13.6		

Tableau II-7

Potentiels d'ionisation et d'apparition expérimentaux et théoriques

28,03 uma). Dans ce cas, plusieurs solutions sont envisageables pour l'analyse de ces deux espèces:

a) Discrimination spatiale

Les espèces A₁ et A₂ ne sont pas présentes au même endroit dans la flamme et par conséquent, elles peuvent être étudiées séparément.

C'est le cas par exemple de l'oxygène atomique (15,99 uma) qui présente un potentiel d'ionisation supérieur à celui de CH₄ (16,043 uma), mais qui peut être étudié séparément dans la zone des gaz brûlés, car dans cette région il n'y a plus de méthane.

b) Discrimination selon l'énergie d'ionisation

Si les espèces A_1 et A_2 présentent des potentiels d'ionisation suffisamment différents tels que $PI_{A1} < PI_{A2}$, il est alors possible d'étudier l'espèce A_1 en se plaçant au potentiel P_{A1} tel que $PI_{A1} < P_{A1} < PI_{A2}$. Soit $I_{A1(PA1)}$ l'intensité du signal observé.

Pour étudier l'espèce A_2 , on se place alors au potentiel P_{A2} où les espèces A_1 et A_2 sont ionisées pour former un signal global d'intensité $I_{A(PA2)}$ telle que:

$$I_{A(PA2)} = I_{A1(PA2)} + I_{A2(PA2)}$$

$I_{A1(PA2)}$ et $I_{A2(PA2)}$ représentent les participations respectives des espèces A_1 et A_2 au signal, étudiées au potentiel P_{A2} .

Deux cas sont à envisager:

premier cas:

Les espèces A_1 et A_2 sont en quantité comparable dans la flamme. Il est alors nécessaire de soustraire la participation de A_1 au signal global d'intensité $I_{A(PA2)}$.

Cette correction est réalisée en supposant que le rapport $I_{A1(PA2)} / I_{A1(PA1)}$ est une constante caractéristique de l'espèce A_1 .

On peut alors écrire la relation suivante:

$$\frac{I_{A1(PA2)}}{I_{A1(PA1)}} = \frac{I_{A1\text{pur}(PA2)}}{I_{A1\text{pur}(PA1)}}$$

qui permet de calculer $I_{A2(PA2)}$:

$$I_{A2(PA2)} = I_{A(PA2)} - I_{A1(PA1)} \cdot \frac{I_{A1\text{pur}(PA2)}}{I_{A1\text{pur}(PA1)}}$$

deuxième cas:

Si une des espèces (A_2 par exemple) est fortement majoritaire par rapport à l'autre (A_1), on a immédiatement $X_{A1} \ll X_{A2}$.

Dans le cas où les coefficients de sensibilité du spectromètre $S_{A1(PA2)}$ et $S_{A2(PA2)}$ respectivement pour A_1 et A_2 au potentiel P_{A2} , sont du même ordre de grandeur, nous pouvons alors écrire:

$$S_{A1(PA2)} \cdot X_{A1} \ll S_{A2(PA2)} \cdot X_{A2}$$

d'où:

$$I_{A1(PA2)} \ll I_{A2(PA2)}$$

et finalement:

$$I_{A2(PA2)} = I_{A(PA2)}$$

Pour illustrer cet exemple, envisageons le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ stoechiométrique. L'éthylène C_2H_4 (28,03 uma) peut être observé indépendamment de CO (27,99 uma) à 13 eV car à ce potentiel CO ne s'ionise pas (Tableau II-7). Expérimentalement nous obtenons pour la fraction molaire maximale de l'éthylène $1,66 \cdot 10^{-4}$ à 4 mm de la surface du brûleur.

Inversement, CO ne peut être étudié indépendamment de C_2H_4 ($PI_{\text{CO}} > PI_{\text{C}_2\text{H}_4}$). En faisant néanmoins l'hypothèse que la participation de C_2H_4 au signal à 28 uma obtenu à 15 eV est négligeable devant celle de CO, nous trouvons alors expérimentalement:

$$(X_{\text{CO}})_{4\text{mm}} = 6,2 \cdot 10^{-2}.$$

D'autre part, nous avons déterminé expérimentalement le rapport des coefficients de sensibilité obtenus à 15 eV, dans le cas de ces deux espèces:

$$\text{à } 15 \text{ eV, } \frac{S_{\text{C}_2\text{H}_4}}{S_{\text{CO}}} = 4,8 \text{ d'où } \frac{S_{\text{C}_2\text{H}_4}}{S_{\text{CO}}} \cdot \frac{X_{\text{C}_2\text{H}_4}}{X_{\text{CO}}} \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ à } 4 \text{ mm du brûleur et pour un}$$

potentiel de 15 eV.

$$\text{Finalement } \frac{I_{\text{C}_2\text{H}_4(15\text{eV})}}{I_{\text{CO}(15\text{eV})}} \ll 1 \text{ ce qui valide l'hypothèse formulée précédemment.}$$

c) Etude à partir d'un ou plusieurs fragments:

Les espèces A_1 et A_2 peuvent former des fragments de masses différentes ce qui permet de les étudier.

Ainsi, il est possible de corriger la contribution au signal à 17 uma de la participation de l'isotope $^{13}\text{CH}_4$ dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ (Lazzara et col., 1973). Flamme allumée, on mesure alors près de la surface du brûleur et à 15,5 eV (potentiel d'étude de OH), le rapport β des intensités obtenues à 17 et 15 uma.

$$\beta = \frac{I_{17}}{I_{15}}$$

A cette distance, le signal à 17 uma ne peut être attribué qu'à la présence de $^{13}\text{CH}_4$ tandis que le signal à 15 uma est dû à la fragmentation de CH_4 pour former CH_3^+ .

Les profils à 17 et à 15 uma sont ensuite établis simultanément le long de la flamme. Soient I_{17}^d et I_{15}^d les intensités des signaux obtenus à une distance d de la surface du brûleur. Dans la région des gaz frais, on a :

$$\text{à } 15,5 \text{ eV, } I_{17}^d = I_{OH}^d + I_{13CH_4}^d$$

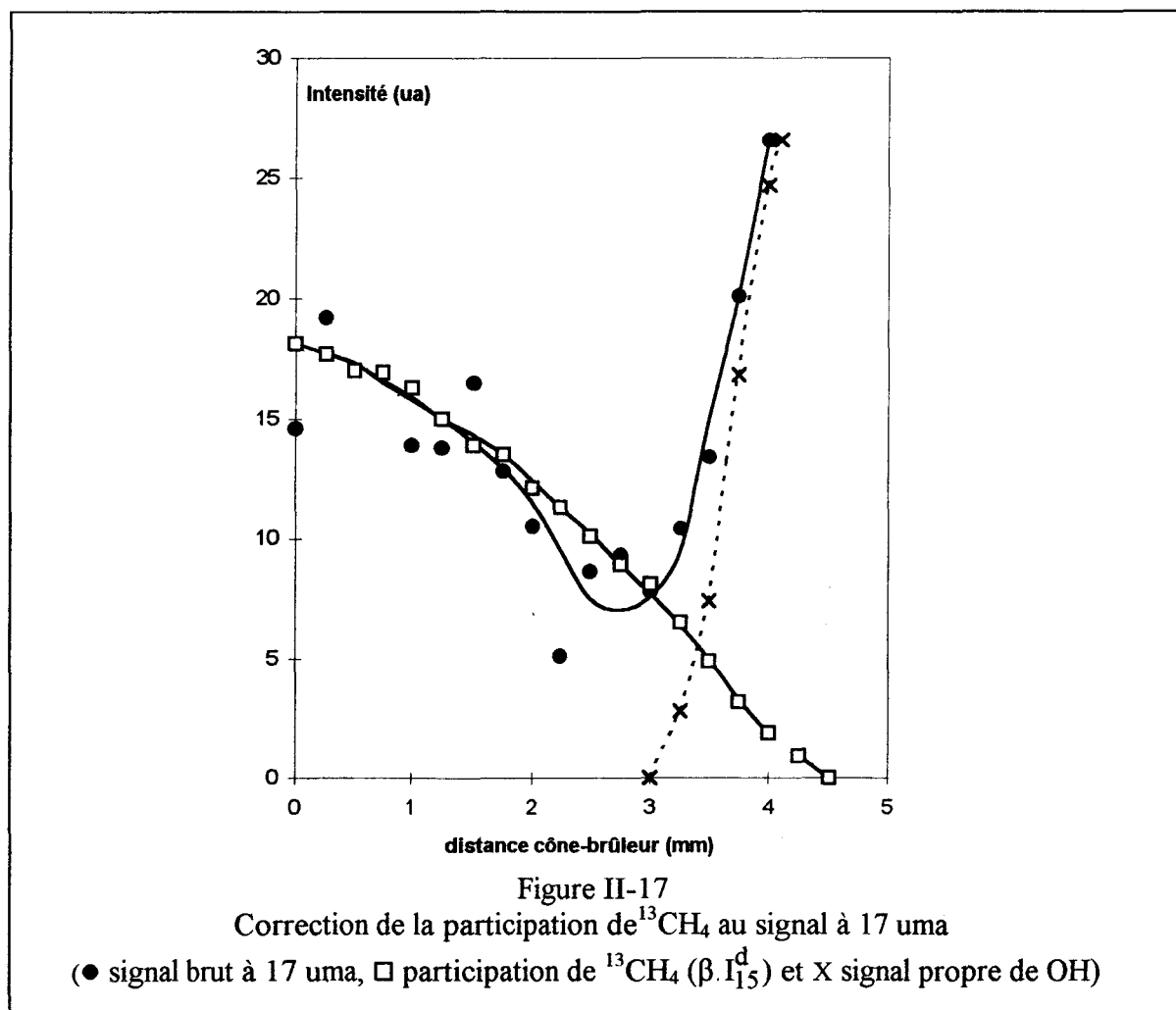
La participation de $^{13}CH_4$ au signal brut est déduite de la relation :

$$I_{13CH_4}^d = \beta \cdot I_{15}^d$$

Nous trouvons finalement :

$$I_{OH}^d = I_{17}^d - \beta \cdot I_{15}^d$$

En toute rigueur, il conviendrait également de tenir compte de la participation du radical méthyle au signal obtenu à 15 uma; c'est sans doute pourquoi $[\beta \cdot I_{15}^d]$ est légèrement supérieur à I_{17}^d à une distance comprise entre 2 et 3 mm au-dessus de la surface du brûleur (Figure II-17).



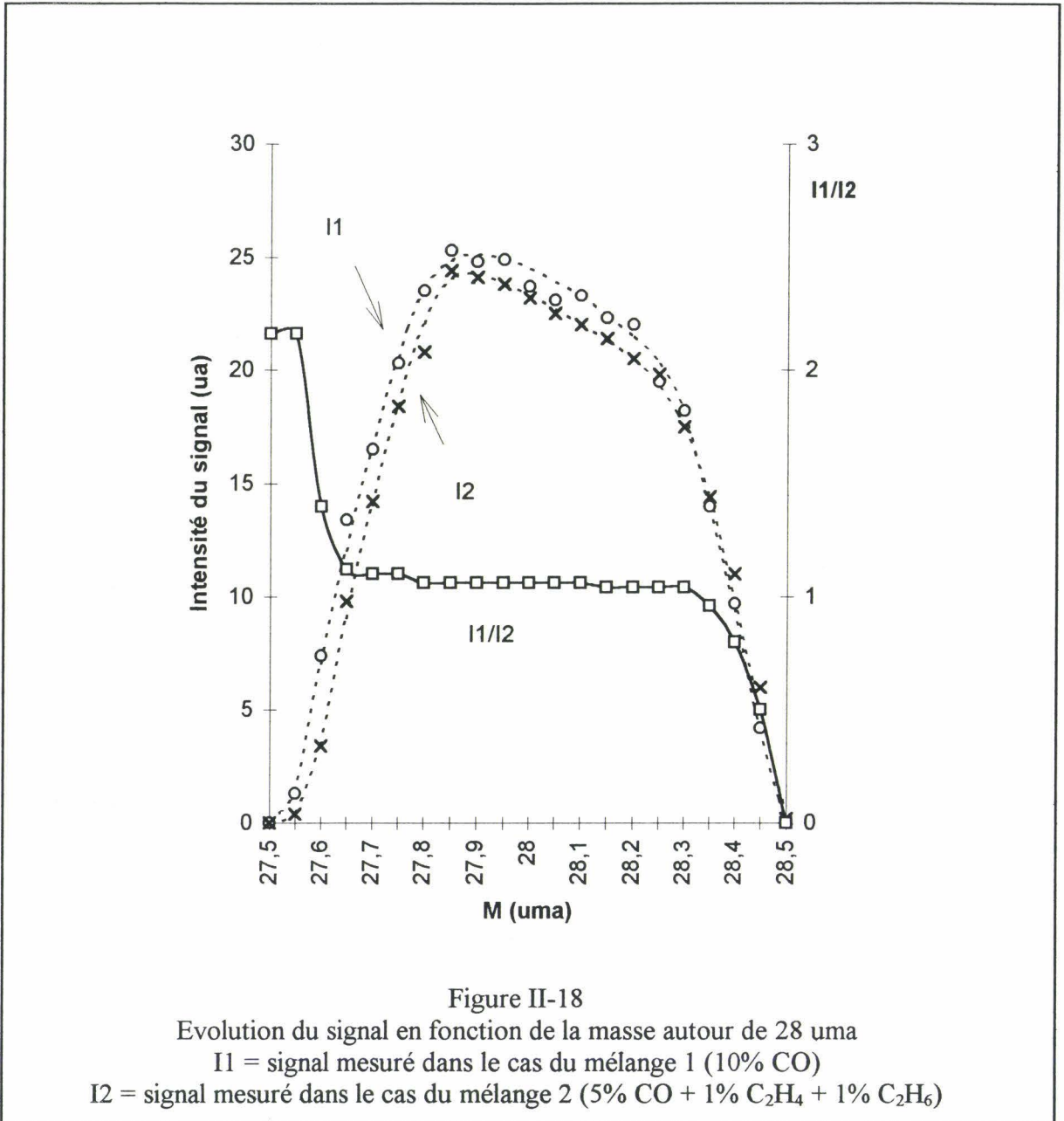
d) Autres méthodes:

- Grâce à l'utilisation d'un spectromètre de masse haute résolution, Hennessy et col. (1984) ont pu séparer en masse:

- CO à 27,99 uma et C₂H₄ à 28,03 uma.
- CHO à 29 uma et C₂H₅ à 29,04 uma.
- CH₂O à 30,01 uma et C₂H₆ à 30,05 uma.

- La plupart des spectromètres n'atteignent pas de telles performances en résolution. C'est pourquoi Peeters et Mahnen (1973a), Vandooren et col. (1981) et Walravens (1993) proposent une méthode permettant de déterminer la contribution de deux espèces de même masse au pic global. La technique consiste à ajuster le réglage en masse de part et d'autre du maximum du pic, de façon à prendre le signal sur les bords. Ainsi Walravens (1993) a pu étudier l'acétone (58,08 uma) dans une flamme de butane (58,12 uma) en enregistrant le signal sur le bord gauche du pic car l'acétone est légèrement plus léger que le butane. Nous avons utilisé cette méthode dans le cas de la flamme C₂H₆/O₂/Ar stoechiométrique, afin d'étudier CO indépendamment à la fois des fragments de C₂H₆ à 28 uma et de C₂H₄ formés dans le front de flamme. Contrairement aux flammes CH₄/O₂/Ar, il est impossible dans ce cas de ne pas tenir compte de la participation de l'éthane et de l'éthylène au signal obtenu à 28 uma.

Nous avons mesuré le signal obtenu en absence de flamme, entre 27,5 et 28,5 uma, dans le cas d'un mélange contenant 10% de CO (mélange 1) et dans le cas d'un mélange comportant 5% de CO, 1% d'éthylène et 1% d'éthane (mélange 2) dilués dans l'Argon. Soient I₁ et I₂ les signaux obtenus respectivement pour les mélanges 1 et 2. CO (27,99 uma) étant légèrement plus léger que l'éthylène (28,03 uma), il est théoriquement possible d'éliminer la participation de C₂H₄ en se plaçant sur le bord gauche du pic. Dans ce cas, le rapport I₁/I₂ est proche de 2 puisqu'il y a deux fois plus de CO dans le mélange 1 que dans le mélange 2. A partir d'une valeur critique de la masse, on observe une diminution importante du rapport I₁ / I₂ car l'éthylène et le fragment de l'éthane à 28 uma participent également au signal I₂ (Figure II-18). Le profil de CO dans la flamme C₂H₆/O₂/Ar est donc établi en se plaçant à une masse inférieure à la masse critique déterminée précédemment.



B) METHODE DE CALIBRAGE

1) Espèces stables O₂, H₂, CO₂, CO, H₂O, Ar

La fraction molaire d'une espèce est reliée à l'intensité I_i due à cette espèce par la relation:

$$I_i = S_i X_i \tag{relation 1}$$

où S_i représente le coefficient de sensibilité du spectromètre par rapport à l'espèce i .

Les espèces stables présentes dans la flamme sont calibrées à partir de mélanges étalon. La différence de température entre le mélange étalon, généralement à température ambiante, et la flamme, entraîne néanmoins une variation non négligeable de la densité d'espèces au sein du faisceau moléculaire ce qui ne permet pas l'étalonnage direct avec le mélange étalon. Mahnen (1973) a cependant montré que le rapport des coefficients de sensibilité de deux espèces i et j , S_i/S_j , est indépendant de la température. Il est donc possible de calibrer n'importe quelle espèce stable i par rapport à une espèce j choisie comme référence (relation 2):

$$(X_i)_{\text{flamme}} = \left(\frac{S_j}{S_i} \right)_{\text{à froid}} \cdot \left(\frac{I_i}{I_j} \right)_{\text{flamme}} \cdot (X_j)_{\text{flamme}} \quad \text{relation 2}$$

Les gaz brûlés sont constitués essentiellement des espèces stables O_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O et Ar , et des espèces radicalaires H , O et OH .

Les espèces O_2 , CO , CO_2 et H_2 sont calibrées à partir de l'Argon selon la méthode de Mahnen (1973) en utilisant les relations:

$$X_{O_2} = \left(\frac{S_{Ar}}{S_{O_2}} \right)_{\text{mélange étalon}} \cdot \left(\frac{I_{O_2}}{I_{Ar}} \right)_{\text{flamme}} \cdot (X_{Ar})_{\text{flamme}} \quad \text{relation 3}$$

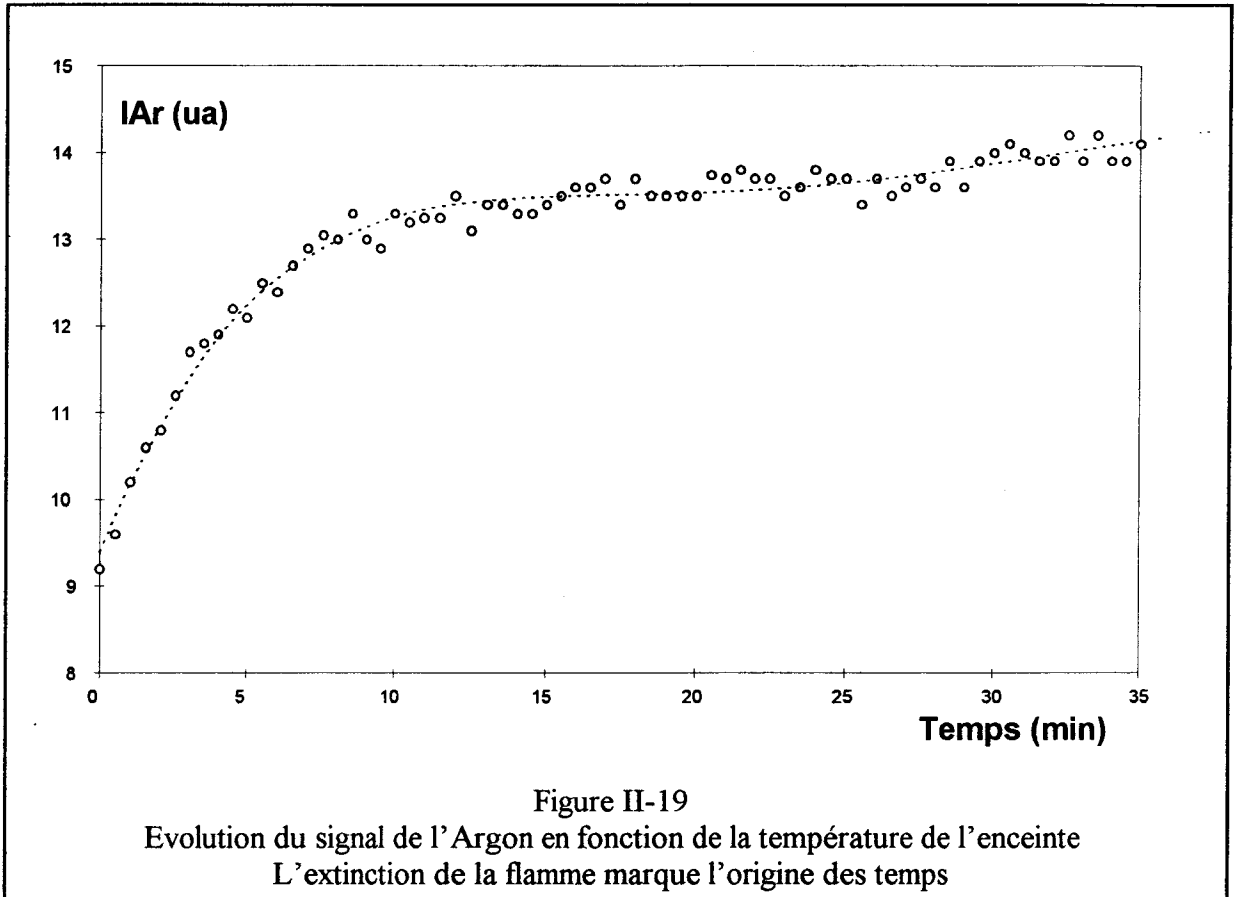
$$X_{H_2} = \left(\frac{S_{Ar}}{S_{H_2}} \right)_{\text{mélange étalon}} \cdot \left(\frac{I_{H_2}}{I_{Ar}} \right)_{\text{flamme}} \cdot (X_{Ar})_{\text{flamme}} \quad \text{relation 4}$$

$$X_{CO_2} = \left(\frac{S_{Ar}}{S_{CO_2}} \right)_{\text{mélange étalon}} \cdot \left(\frac{I_{CO_2}}{I_{Ar}} \right)_{\text{flamme}} \cdot (X_{Ar})_{\text{flamme}} \quad \text{relation 5}$$

$$X_{CO} = \left(\frac{S_{Ar}}{S_{CO}} \right)_{\text{mélange étalon}} \cdot \left(\frac{I_{CO}}{I_{Ar}} \right)_{\text{flamme}} \cdot (X_{Ar})_{\text{flamme}} \quad \text{relation 6}$$

Pour chacune de ces espèces, l'intensité est mesurée successivement en présence de la flamme dans la région des gaz brûlés, puis dans le mélange étalon en conservant les mêmes réglages du spectromètre de masse et du détecteur de phase Lock-in. Il est également nécessaire d'attendre suffisamment longtemps entre les deux mesures afin que la température dans l'enceinte de combustion soit stable et bien reproduite d'un calibrage à l'autre. A titre d'exemple, la figure II-19 montre l'évolution du signal de l'Argon en fonction du temps, juste après l'extinction de la flamme. Le refroidissement de l'enceinte entraîne logiquement une augmentation de la densité moléculaire de l'Argon au sein du faisceau, ce qui a pour conséquence d'augmenter le

signal correspondant. On constate qu'il faut attendre environ 15 minutes pour voir le signal se stabiliser. Au cours de l'étalonnage, la température de l'enceinte est contrôlée au moyen d'un thermocouple chromel - alumel. Après avoir éteint la flamme, c'est seulement lorsque la température est stable que la mesure avec le mélange étalon est effectuée, c'est-à-dire 15 minutes après l'extinction de la flamme.



La composition des mélanges étalon nécessaires au calibrage de O₂, H₂, CO et CO₂ est donnée dans le tableau II-8 (étalons 1 et 2):

Le calibrage de l'eau est réalisé en supposant la conservation du rapport C/O ou C/H en tout point de la flamme, c'est-à-dire en écrivant les deux relations suivantes:

$$\left(\frac{X_{CH_4}}{X_{O_2}} \right)_{\text{mélange initial}} = \left(\frac{X_{CO} + X_{CO_2}}{2X_{O_2} + 2X_{CO_2} + X_{CO} + X_{H_2O}} \right)_{\text{gaz brûlés}} \quad \text{relation 7a}$$

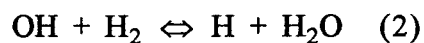
$$\left(\frac{X_{CH_4}}{4X_{CH_4}} \right)_{\text{mélange initial}} = \left(\frac{X_{CO} + X_{CO_2}}{2X_{H_2} + 2X_{H_2O}} \right)_{\text{gaz brûlés}} \quad \text{relation 7b}$$

Espèces	FRACTIONS MOLAIRES			
	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4
O ₂	-	4 10 ⁻²	-	-
Ar	7,5 10 ⁻¹	9,6 10 ⁻¹	7,12 10 ⁻¹	9,09 10 ⁻¹
H ₂	5 10 ⁻²	-	4,97 10 ⁻²	-
CO	10 ⁻¹	-	5 10 ⁻²	-
CO ₂	10 ⁻¹	-	4,9 10 ⁻²	-
CH ₄	-	-	1,01 10 ⁻¹	-
C ₂ H ₆	-	-	9,4 10 ⁻³	-
C ₂ H ₄	-	-	8,6 10 ⁻³	-
C ₂ H ₂	-	-	-	9,1 10 ⁻²
C ₃ H ₈	-	-	10 ⁻²	-
C ₃ H ₆	-	-	1,02 10 ⁻²	-

Tableau II-8
Composition des mélanges étalon

2) Espèces réactives H, O et OH

Les fractions molaires de H, O et OH sont calculées en utilisant la méthode du pseudo-équilibre dans les gaz brûlés. Peeters et Mahnen (1973b) ont montré que dans le cas de flammes CH₄/O₂ basse pression, les réactions 1, 2 et 3 sont équilibrées dans cette région.



Connaissant la température, il est donc possible à partir des constantes d'équilibre K₁, K₂ et K₃ des réactions 1, 2 et 3, de calculer les fractions molaires X_O, X_H et X_{OH} à l'aide des relations suivantes:

$$X_{\text{OH}} = \left(K_3 \cdot X_{\text{H}} \cdot X_{\text{O}_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{relation 8}$$

$$X_{\text{H}} = \frac{K_2 \cdot X_{\text{H}_2} \cdot X_{\text{OH}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{relation 9}$$

$$X_{\text{O}} = \frac{K_1 \cdot X_{\text{H}} \cdot X_{\text{O}_2}}{X_{\text{OH}}} \quad \text{relation 10}$$

L'emploi de cette méthode dans nos conditions expérimentales est justifié dans le chapitre III.

Une relation supplémentaire est apportée grâce à la conservation des espèces:

$$\left(X_{\text{Ar}} + X_{\text{O}_2} + X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2} + X_{\text{H}_2} + X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{H}} + X_{\text{O}} + X_{\text{OH}} \right)_{\text{gaz brûlés}} = 1$$

relation 11

Le calibrage des espèces présentes dans les gaz brûlés consiste donc à résoudre un système de 9 équations (relations 3 à 11) à 9 inconnues, c'est-à-dire: X_{Ar} , X_{O_2} , X_{CO} , X_{CO_2} , X_{H_2} , $X_{\text{H}_2\text{O}}$, X_{H} , X_{O} et X_{OH} .

3) Espèces stables CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 et C_3H_8

En plus des espèces mentionnées précédemment, d'autres espèces sont présentes dans les gaz frais et le front de flamme. Les espèces stables CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 et C_3H_8 , sont calibrées selon la méthode de Mahnen. Les compositions des mélanges étalon utilisés dans ce cas sont regroupées dans le tableau II-8 (étalons 3 et 4).

4) Espèces CH_2O , CH_3 et C_2H_5

Les espèces CH_2O , CH_3 , et C_2H_5 sont calibrées selon la méthode relative des sections efficaces d'ionisation. Leur fraction molaire X_i est donnée par la relation suivante:

$$X_i = \frac{Q_j}{Q_i} \cdot \frac{I_i}{I_j} \cdot X_j$$

relation 12

où j est une molécule stable « similaire » à l'espèce i à calibrer. Q_i et Q_j sont les sections efficaces d'ionisation moléculaire des espèces i et j. Les intensités I_i et I_j doivent être mesurées à un potentiel tel que l'incrément soit respectivement le même, au-dessus des potentiels d'ionisation des espèces i et j.

Par exemple, CH_3 peut être calibré à partir de CH_4 selon la relation 13:

$$X_{\text{CH}_3} = \frac{Q_{\text{CH}_4}}{Q_{\text{CH}_3}} \cdot \frac{I_{\text{CH}_3}}{I_{\text{CH}_4}} \cdot X_{\text{CH}_4}$$

relation 13

Dans le cas de CH_2O et C_2H_5 , le calibrage est effectué en prenant respectivement les espèces O_2 et C_2H_6 comme références.

En première approximation, nous supposons la loi d'additivité des sections efficaces d'ionisation atomique (Vandooren et col., 1981). Par exemple, nous avons dans le cas de CH₄ et CH₃:

$$Q_{\text{CH}_4} = Q_{\text{C}} + 4Q_{\text{H}}$$

$$Q_{\text{CH}_3} = Q_{\text{C}} + 3Q_{\text{H}}$$

Les valeurs des sections efficaces d'ionisation atomique Q_{C} , Q_{H} et Q_{O} sont respectivement égales à 1,8; 0,65 et 1,3 (Vandooren et col., 1981).

IV) MESURE DE LA TEMPERATURE

A) LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le profil de température le long de la zone réactionnelle est établi selon la méthode du thermocouple recouvert. Cette technique consiste à mesurer la force électromotrice à la jonction de deux métaux de compositions différentes ce qui permet d'accéder finalement à la température du milieu.

Le thermocouple utilisé est en Pt - Rh 18 (Platine rhodié 30% - Platine rhodié 6%). Il permet la mesure de températures inférieures à environ 2200 K.

La conception du thermocouple est dictée par les considérations suivantes (Figures II-20 et II-21):

1) Perturbations hydrodynamiques

L'introduction du thermocouple induit des perturbations hydrodynamiques de l'écoulement gazeux. Celles-ci sont minimisées en réduisant au maximum le diamètre des fils conducteurs. Dans notre cas, la jonction est réalisée à partir de fils de diamètre 100 µm.

2) Tenue mécanique à la chaleur

Dans une flamme, le profil de température est caractérisé par un gradient important le long de la zone réactionnelle. Ceci est susceptible d'induire des changements de géométrie du

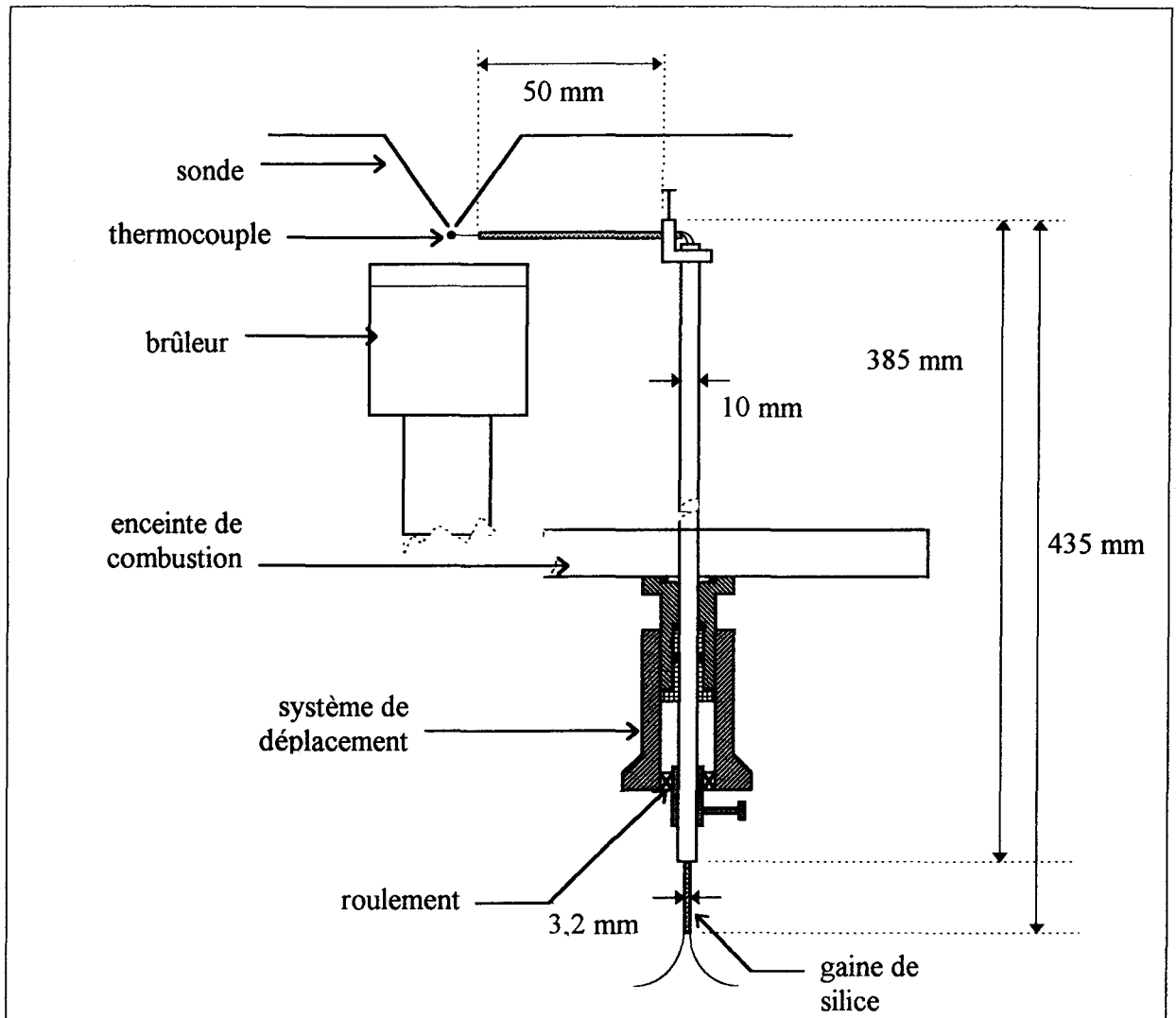


Figure II-20
Le thermocouple et son support

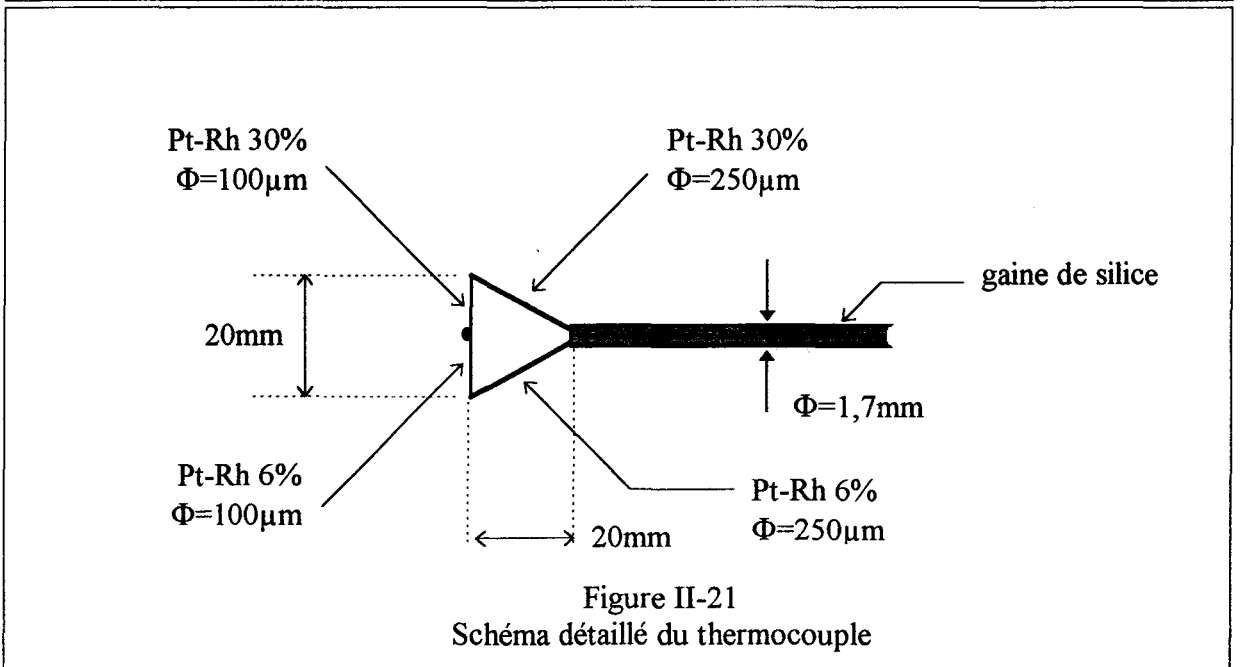


Figure II-21
Schéma détaillé du thermocouple

thermocouple, notamment à cause de la dilatation des fils, ce qui entraîne une modification de la position de la jonction par rapport au cône de prélèvement. Une bonne tenue mécanique du thermocouple à la chaleur est obtenue au moyen d'une fourche de faible dimension, composée de fils de diamètre 250 μm (Figure II-21). Les extrémités de la fourche sont à 10 mm environ de la jonction, ce qui est suffisant pour ne pas perturber l'écoulement gazeux au point de mesure. Les compositions des fils sont identiques à celles des fils de 100 μm , de part et d'autre de la jonction.

La rigidité du système est améliorée grâce à une gaine en silice de diamètre 1,7 mm, disposée à 2 cm de la jonction, perpendiculairement à l'écoulement gazeux, et dans laquelle sont insérés les fils de diamètre 250 μm . Nous avons établi les profils de température de deux façons, depuis les gaz frais vers les gaz brûlés, et depuis les gaz brûlés vers les gaz frais; aucun déplacement du gradient de température n'est observé, ce qui nous permet de supposer que la présence de la gaine en silice ne perturbe pas la mesure.

3) Réactions catalytiques

Il est nécessaire de recouvrir le thermocouple d'un film protecteur afin que des réactions ne se produisent pas à la surface des fils, par effet catalytique. La conséquence serait alors une augmentation locale de la température non représentative de la température propre à la flamme.

Le recouvrement est obtenu en déposant à la surface du thermocouple, une solution contenant 6 à 8% d'oxyde de Beryllium et 94 à 92% d'oxyde d'Yttrium dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré chaud. On introduit ensuite le thermocouple dans la zone oxydante d'une flamme de bec bunsen (1900 K environ). Cette opération est répétée un grand nombre de fois, de façon à obtenir un film mince qui isole totalement le thermocouple du milieu ambiant.

La qualité du recouvrement a été contrôlée de diverses façons:

- bien recouvert, le film présente un aspect gris - blanc uniforme ce qui a été vérifié avec un binoculaire,
- la présence ponctuelle de réactions catalytiques sur les fils entraîne des surtensions en surface visibles à l'oeil nu, en présence de flamme,

- les réactions catalytiques sont dues essentiellement à la présence des espèces réactives H, O et OH (recombinaisons radicalaires). Comme ces espèces sont en concentration importante dans la région des gaz brûlés, le gradient de température se déplace sous l'effet de ces réactions, suivant que l'on dresse le profil respectivement depuis les gaz frais vers les gaz brûlés et depuis les gaz brûlés vers les gaz frais. En un point fixe le long du gradient, la température mesurée dans le premier cas est inférieure à celle obtenue dans le second cas (phénomène d'hystérésis). Ce phénomène a notamment été observé au laboratoire, au cours de l'étude d'une flamme d'éther par thermocouple non recouvert. La superposition des deux profils de température établis dans les deux sens, permet donc de contrôler l'absence d'échauffement du thermocouple dû aux réactions catalytiques parasites.

4) Position de la jonction

Afin d'analyser la chimie de la flamme, il est important que le profil de température puisse être superposé avec les profils de fractions molaires obtenus pour les différentes espèces présentes.

Il est admis que la mesure de température est représentative du point de prélèvement pour une distance entre la jonction et l'extrémité du cône de prélèvement équivalente à deux fois le diamètre du trou d'extraction (Biordi, 1977). Le thermocouple est donc placé à 200 μm environ de l'extrémité du cône en quartz. Un système de déplacement comparable à celui du brûleur, permet de positionner finement le thermocouple. La position de la jonction est ensuite contrôlée au moyen d'une lunette de visée.

5) Pertes par conduction

Elles se produisent sous l'effet d'un gradient de température.

Comme les flammes étudiées sont unidimensionnelles, les variables macroscopiques et notamment la température, sont indépendantes de la position radiale pour une distance fixée par rapport à la surface du brûleur.

La fourche, les fils de 100 μm et la gaine en silice sont donc placés dans un plan perpendiculaire à l'écoulement gazeux, c'est-à-dire parallèle à la surface du brûleur. Le système de mesure est ainsi placé le long d'une isotherme et les pertes par conduction sont minimisées.

B) CORRECTIONS DES PERTES PAR RADIATION

Au contraire des pertes par conduction, les pertes par radiation ne peuvent être évitées. Elles s'accompagnent de l'émission d'une lumière rouge, visible au niveau des fils et de la jonction du thermocouple. Il est nécessaire d'en tenir compte pour l'étude des flammes, puisqu'à environ 1000 K elles ne sont plus négligeables.

En considérant l'équilibre thermique atteint et en négligeant les pertes par conduction, le bilan énergétique au niveau de la jonction s'écrit (par unité de longueur):

$$h\pi d(T_g - T_c) = \sigma \epsilon \pi d(T_c^4 - T_o^4) \quad (\text{relation 1})$$

avec:

- h = coefficient d'échange de chaleur par convection,
- d = diamètre de la jonction,
- ϵ = coefficient d'émissivité du thermocouple,
- σ = constante de Stephan - Boltzmann,
- T_o = température de la paroi qui absorbe l'énergie rayonnée.

La méthode de compensation électrique (Wagner et col., 1960) permet de déterminer l'écart ($T_g - T_c$) entre la température « vraie » (T_g) du milieu et la température mesurée (T_c).

Cette méthode consiste à comparer la température du thermocouple dans la flamme et dans le vide lorsqu'on fait circuler, dans le thermocouple, un courant alternatif haute tension d'intensité i :

- Dans le vide, l'apport extérieur d'énergie par le gaz est nul. L'énergie électrique fournie au thermocouple par unité de longueur, est donc égale à la perte de chaleur par radiation:

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

avec R = résistance du thermocouple par unité de longueur.

- Dans la flamme, l'équation de bilan (1) devient:

$$(Ri^2)_{\text{flamme}} + B(T_g - T_c) = A(T_c^4 - T_o^4) \quad (\text{relation 3})$$

La figure II-22 montre l'évolution de i^2 en fonction de T_c , respectivement dans l'enceinte où règne un vide poussé ($\sim 5 \cdot 10^{-6}$ Torr) et dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ stoechiométrique à 40 Torr.

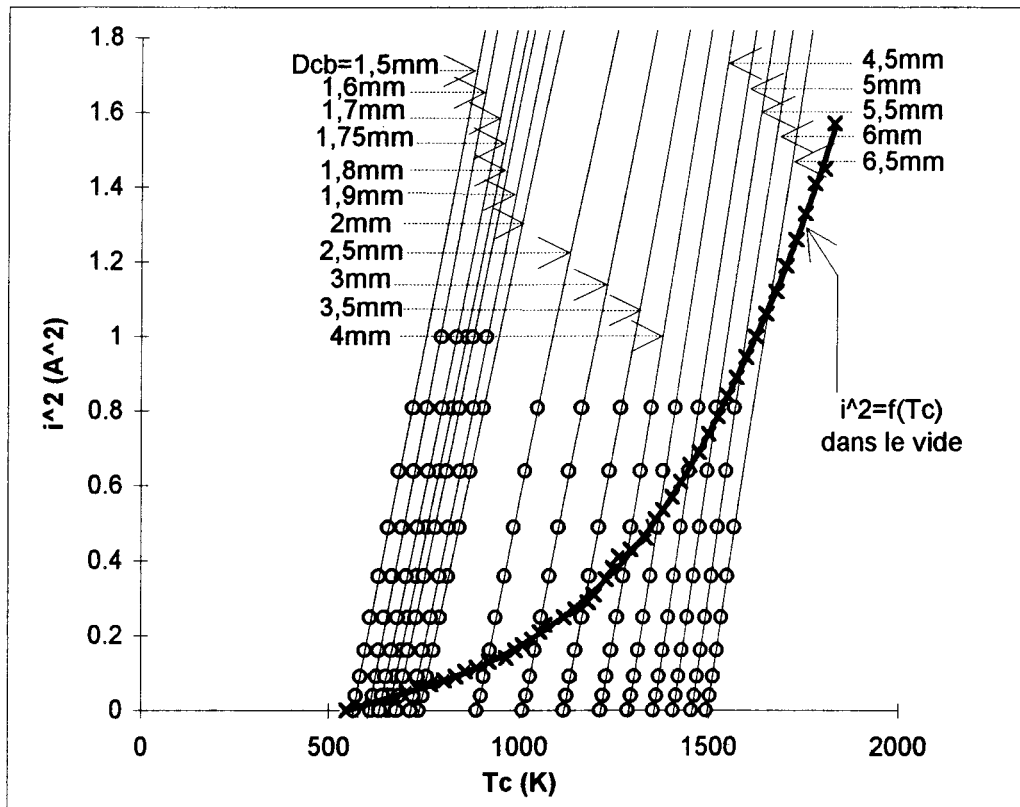


Figure II-22

Evolution de i^2 (i^2) en fonction de T_c dans le vide et dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ stoechiométrique à 40 Torr; D_{cb} est la distance entre le cône de prélèvement et le brûleur

Dans ce dernier cas, i^2 est mesurée en fonction de T_c en différents points de la flamme. On obtient ainsi un réseau de droites « sensiblement » parallèles entre-elles. Au point d'intersection d'une des droites avec la courbe obtenue dans le vide, on a $(Ri^2)_{\text{flamme}} = (Ri^2)_{\text{vide}}$. La combinaison des relations (2) et (3) permet alors d'écrire: $B(T_g - T_c) = 0$ et par conséquent $T_g = T_c$.

La température vraie du gaz (T_g) est donc déterminée en chaque point de la flamme, en reportant l'abscisse du point d'intersection des courbes $i^2 = f(T_c)$ obtenues dans le vide et dans la flamme.

Cette étude est menée pour chacune des flammes étudiées. A titre d'exemple, la figure II-23 montre les profils de température corrigé et non corrigé des pertes par radiation, obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ stoechiométrique stabilisée à 40 Torr. On constate que la correction entraîne un écart de température de l'ordre de 200 K dans les gaz brûlés.

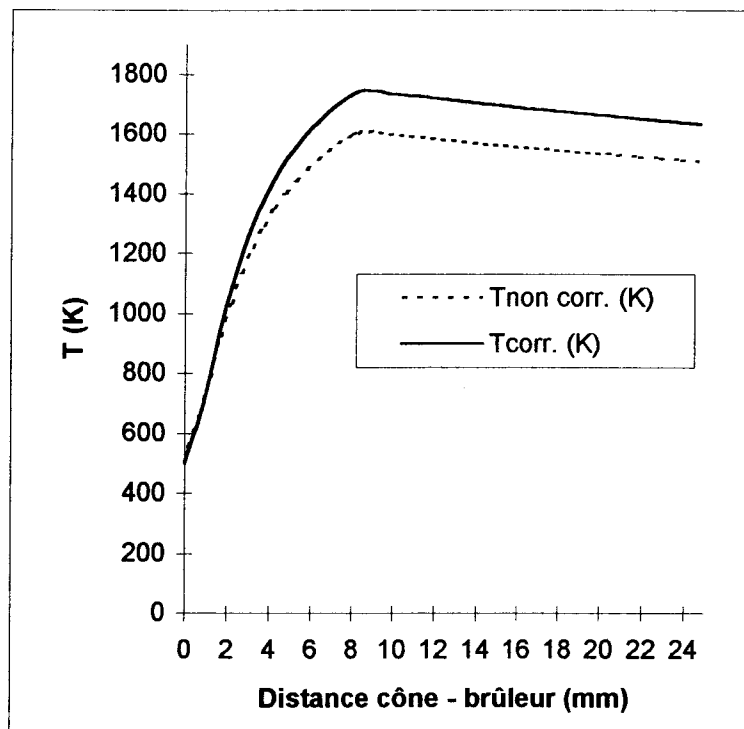


Figure II-23

Profils de température corrigé et non corrigé des pertes par radiation dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ stoechiométrique stabilisée à 40 Torr, en présence du cône de prélèvement

CHAPITRE III
ANALYSE DES FLAMMES DE PREMELANGE
CH₄/O₂/Ar ET C₂H₆/O₂/Ar

Dans ce chapitre, nous présentons les premiers résultats obtenus au laboratoire dans le cas de l'analyse de structure de flammes par FM/SM. L'étude porte sur des flammes laminaires de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$. Après avoir validé la méthode expérimentale en comparant nos résultats avec des résultats issus de la littérature, nous avons effectué la modélisation des phénomènes observés expérimentalement. Deux mécanismes récents, issus de la littérature et élaborés afin de reproduire, entre autres, la combustion des flammes que nous avons étudiées, ont été postulés. La validation d'un mécanisme chimique est obtenue lorsque la confrontation entre l'expérience et la modélisation est satisfaisante. La compréhension des processus chimiques qui interviennent au cours de la combustion est alors envisageable grâce à l'analyse des vitesses des réactions. Après avoir dégagé les réactions principales qui décrivent la combustion selon chacun des deux mécanismes, nous mettons en évidence et discutons les différences observées.

I) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE: LES SCHEMAS D'OXYDATION DES HYDRO-CARBURES

La combustion des hydrocarbures fait intervenir des processus chimiques complexes même dans le cas d'un combustible simple comme le méthane.

De nombreuses études, à la fois expérimentales et par modélisation, ont été entreprises sur le méthane. Elles ont conduit à la mise au point de mécanismes chimiques plus ou moins complexes, prenant en compte les systèmes H_2/O_2 , CO/CO_2 et C_1/C_2 . Des modèles cinétiques plus récents, incluent également la voie d'oxydation en C_3 .

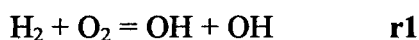
Les mécanismes d'oxydation du monoxyde de carbone et de l'hydrogène moléculaire sont désormais relativement bien connus. En revanche, des incertitudes subsistent encore dans le cas du système $\text{C}_1/\text{C}_2/\text{C}_3$.

A) LE SYSTEME H_2/O_2

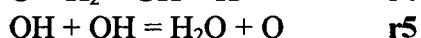
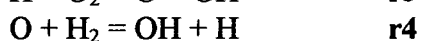
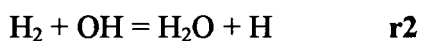
Ce système a été largement étudié de sorte que le schéma cinétique est désormais bien établi (Figure III-1).

La réaction de ramification $H + O_2 = OH + O$ est la plus importante. Combinée aux réactions **r2**, **r4** et **r5**, elle forme un « pool » de radicaux H, O et OH. Ces radicaux sont responsables de l'oxydation des hydrocarbures, en condition de flammes.

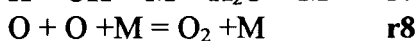
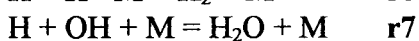
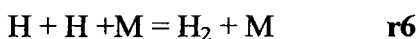
initiation



propagation, ramification



recombinaison



formation et consommation de HO₂

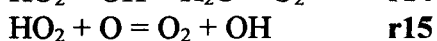
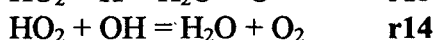
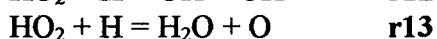
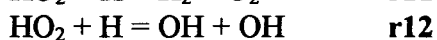
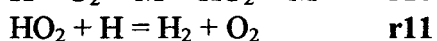


Figure III-1
Le sous système H₂/O₂
(la numérotation des réactions est spécifique à ce sous chapitre)

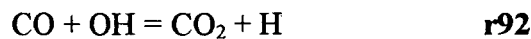
Dans les systèmes basse pression, la réaction **r10** formant HO₂ est peu significative. Les réactions **r10** à **r15** peuvent donc être négligées.

Enfin les réactions trimoléculaires **r6** à **r9** sont à l'origine de la lente décroissance des concentrations en radicaux H, O et OH dans la région des gaz brûlés. Cependant, ces réactions ne sont pas suffisamment importantes pour perturber l'équilibre partiel.

B) LE SYSTEME CO/CO₂:

L'oxydation d'un hydrocarbure se termine dans la région des gaz brûlés par l'oxydation lente de CO en CO₂ à travers les voies d'oxydation en C₁ et C₂.

Le schéma d'oxydation du monoxyde de carbone est simple; la réaction réversible:



est la voie principale de formation de CO₂ dans les flammes.

C) LE SYSTEME C₁/C₂/C₃

1) Généralités

La figure III-2 montre le diagramme général d'oxydation du méthane proposé par Warnatz (1981). Grâce à cette représentation, nous voyons nettement apparaître la voie principale d'oxydation en C₁ qui consiste en l'oxydation progressive de CH₄ pour former successivement le radical méthyle (CH₃), le formaldéhyde (CH₂O), le radical formyle (HCO) et le monoxyde de carbone (CO). Ce sont les radicaux H, O et OH issus du système H₂/O₂, qui réagissent principalement avec le méthane et les produits subséquents. Dans le cas d'un mélange pauvre en méthane, cette voie d'oxydation est très largement dominante.

Pour un mélange stoechiométrique ou riche, il est nécessaire de tenir compte de la seconde voie d'oxydation en C₂. Cette voie est alimentée par la recombinaison du radical méthyle qui

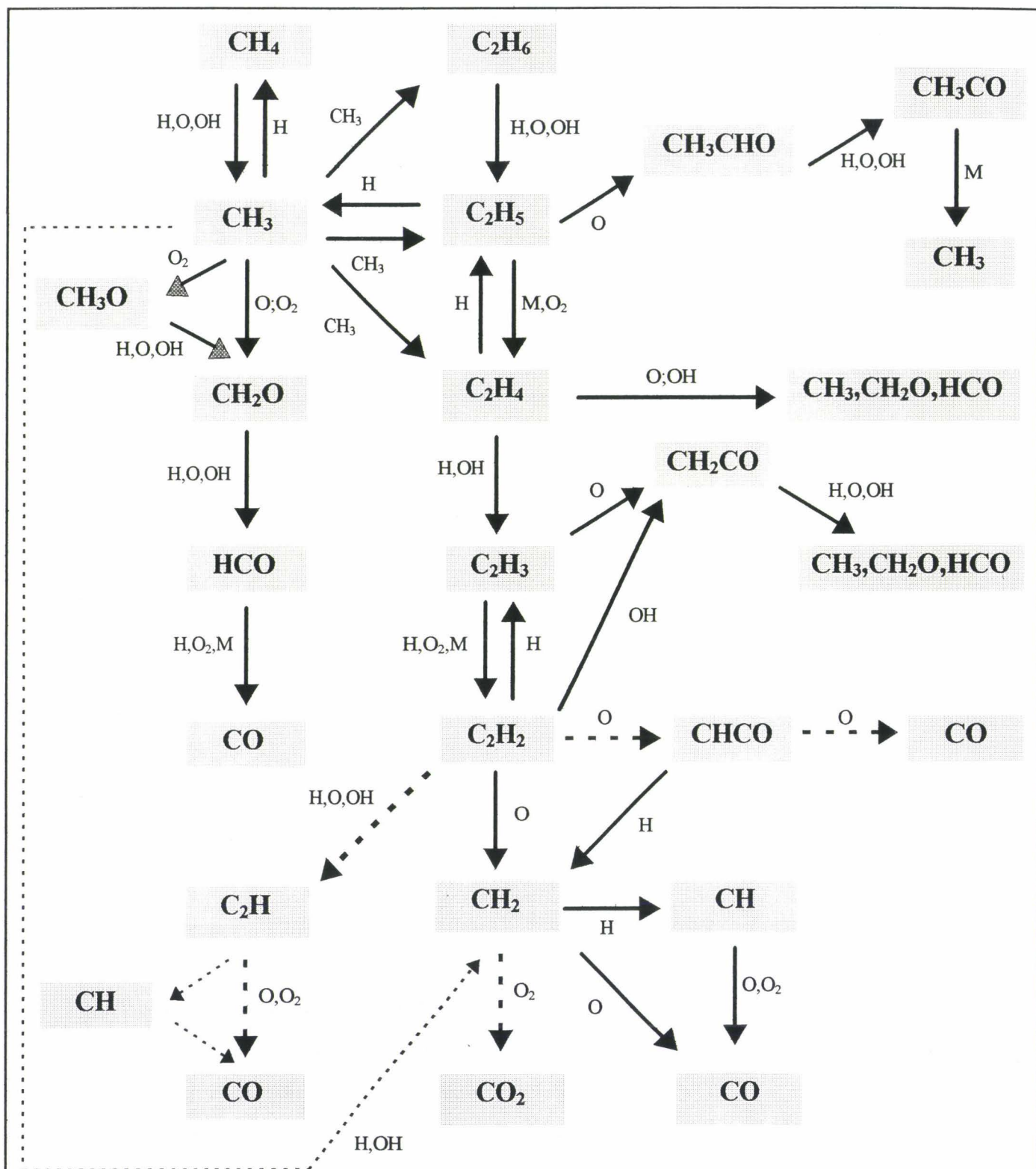


Figure III-2
Diagramme général d'oxydation des hydrocarbures en C_1 et C_2 selon Warnatz (1981)
modifié par:

- $-\cdot-\cdot-$ Warnatz (1984)
- $-\cdot-\cdot-\cdot-$ Hennessy et col. (1986)
- \blacktriangleright Westbrook et Dryer (1981)

produit l'éthane (C_2H_6), le radical éthyle (C_2H_5) et l'éthylène (C_2H_4). Il se forme ensuite le radical vinyle (C_2H_3), l'acétylène (C_2H_2), le radical méthylène (CH_2) et enfin le monoxyde de carbone (CO).

Le radical méthyle peut être régénéré de plusieurs façons:

- directement à partir du radical éthyle et de l'éthylène,
- à partir du radical vinyle et de l'acétylène en passant par l'intermédiaire réactionnel CH_2CO .

CH_2O et HCO peuvent être de nouveaux produits à partir:

- de l'éthylène,
- du radical vinyle et de l'acétylène en passant par CH_2CO .

La formation de CH_3CHO à partir du radical éthyle est peu significative.

Dans une autre publication, Warnatz (1984) a été amené à ajouter d'autres chemins réactionnels (en pointillés gras sur la figure III-2). Ils concernent la formation du monoxyde de carbone à partir de l'acétylène en passant par les radicaux $CHCO$ ou C_2H , et la formation du dioxyde de carbone à partir du radical méthylène.

Westbrook et Dryer (1981) recommandent de plus la formation de CH_3O à partir du radical méthyle. Ce chemin réactionnel est également inclus dans le mécanisme proposé par Hennessy et col. (1986) pour décrire la combustion du méthane et de l'éthane dans des flammes laminaires de prémélange. Ces derniers auteurs supposent également que le radical méthylène se forme aussi à partir du radical méthyle.

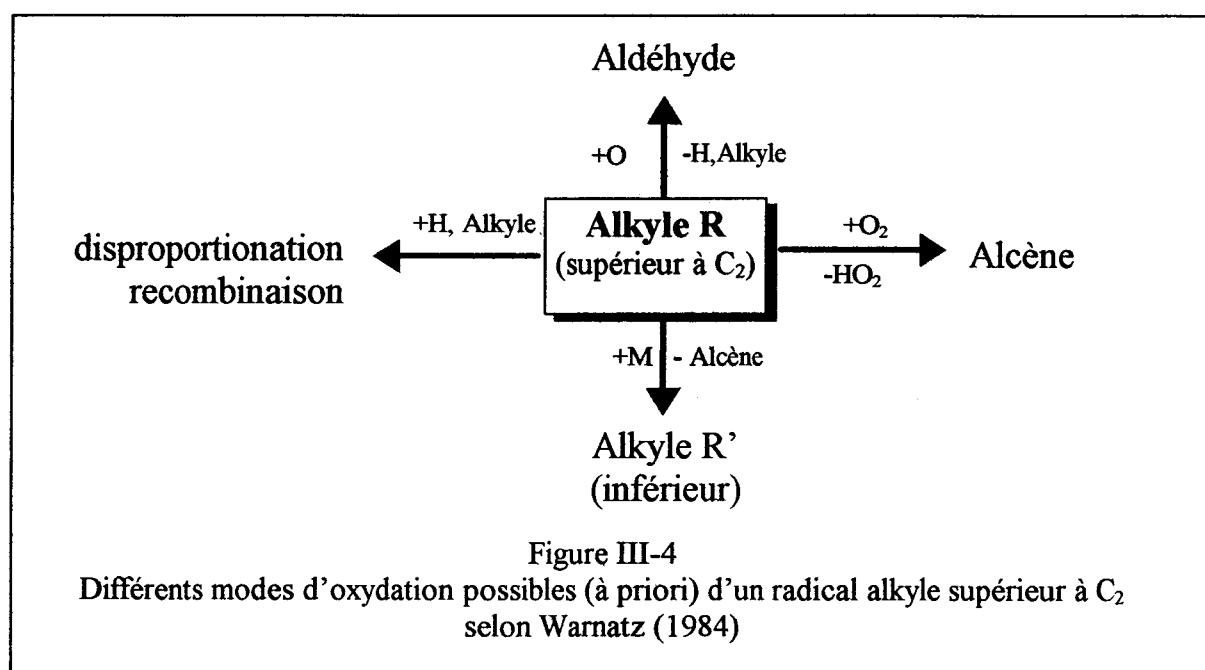
Surdyk (1994) a testé différents mécanismes chimiques d'oxydation du méthane. Les modèles choisis sont ceux développés récemment par Hennessy et col. (1986), Puri et col. (1987), Karra et col. (1988), Fukutani et col. (1991), Egolfopoulos et col. (1991) et Tan et col. (1994). Le mécanisme de Puri et col. (1987) a été élaboré à partir de l'étude de flammes de diffusion à contre courant CH_4/Air ; il comprend 26 espèces chimiques impliquées dans 78 réactions réversibles. Celui de Karra et col. (1988) a été mis au point pour rendre compte de la combustion à pression atmosphérique d'un mélange $CH_3Cl/CH_4/O_2/Ar$ dans une flamme; il comprend 28 espèces impliquées dans 95 réactions réversibles. Le mécanisme proposé par Fukutani et col. (1991) a été validé à partir de données expérimentales sur les vitesses de flamme CH_4/Air de différentes richesses (27 espèces, 82 réactions). Le modèle développé par

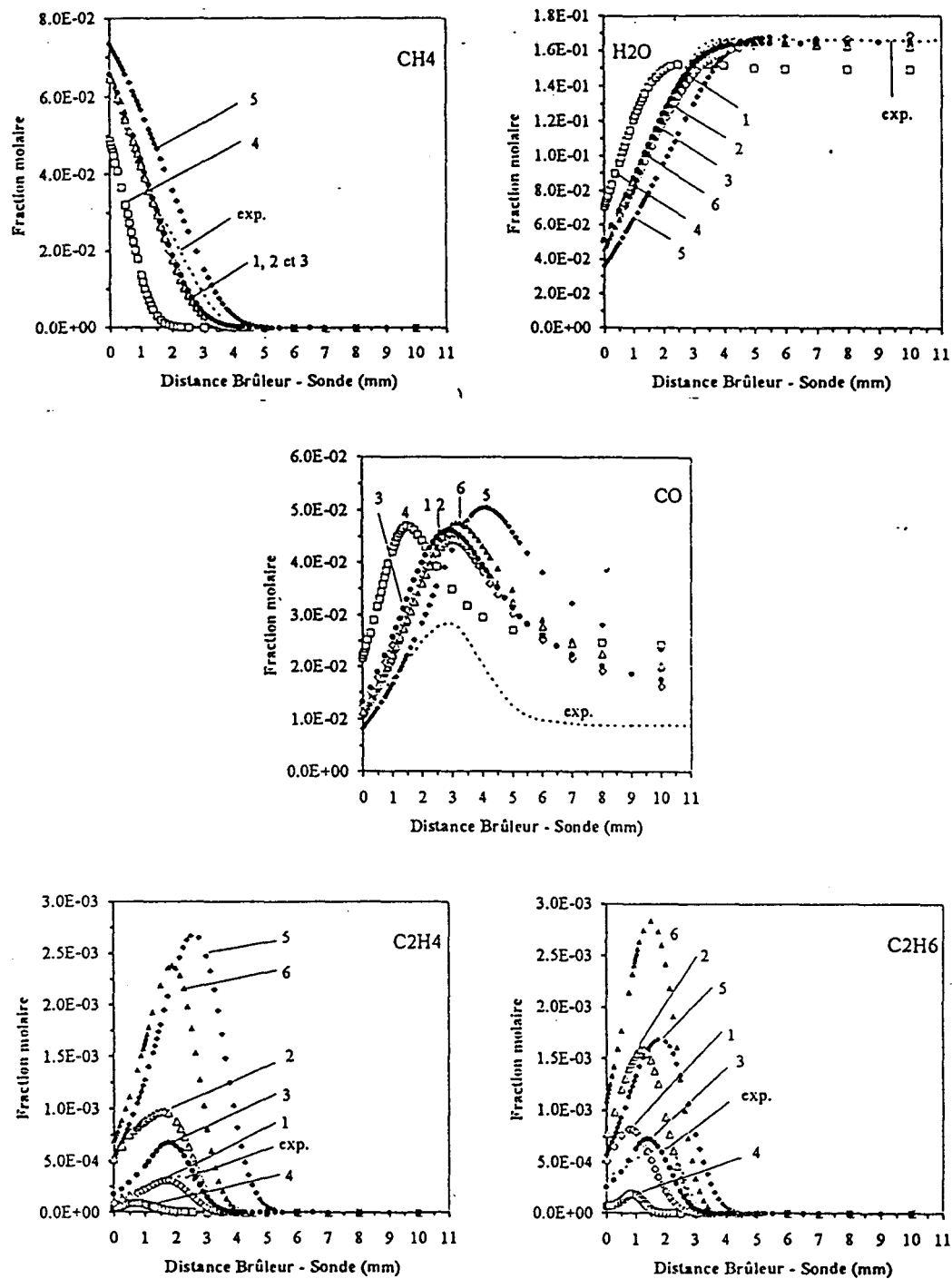
Egolfopoulos et col. (1991) a été élaboré à partir de l'étude de vitesses de flammes de mélanges CH₃OH/Air et CH₄/Air (37 espèces, 173 réactions), et celui de Tan et col. (1994) à partir d'expériences concernant l'oxydation des constituants majoritaires du gaz naturel en réacteur parfaitement agité; ce dernier mécanisme est plus détaillé et il comprend 65 espèces impliquées dans 453 réactions.

La comparaison des profils de fractions molaires simulés, obtenus à partir des différents modèles cinétiques (Figure III-3, p89), montre des désaccords importants, même dans le cas des espèces majoritaires CH₄, H₂O, CO et CO₂, notamment en ce qui concerne leur cinétique globale (décalage des profils). C'est pour les espèces hydrocarbonées intermédiaires en C₂ que la dispersion des résultats est la plus grande. Ainsi, dans le cas de l'éthane et de l'éthylène, les valeurs de fractions molaires maximales varient environ d'un facteur dix.

Une connaissance précise des mécanismes d'oxydation des espèces en C₁ et C₂ constitue néanmoins la base fondamentale pour comprendre et modéliser la combustion des hydrocarbures, quels qu'ils soient.

Warnatz (1984) estime que dans les flammes d'hydrocarbures supérieurs (alcanes allant jusqu'à l'octane), les réactions conduisant à la formation des fragments en C₁ et C₂ sont trop rapides pour limiter la vitesse globale de combustion. L'alcane est d'abord attaqué par les radicaux H, O et OH pour produire le radical alkyle conjugué. A priori, l'oxydation de ce dernier peut se dérouler selon quatre modes schématisés sur la Figure III-4:





--- Résultats expérimentaux (Surdyk, 1994)
 1 Hennessy et col. (1986)
 2 Puri et col. (1987)
 3 Karra et col. (1988)

4 Fukutani et col. (1991)
 5 Tan et col. (1994)
 6 Egolfopoulos et col (1991)

Figure III-3

Comparaison expérience/modélisation pour différents mécanismes chimiques d'oxydation du méthane (Surdyk (1994))

1) Décomposition thermique:



avec R' = Radical Alkyle Inférieur et R = alcane

2) Réaction avec l'oxygène moléculaire:

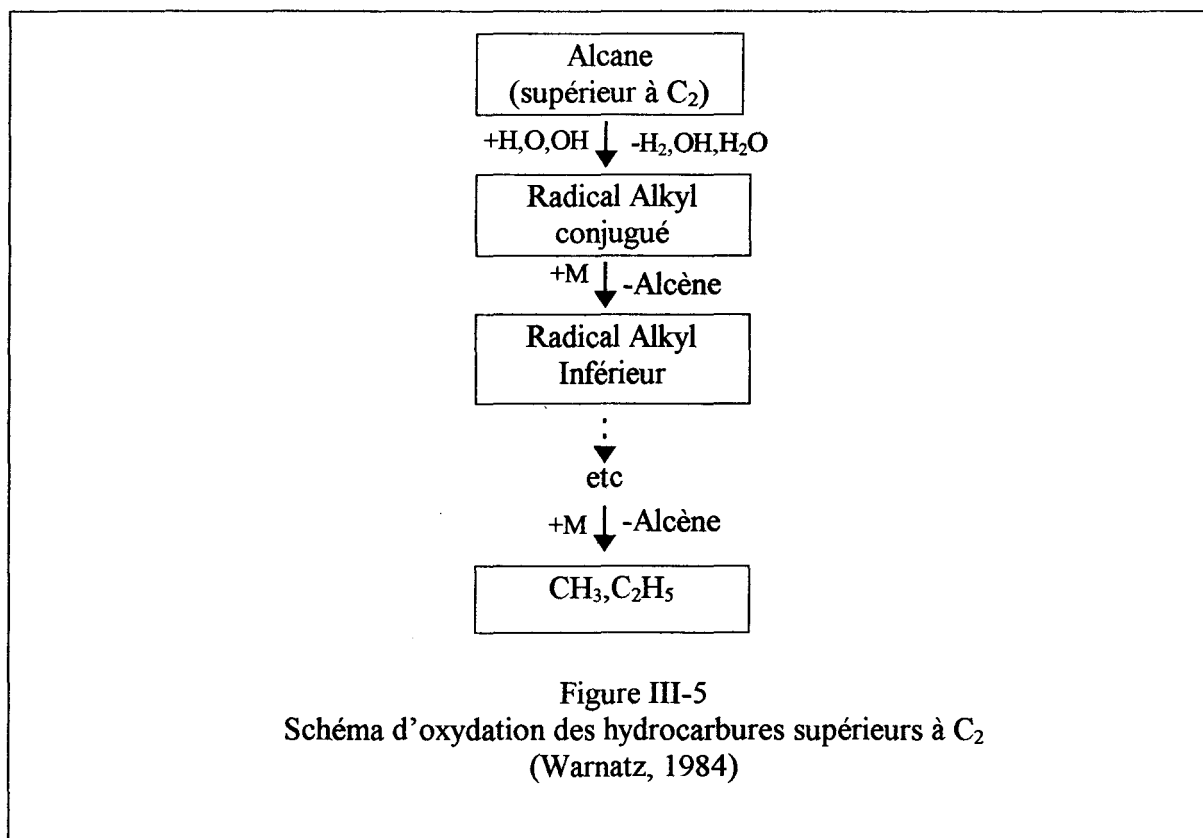


3) Réaction avec l'oxygène radicalaire:



4) Réaction de recombinaison ou de disproportionation (par exemple C₃H₅ + C₂H₃ = C₃H₄ + C₂H₄) avec un autre radical alkyle ou avec l'hydrogène atomique.

Selon Warnatz (1984), seule la décomposition thermique a lieu et conduit à la formation successivement d'alcènes et de radicaux alkyles inférieurs jusqu'à obtenir les radicaux méthyle et éthyle. Ainsi les différences observées entre les vitesses de flammes d'hydrocarbures supérieurs peuvent être attribuées à leur aptitude à former plus ou moins rapidement CH₃ et C₂H₅ suivant le schéma décrit dans la figure III-5. Finalement, l'oxydation serait contrôlée par les réactions qui mettent en jeu CH₃ et C₂H₅ et les espèces formées, directement ou indirectement, à partir de ces radicaux selon les voies en C₁ et C₂.



Evans et Simmons (1988), Tan (1994) et Surdyk (1994) se sont intéressés à la voie d'oxydation en C₃, respectivement dans le cas d'une flamme C₃H₈/O₂/Ar (1 Atm.), en réacteur auto-agité (mélanges C₃H₈/O₂ à 1 et 10 Atm.) et dans une flamme laminaire de prémélange CH₄-air (à 0,1 Atm.). Les schémas cinétiques proposés par les différents auteurs privilégient tous la décomposition thermique de l'isopropyle et du n-propyle, et suivent donc les recommandations de Warnatz (1984). Tan (1994) et Surdyk (1994) ont confronté les résultats expérimentaux avec la simulation.

Le modèle proposé par Tan reproduit bien le profil de C₃H₆ obtenu par Fristrom et col. (1957) dans une flamme de prémélange C₃H₈-air à 200 Torr. En revanche, il surestime la fraction molaire de C₂H₄ d'un facteur 4. Ce résultat est surprenant car, pour cette espèce, la confrontation entre la simulation (issue du même modèle) et les résultats expérimentaux obtenus par Hennessy et col. (1986) dans le cas des flammes CH₄/O₂/Ar ($\Phi = 1$, P = 20 Torr) et C₂H₆/O₂/Ar ($\Phi = 1$, P = 20 Torr) est satisfaisante. Par conséquent, la différence observée pourrait être attribuée au schéma d'oxydation en C₃.

Le schéma d'oxydation en C₃ proposé par Surdyk (1994) est largement inspiré de celui de Tan (1994). La confrontation entre l'expérience et la modélisation est satisfaisante pour la flamme de prémélange CH₄/O₂/Ar à basse pression. Au contraire de Tan et Evans, Surdyk ne différencie pas l'isopropyle et le n-propyle ce qui revient à assimiler la totalité des radicaux propyle produits comme étant du type n-propyle.

Walravens (1993) a pourtant montré que les radicaux H, O et OH sont les principaux réactifs à l'origine de la disparition des radicaux butyle dans des flammes pauvres de butane et dans des flammes d'hydrogène basse pression,ensemencées par du n-butane ou de l'isobutane. Les schémas d'oxydation du butane proposés par Walravens (1993) contredisent donc Warnatz (1984) pour ce type particulier de flammes. Selon Walravens, C₄H₉ conduit à la formation de C₄H₈ par réactions avec H et OH, tandis que la réaction de C₄H₉ avec l'oxygène radicalaire forme de l'acétone et probablement des aldéhydes.

Il apparaît donc que le schéma d'oxydation des hydrocarbures en C₃ n'est toujours pas parfaitement compris et établi. En particulier, les travaux de Walravens (1993) nous amènent à nous interroger sur la question de l'importance relative des réactions de consommation des

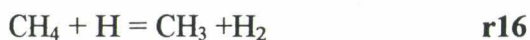
radicaux alkyle à trois atomes de carbone par attaques radicalaires et des réactions de décomposition thermique.

Dans ce qui suit, nous présentons une étude bibliographique concernant les principales réactions élémentaires qui se produisent le long des voies d'oxydation en C₁, C₂ et C₃.

2) La voie d'oxydation en C₁

a) Consommation de CH₄:

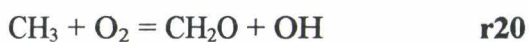
L'oxydation du méthane consiste en l'abstraction d'un atome d'hydrogène par les radicaux H, O et OH, selon les réactions (Peeters et Mahnen, 1973-b):



La réaction **r16** est prépondérante dans le cas d'un mélange riche; selon Langley et Burgess (1989), elle forme presque la totalité du radical méthyle dans une flamme riche de méthane (CH₄/O₂/Ar; Φ = 1,6, P = 30 Torr). En milieu pauvre, c'est la réaction **r17** qui domine selon Westbrook et Dryer (1981).

b) Réactions de CH₃:

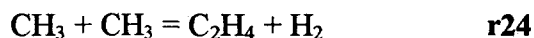
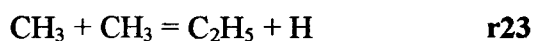
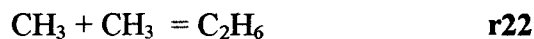
Les premiers mécanismes de combustion du méthane supposaient que le radical méthyle réagissait directement avec l'oxygène moléculaire selon les réactions **r19** (Marteny, 1970; Bowman et col., 1973) puis **r20** (Bowman, 1975; Heap, 1977):



Baldwin et Golden (1978) ont ensuite montré que les constantes de vitesse expérimentales des réactions **r19** et **r20** sont deux fois moins importantes que celles qui avaient été utilisées dans les premiers mécanismes. Ce résultat a conduit les modélisateurs à revoir le mode de consommation de CH₃; il est désormais admis que CH₃ réagit en priorité avec l'oxygène atomique selon la réaction:



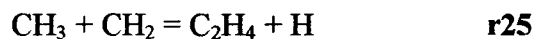
Le radical méthyle peut également se recombinaison selon les réactions **r22**, **r23** et **r24** qui conduisent à la voie d'oxydation en C₂:



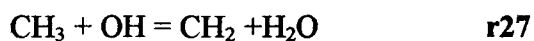
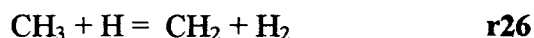
La recombinaison du radical méthyle est négligeable dans le cas des flammes de méthane pauvres. Son importance augmente dans le cas des flammes stoechiométriques et surtout dans les flammes riches. Selon Warnatz (1981), 30% du radical méthyle se recombine à pression atmosphérique, dans des flammes méthane-air stoechiométriques; cette proportion peut atteindre 80% dans les flammes riches. Pour Westbrook et Dryer (1981), seule la réaction **r22** est significative dans les conditions de températures des flammes (les auteurs ne précisent pas les conditions de pression). Hennessy et col. (1986) estiment que la recombinaison des radicaux méthyle privilégie la réaction **r24**, tandis que les réactions **r22** et **r23** sont d'importance comparable et non négligeable. Ces résultats, qui contredisent ceux de Westbrook et Dryer, sont obtenus dans une flamme CH₄/O₂/Ar (19/38/43%) à 20 Torr.

Il apparaît donc que des divergences subsistent en ce qui concerne l'importance relative des réactions de recombinaison de CH₃ qui conduisent à la voie d'oxydation en C₂.

Hennessy et col. supposent aussi que CH₃ se recombine avec le radical méthylène CH₂ selon la réaction :



Kee et col. (1985) proposent également les réactions de consommation de CH₃:



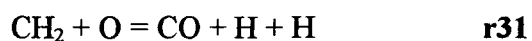
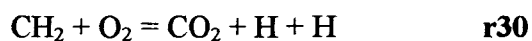
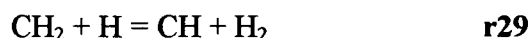
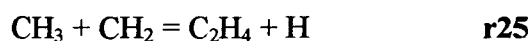
Enfin le radical méthyle peut conduire à nouveau à la formation du méthane, en réagissant avec l'hydrogène atomique:



c) Réactions de CH₂ et CH.

La chimie de CH₂ et CH reste mal connue du fait des difficultés à étudier expérimentalement ces espèces.

CH₂ est principalement consommé selon les réactions(Warnatz, 1981):



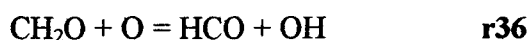
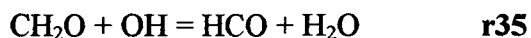
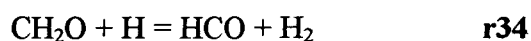
et CH selon les réactions:



d) Réactions de CH₂O:

Comme les premiers modèles de combustion du méthane ne faisaient pas intervenir la recombinaison du radical méthyle, la vitesse de consommation du formaldéhyde a longtemps été surestimée.

CH₂O réagit avec H, O et OH pour former HCO selon le schéma cinétique suivant (Westbrook et Dryer, 1981):



En milieu riche, c'est la réaction **r34** qui domine, tandis que la réaction **r35** est prépondérante en milieu pauvre.

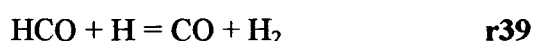
e) Réactions de HCO

Le radical formyle peut se décomposer thermiquement et contribuer ainsi à augmenter le nombre de molécules dans le système, selon la réaction (Westbrook et Dryer, 1981):



Cette réaction est importante car elle conduit à la formation d'un atome d'hydrogène, susceptible d'alimenter la réaction de ramification $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ (**r3**).

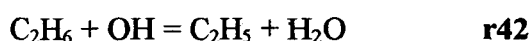
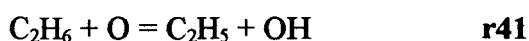
HCO peut aussi réagir avec l'hydrogène atomique et l'oxygène moléculaire selon les réactions (Warnatz, 1981):



3) La voie d'oxydation en C₂:

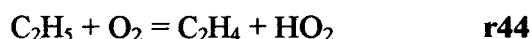
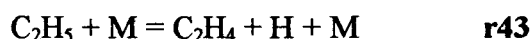
a) Réactions de C₂H₆:

Tout comme le méthane, l'éthane subit une attaque par H, O et OH selon les réactions (Peeters et Smets, 1975; Hennessy et col., 1986):



b) Réactions de C₂H₅:

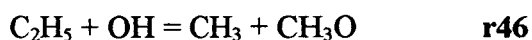
Le radical éthyle exerce un rôle important car son oxydation met en jeu une compétition entre la décomposition thermique **r43**, qui produit l'hydrogène atomique indispensable à la réaction de ramification **r3**, et la réaction avec l'oxygène moléculaire **r44**:



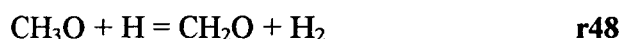
Selon Warnatz (1981), le radical éthyle réagit principalement selon les réactions précédentes, dans des flammes éthane-air et méthane-air à pression atmosphérique. Ce qui reste est consommé suivant la réaction:



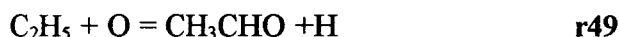
Selon Peeters et Smets (1975), il convient de tenir compte également, des réactions du radical éthyle avec OH et O:



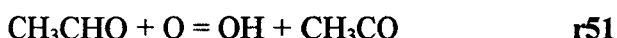
CH₃O réagissant ensuite rapidement pour former CH₂O:



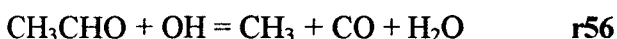
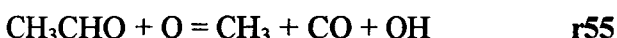
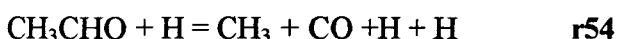
Warnatz (1981) estime aussi que la voie de formation de CH₃CHO à partir de C₂H₅ et de l'oxygène radicalaire contribue pour 5% à la consommation du radical éthyle (flammes CH₄-air et C₂H₆-air à pression atmosphérique):



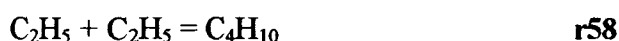
Warnatz a d'abord supposé que CH₃CHO produisait CH₃ « en passant » par CH₃CO selon les réactions:



Ce schéma s'est ensuite simplifié par la production directe du monoxyde de carbone à partir de CH₃CHO (Warnatz 1984):

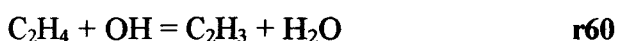
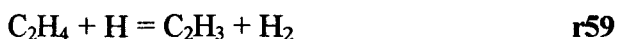


Enfin, les réactions de recombinaison, à l'origine des voies d'oxydation en C₃ et C₄, peuvent aussi se produire:



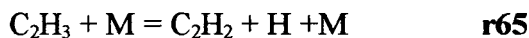
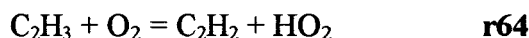
c) Réactions de C₂H₄:

L'éthylène réagit avec H₂O et OH pour prolonger la voie d'oxydation en C₂ (r59, r60) ou, de façon moins importante, pour former les radicaux méthyle et formyle ainsi que le formaldéhyde (r61, r62) (Hennessy et col., 1986):

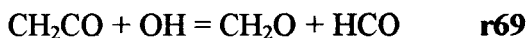
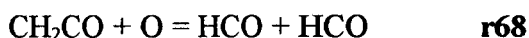
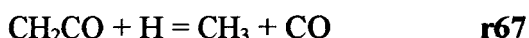
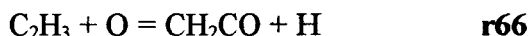


d) Réactions de C₂H₃:

Le radical vinyle produit principalement l'acétylène selon les réactions:



Une autre partie réagit avec l'oxygène atomique, faisant apparaître ainsi CH₂CO qui conduit à la formation de CH₃, CH₂O et HCO:



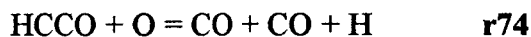
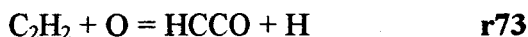
e) Réactions de C₂H₂:

L'oxydation de l'acétylène est complexe. C₂H₂ est principalement consommé par réactions avec H, O et OH selon le schéma suivant (Warnatz, 1981):

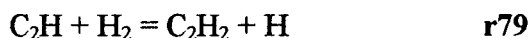
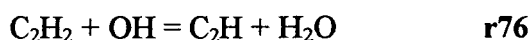
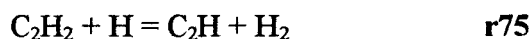


Selon Hennessy et col. (1986), la réaction **r71** est la voie principale de consommation de C₂H₂.

La réaction avec l'oxygène atomique peut également aboutir à la formation de HCCO qui, ensuite, produit principalement du monoxyde de carbone (Miller et col., 1990):



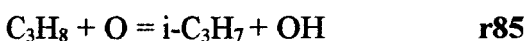
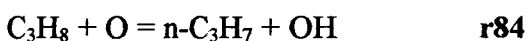
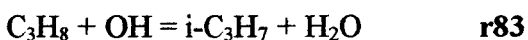
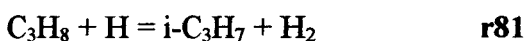
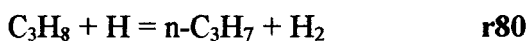
Enfin l'attaque radicalaire de l'acétylène par H et OH forme aussi C₂H qui prolonge la voie d'oxydation en C₂ (**r75** et **r76**). C₂H produit ensuite du monoxyde de carbone (**r77** et **r78**) ou à nouveau C₂H₂ à partir de l'hydrogène moléculaire (**r79**):



3) Le sous système en C₃:

a) Réactions de C₃H₈:

Tout comme le méthane et l'éthane, le propane est consommé principalement par attaque radicalaire avec H, O et OH:



Dans le cas de l'oxydation du propane en réacteur auto-agité, Tan (1994) a trouvé que C₃H₈ réagit principalement avec le radical hydroxyle en milieu pauvre (**r82**, **r83**) et avec l'hydrogène atomique en milieu riche (**r80**, **r81**).

Le propane réagit aussi avec le radical méthyle selon les réactions **r86** et **r87**:



Selon Tan (1994), les deux dernières réactions constituent même les étapes principales de consommation du propane à 10 Atm. et en milieu riche (mélange C₃H₈ / O₂ en réacteur parfaitement agité). Pour Evans et Simmons (1988), la majorité du propane réagit également selon ces réactions à la fin de la zone de pyrolyse d'une flamme de diffusion C₃H₈ / O₂ / Ar.

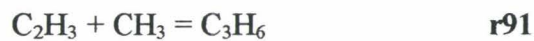
b Réactions du radical propyle:



Au cours de l'oxydation du propane en réacteur parfaitement agité (Tan, 1994) ou en conditions de flamme (Evans et Simmons, 1988), les radicaux iso-propyle et n-propyle se décomposent et conduisent à la formation de l'éthylène et du propène:



Dans le cas d'une flamme méthane-air (80 Torr), Surdyk (1994) pense que le propène est principalement formé selon la réaction **r91**, pour être consommé ensuite selon les réactions **r89** et **r90**.



D) CONCLUSION

L'oxydation des hydrocarbures est, aujourd'hui encore, un vaste sujet d'études. Notre exposé s'est essentiellement concentré sur la combustion d'hydrocarbures légers en condition de flammes. Nous avons présenté les sous systèmes H₂/O₂, CO/CO₂ et les voies d'oxydation en C₁, C₂ et C₃. L'analyse détaillée de ces différents systèmes révèle que:

-1- Les mécanismes d'oxydation de l'hydrogène moléculaire et du monoxyde de carbone sont relativement bien établis.

-2- Peu de désaccords sont à signaler en ce qui concerne les chemins réactionnels impliqués dans les voies d'oxydation en C₁ et C₂: ils concernent essentiellement les schémas réactionnels de transfert entre les sous systèmes C₁ et C₂, en particulier l'importance relative des réactions de recombinaison des radicaux CH₃.

Cependant, il est encore nécessaire d'affiner certains paramètres cinétiques. Ainsi, dans le cas de l'oxydation du méthane, les fractions molaires simulées des hydrocarbures intermédiaires en C₂ peuvent varier d'un facteur 10 selon les modèles utilisés (Surdyk, 1994).

-3- La voie d'oxydation en C₃ est mal définie. En particulier l'importance relative des réactions de consommation des radicaux alkyle à trois atomes de carbone par attaques radicalaires et des réactions de décomposition thermique pose encore des problèmes.

II) MODELISATION DES FLAMMES

A) LA THEORIE DES FLAMMES UNIDIMENSIONNELLES

Les variables macroscopiques fondamentales capables de caractériser la structure chimique d'une flamme, sont:

- la température T,
- les fractions molaires X_i des différentes espèces i le long de la zone réactionnelle,
- la vitesse de diffusion V_i de ces mêmes espèces.

Ces variables interviennent dans les équations fondamentales de la théorie des flammes unidimensionnelles (Hirschfelder et col., 1953 et 1954). Pour que cette théorie puisse être formulée, il est d'abord nécessaire de faire les hypothèses suivantes:

- 1- le gradient des variables macroscopiques est faible comparé au libre parcours moyen des molécules,
- 2- la flamme est unidimensionnelle ce qui signifie que les variables macroscopiques ne varient que suivant une direction parallèle à l'écoulement gazeux,
- 3- la pression est constante le long de la zone réactionnelle,
- 4- les pertes par rayonnement sont ignorées,
- 5- les effets de la viscosité sont négligeables,
- 6- la diffusion thermique inverse dûe au gradient de concentration n'est pas prise en compte.

Dans ces conditions, l'écriture des équations fondamentales de la théorie des flammes unidimensionnelles est alors possible. Elles font intervenir:

- l'équation d'état $\rho = P\bar{M}/RT$,
- la conservation de la masse totale (équation 1)
- la conservation des espèces (équation 2)
- la conservation de l'énergie (équation 3)

équation 1:

$$\frac{d(\rho v A)}{dz} = 0$$

équation 2:

$$\frac{\rho v}{M_i} \cdot \frac{dG_i}{dz} = K_i$$

équation 3 :

$\rho v A \frac{dT}{dz}$	$+\frac{A}{C_P} \sum C_{P_i} \rho V_i \frac{M_i}{\bar{M}} X_i \frac{dT}{dz}$	$+\frac{1}{C_P} \frac{d}{dz} \left(\lambda A \frac{dT}{dz} \right)$	$-\frac{A}{C_P} \sum H_i M_i K_i = 0$
convection	diffusion	conduction thermique	réactions chimiques

avec:

z = coordonnée spatiale

$\rho = \rho(z)$ = masse volumique de l'écoulement gazeux

$v = v(z)$ = vitesse d'écoulement gazeux

$A = A(z)$ = coefficient d'expansion latérale

M_i = masse molaire de l'espèce i

G_i = fraction de flux massique dû à l'espèce i

K_i = vitesse globale de réaction de l'espèce i ; elle représente la somme algébrique des vitesses de toutes les réactions élémentaires où l'espèce i est impliquée

$T = T(z)$ = température locale de la flamme

C_p = capacité calorifique du mélange à pression constante

C_{p_i} = capacité calorifique de l'espèce i à pression constante

λ = conductivité thermique du mélange

H_i = enthalpie spécifique de l'espèce i

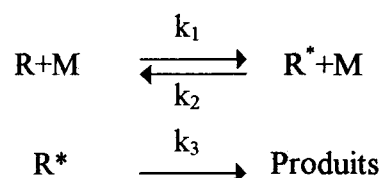
\bar{M} = masse molaire moyenne du mélange.

V_i = vitesse de diffusion de l'espèce i

L'équation 3 fait apparaître les termes liés à la convection, la diffusion et la conduction thermique qui interviennent dans les processus de transfert de matière et d'énergie.

La vitesse globale de réaction K_i souligne la contribution de la cinétique chimique à l'étude des flammes. Son expression fait intervenir les constantes de vitesse des différentes réactions chimiques mises en jeu dans le mécanisme. Dans ce cas, il convient notamment de tenir compte de l'influence de la pression sur la valeur de la constante de vitesse, en particulier pour les réactions de décomposition unimoléculaire et de recombinaison radicalaire.

Pour une réaction de décomposition unimoléculaire, Lindemann (1922) propose le schéma suivant:



Avec R = réactif, M = partenaire de collision et R* = réactif excité

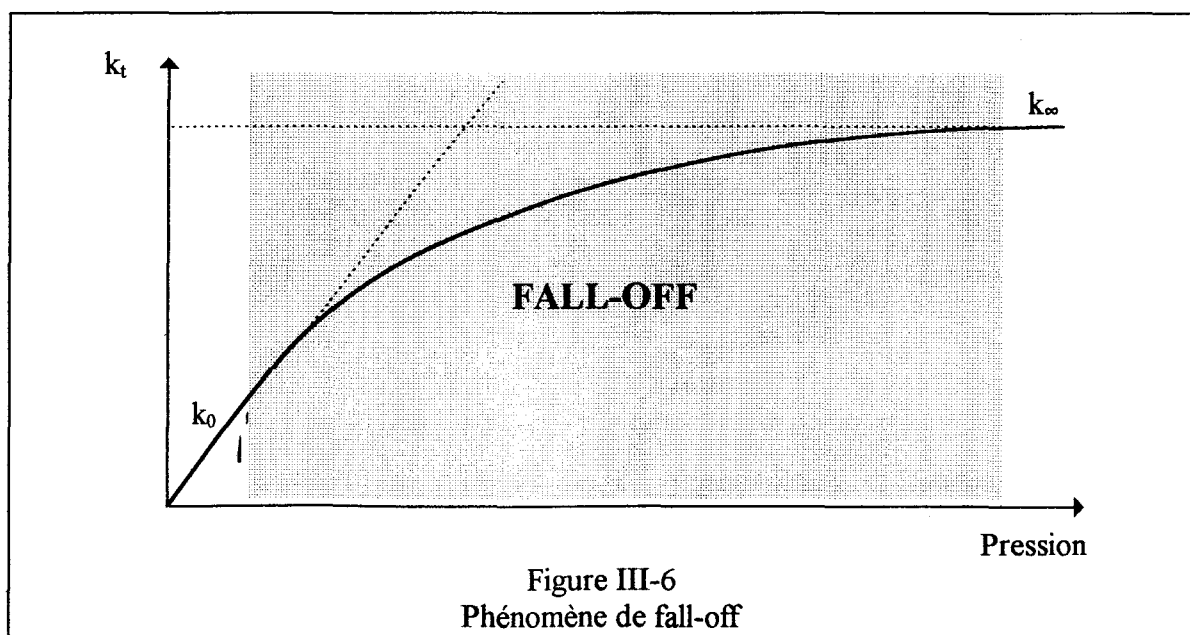
Avec l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, la concentration du réactif excité est donnée par:

$$[R^*] = \frac{k_1[R][M]}{k_2[M] + k_3}$$

On obtient alors pour la vitesse v de la réaction:

$$v = k_3[R^*] = \frac{k_1k_3[M]}{k_2[M] + k_3}[R] = k_t[R]$$

- ➔ à faible pression, $k_2[M] \ll k_3$ et $v = k_1[M][R]$: la réaction est d'ordre 2 et dans ce cas, $k_t = k_0 = k_1[M]$
- ➔ à haute pression, $k_2[M] \gg k_3$ et $v = k_1k_3/k_2[R]$, la réaction est du premier ordre, et dans ce cas, $k_t = k_\infty = k_1k_3/k_2$
- ➔ à pression intermédiaire, l'ordre de la réaction est compris entre 1 et 2. On se situe alors dans la zone du fall-off (Figure III-6).



Les méthodes RRK développée par Kassel et col. (1928) et Rice et col. (1927), RRKM proposée par Marius (1952) et celle développée par Troe (1974) et Gardiner et col. (1984) permettent de tenir compte de ce phénomène.

B) DIFFERENTS TYPES DE MECANISMES

La compréhension des phénomènes chimiques qui se produisent au sein d'un système réactif suppose que l'on puisse identifier les principales réactions chimiques qui interviennent dans le processus de combustion. Ceci est possible grâce à la modélisation, dès lors que la comparaison entre les profils de fraction molaire simulés et expérimentaux est satisfaisante, c'est-à-dire après avoir vérifié la validité du mécanisme postulé.

Différents types de mécanismes peuvent être validés. On distingue:

-1- les mécanismes détaillés

Ce sont les mécanismes capables de reproduire le plus finement les processus de combustion. Leur développement est à corréliser avec les progrès accomplis dans le domaine des moyens et des méthodes de calcul.

Ils comportent le maximum d'espèces chimiques susceptibles d'intervenir dans un ensemble de réactions élémentaires. Ces réactions sont regroupées dans des sous mécanismes interdépendants.

Des progrès restent à accomplir dans la détermination des paramètres cinétiques des constantes de vitesse à haute température, ce qui correspond au domaine d'étude des flammes. Certaines données cinétiques sont parfois le résultat d'extrapolations de constantes de vitesse expérimentales, obtenues dans des réacteurs statiques ou à écoulement, où la température n'excède pas en général 1200K. Si la constante de vitesse ne suit pas la loi d'Arrhénius, c'est-à-dire si le terme préexponentiel est fonction de la température, l'extrapolation aux températures de flammes peut alors s'avérer hasardeuse. Lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible, il est encore possible d'estimer la constante de vitesse en procédant par analogie avec des réactions du même type et pour lesquelles les constantes de vitesse sont connues. Il est également possible de déterminer les constantes de vitesse par calcul dans le cas où la réaction implique des molécules simples.

-2- les mécanismes réduits

Ils sont issus des mécanismes détaillés. Le schéma cinétique est plus simple car seules les réactions importantes sont retenues. Ce sont les analyses de sensibilité brute et élémentaire du premier et du second ordre, qui permettent de réduire le mécanisme détaillé (Yetter et col., 1985).

-3- les mécanismes quasi-globaux et globaux

Les mécanismes quasi globaux comportent à la fois un mécanisme détaillé et des étapes globales. L'objectif est de reproduire plus finement que dans le cas du mécanisme global les propriétés chimiques de la combustion, en tenant compte par exemple de l'influence du facteur de richesse. Les mécanismes quasi-globaux sont intéressants pour prédire les concentrations des espèces majoritaires dans la région des gaz brûlés. Ils restent cependant insuffisants pour l'analyse de la structure de flammes dans le front de flamme.

Dans le cas des mécanismes globaux, la réaction de combustion se résume à un nombre limité d'équilibres globaux (inférieur à dix), ce qui rend ce type de mécanisme très simple d'utilisation. Cette propriété peut être mise à profit afin d'introduire le mécanisme dans des codes de calcul à deux ou trois dimensions très complexes et qui nécessitent une chimie très simplifiée. Les mécanismes globaux peuvent être postulés à priori, et dans ce cas les lois de vitesse sont basées sur des relations empiriques, ou sont issus d'un mécanisme détaillé (Paczko et col., 1986).

C) CODES DE CALCUL UTILISES

La modélisation a été effectuée en utilisant différents codes de calcul développés autour du formalisme CHEMKIN II (SANDIA, USA):

→ PREMIX est le programme de modélisation de flammes unidimensionnelles laminaires de prémélange. Il permet de simuler les fractions molaires des espèces à partir d'un mécanisme chimique postulé à priori.

→ CKVIT est le programme de calcul des vitesses globales d'évolution des espèces et des vitesses élémentaires des réactions chimiques. Il est utilisé pour identifier les principales

réactions responsables de l'évolution d'une espèce présente dans le mécanisme chimique. Il a été développé au laboratoire.

Les codes de calcul ont été implantés à l'IDRIS, centre de calcul du C.N.R.S. à Orsay. Les calculs s'effectuent sur le CRAY 98 à partir d'une station de travail connectée au réseau Renater TCP/IP.

1) Structure de CHEMKIN II

CHEMKIN II est une librairie de sous programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse, qui comporte quatre parties principales: l'interpréteur chimique INTERP, le code de calcul TRANFIT, ainsi que les bases de données thermodynamiques et de transport.

a) L'interpréteur chimique INTERP

Sa fonction est de convertir le mécanisme chimique en son équivalent numérique:

- il lit les éléments, les espèces, les réactions chimiques et leurs paramètres cinétiques,
- il extrait les propriétés thermodynamiques des espèces à partir de la base de données thermodynamiques, et les stocke dans un fichier - lien binaire utilisable par les autres modules.

L'interpréteur permet également de tenir compte du phénomène de fall-off. Dans le cas d'une réaction soumise au fall-off, plusieurs méthodes de correction des constantes de vitesse aux limites basse pression (k_0) et haute pression (k_∞) sont proposées. D'une manière générale, la constante de vitesse dans la zone du fall-off s'exprime par la relation (Kee et col., 1989):

$$k = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) \cdot F$$

- P_r est la pression réduite donnée par la relation:

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty}$$

- $[M]$ est la concentration totale,
- k_0 est la limite basse pression de la constante de vitesse:

$$k_0 = A_0 \cdot T^{n_0} \exp(-E_0 / RT)$$

- k_∞ est la limite haute pression de la constante de vitesse:

$$k_{\infty} = A_{\infty} \cdot T^{n_{\infty}} \exp(-E_{\infty} / RT)$$

- F est la fonction de correction qui peut être exprimée de plusieurs façons:

- dans l'expression de Lindemann (Lindemann, 1922), $F = 1$.
- dans l'expression de Troe (Gilbert et col., 1983),

$$\log F = \left[1 + \left(\frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right)^2 \right]^{-1} \log F'$$

$$\text{avec } c = -0,4 - 0,67 \cdot \log F'$$

$$n = 0,75 - 1,27 \cdot \log F'$$

$$d = 0,14$$

$$\text{et } F' = (1-a) \cdot \exp(-T/T^{***}) + a \cdot \exp(-T/T^*) + \exp(-T^{**}/T)$$

dans ce cas, les paramètres a, T*, T** et T*** doivent être définis dans le mécanisme chimique.

- dans l'expression de Stewart (Stewart et col., 1986; Kee et col., 1989),

$$F = \left[a \cdot \exp\left(-\frac{b}{T}\right) + \exp\left(-\frac{T}{c}\right) \right]^X \cdot d \cdot T^e$$

$$\text{avec: } X = \frac{1}{1 + \log^2 P_r}$$

dans ce cas, les paramètres a, b, c, d et e doivent également être définis dans le mécanisme chimique.

b) Le code TRANFIT

Il permet le calcul de la viscosité des espèces, de la conductivité thermique et des coefficients de diffusion binaires sous forme polynômiale. Le calcul est obtenu à partir du fichier - lien issu de l'interpréteur, de la base de données de transport et des sous programmes de la bibliothèque de CHEMKIN II.

c) La base de données thermodynamiques

Elle définit pour une espèce i, la chaleur spécifique Cp_i^0 , l'enthalpie H_i^0 et l'entropie S_i^0 où l'exposant ⁰ indique l'état standard à pression atmosphérique.

La chaleur spécifique $C_{p_i}^0$ est définie par un polynôme de degré 4 en fonction de la température:

$$\frac{C_{p_i}^0}{R} = a_{1i} + a_{2i}T + a_{3i}T^2 + a_{4i}T^3 + a_{5i}T^4$$

Par définition, l'enthalpie standard H_i^0 est donnée par la relation $H_i^0 = \int_0^T C_{p_i}^0 dT$. Elle est

calculée à partir de l'expression polynômiale de $C_{p_i}^0$, soit:

$$\frac{H_i^0}{RT} = a_{1i} + \frac{a_{2i}}{2}T + \frac{a_{3i}}{3}T^2 + \frac{a_{4i}}{4}T^3 + \frac{a_{5i}}{5}T^4 + \frac{a_{6i}}{T}$$

avec $R \cdot a_{6i}$ = enthalpie standard de formation de l'espèce i à 0 K.

L'entropie standard S_i^0 est donnée par la relation: $S_i^0 = \int_0^T \frac{C_{p_i}^0}{T} dT$. A partir de l'expression

polynômiale de $C_{p_i}^0$, on obtient alors

$$\frac{S_i^0}{R} = a_{1i} \ln T + a_{2i}T + \frac{a_{3i}}{2}T^2 + \frac{a_{4i}}{3}T^3 + \frac{a_{5i}}{4}T^4 + a_{7i}$$

avec $R \cdot a_{7i}$ = entropie standard de formation de l'espèce i à 0 K.

Considérons un mécanisme chimique comprenant J réactions élémentaires écrites sous la forme d'un équilibre, impliquant au total I espèces chimiques. D'une manière générale, la condition de l'équilibre s'écrit:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

avec ΔG^0 = variation d'énergie libre de la réaction, ΔH^0 et ΔS^0 = variation d'enthalpie et d'entropie de la réaction à l'équilibre et K_p = constante d'équilibre de la réaction à pression constante.

Pour la $j^{\text{ème}}$ réaction, on a par définition,

$$K_{p_j} = \frac{\prod_i P_i^{v_i}}{\prod_{i'} P_{i'}^{v_{i'}}$$

avec:

- P_i et $P_{i'}$ = pressions partielles relatives respectivement aux i espèces chimiques présentes à droite de l'équation chimique écrite sous forme d'équilibre et aux i' espèces chimiques présentes à gauche,

- ν_i et $\nu_{i'}$ = coefficients stoechiométriques relatifs respectivement aux i et i' espèces chimiques présentes à droite et à gauche de l'équation chimique écrite sous forme d'équilibre.

Soit K_{c_j} la constante d'équilibre pour la $j^{\text{ème}}$ réaction. Par définition,

$$K_{c_j} = \frac{\prod_i C_i^{\nu_i}}{\prod_{i'} C_{i'}^{\nu_{i'}}$$

Dans l'approximation des gaz parfaits:

$$C_i = \frac{P_i}{RT} ; C_{i'} = \frac{P_{i'}}{RT}$$

d'où

$$K_{p_j} = K_{c_j} \cdot (RT)^{\sum_i \nu_i - \sum_{i'} \nu_{i'}} = \exp \left[\frac{-(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{RT} \right]$$

c'est-à-dire:

$$K_{c_j} = \frac{\exp \left[\frac{-(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{RT} \right]}{(RT)^{\sum_i \nu_i - \sum_{i'} \nu_{i'}}$$

D'autre part:

$$K_{c_j} = \frac{k_{\text{dir}(j)}}{k_{\text{inv}(j)}}$$

$k_{\text{dir}(j)}$ et $k_{\text{inv}(j)}$ représentant respectivement les constantes de vitesse élémentaires de la $j^{\text{ème}}$ réaction, dans les sens direct et inverse. Dans le mécanisme chimique, leur écriture est de la forme $k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ avec E_a énergie d'activation de la réaction.

Finalement nous trouvons:

$$k_{\text{inv}(j)} = k_{\text{dir}(j)} \cdot \frac{(RT)^{\sum_i \nu_i - \sum_{i'} \nu_{i'}}}{\exp \left[\frac{-(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{RT} \right]}$$

Par conséquent, l'utilisation de la base de données thermodynamiques permet, entre autres, de limiter la caractérisation des paramètres cinétiques d'une réaction chimique à la seule connaissance de la constante de vitesse élémentaire dans le sens direct.

Dans le cas de notre étude, les données thermodynamiques proviennent des estimations polynômiales des tables thermochimiques de JANAF (1971) et des compilations de Burcat (1984) ainsi que de la base de données développée au Laboratoire (Pauwels, 1990; Surdyk, 1994). La base est également complétée par des données fournies par le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans (Tan, 1994). Le formalisme utilisé est celui de la NASA (Gordon et col., 1971).

d) La base de données de transport

Sa fonction est de permettre au code TRANFIT, le calcul des viscosités, de la conductivité thermique et des coefficients de diffusion qui interviennent dans le calcul de la vitesse de diffusion des espèces. Six paramètres, contenus dans la base de données de transport, suffisent pour définir les propriétés de transport. Il s'agit de la géométrie de la molécule (monoatomique, linéaire ou non linéaire), du potentiel de Lennard - Jones (ϵ_k), du diamètre moyen de collision (σ_k), du moment dipolaire (μ_k), de la polarisabilité (α_k) et de la fréquence de collisions ($Z_{rot(k)}$).

Nous avons utilisé une compilation de la base de données de transport développée au Laboratoire (Pauwels, 1990; Surdyk, 1994) ainsi que celle fournie par le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans (Tan, 1994).

2) Structure de PREMIX

Le code de calcul PREMIX résout le système d'équations issues de la théorie des flammes unidimensionnelles (équations 1, 2 et 3). La méthode de résolution numérique combine à la fois la méthode de Newton amortie et une méthode d'intégration dans le temps (Grcar et col., 1986). Comme le brûleur introduit des pertes thermiques importantes et comme la température joue un rôle prépondérant dans la chimie des flammes, nous introduisons le profil de température expérimental comme donnée d'entrée du code PREMIX, afin de nous placer dans des conditions de modélisation les plus proches possibles de celles de l'analyse

expérimentale. Dans ce cas, l'équation de conservation de l'énergie n'est pas résolue ce qui présente également l'avantage de réduire le temps de calcul.

3) Analyse des chemins réactionnels principaux

L'identification des chemins réactionnels principaux est possible lorsque les fractions molaires simulées reproduisent de façon satisfaisante les profils expérimentaux. Les réactions principales qui exercent une influence sur l'évolution, le long de la zone réactionnelle, d'une espèce k par exemple, sont identifiées à partir des valeurs locales des vitesses élémentaires des réactions du mécanisme dans lesquelles l'espèce est impliquée. L'étude de l'importance des vitesses des différentes réactions permet de ne retenir que les réactions les plus sensibles. Nous vérifions ensuite que la somme des vitesses des réactions sélectionnées (formation et consommation) reproduit de façon satisfaisante la vitesse globale d'évolution de l'espèce k en tout point de la flamme. Cette méthode permet également de comparer l'importance relative des réactions les unes par rapport aux autres, selon la position dans la flamme. Le calcul des vitesses globales et élémentaires est obtenu à partir du code de calcul CKVIT développé au laboratoire.

4) Analyse de sensibilité

Le but de l'analyse de sensibilité est de quantifier l'influence des paramètres du modèle, essentiellement les valeurs des constantes de vitesse, sur les profils de fraction molaire simulés.

Brièvement, l'analyse de sensibilité élémentaire du premier ordre (Pauwels et col., 1989; Kee et col., 1989) consiste à calculer les coefficients de sensibilité S_i donnés par la relation $S_i = d\ln X_k / d\ln k_i$ où k_i représente la constante de vitesse de la réaction élémentaire i , de façon à réduire un mécanisme chimique à un plus petit nombre d'espèces et de réactions élémentaires. Bien sûr, le mécanisme réduit doit être capable de reproduire de façon satisfaisante les profils de fraction molaire expérimentaux.

L'analyse de sensibilité brute (Olsson et col., 1987) consiste à faire varier, l'une après l'autre, les constantes de vitesse dans leur domaine d'incertitude, ce qui permet d'ajuster leurs

paramètres cinétiques. Cette méthode est très longue et très coûteuse en temps de calcul; son utilisation est difficilement envisageable dans le cas de mécanismes chimiques très détaillés.

III) RESULTATS EXPERIMENTAUX

A) PARAMETRES EXPERIMENTAUX DES FLAMMES ETUDIEES

Ce travail porte sur l'étude de flammes laminaires de prémélange CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar. Le tableau III-1 regroupe les compositions initiales en réactifs et en gaz inerte (diluant) des différentes flammes étudiées. Le débit global est toujours égal à 334,3 l/h et la fraction molaire de l'Argon est proche de 0,72. Toutes les flammes sont stabilisées à 40 Torr.

Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 0,7		
% CH ₄	% O ₂	% Ar
7,2 10 ⁻²	2,1 10 ⁻¹	7,18 10 ⁻¹
Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 1		
% CH ₄	% O ₂	% Ar
9,4 10 ⁻²	1,88 10 ⁻¹	7,18 10 ⁻¹
Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 1,18		
% CH ₄	% O ₂	% Ar
1,05 10 ⁻¹	1,77 10 ⁻¹	7,18 10 ⁻¹
Flamme C ₂ H ₆ /O ₂ /Ar Φ = 1		
% C ₂ H ₆	% O ₂	% Ar
6,27 10 ⁻²	2,19 10 ⁻¹	7,18 10 ⁻¹

Tableau III-1
Compositions initiales des flammes étudiées

Après avoir comparé nos résultats expérimentaux avec des résultats issus de la littérature dans le cas de flammes étudiées dans des conditions voisines de nos conditions expérimentales, nous nous sommes intéressés à l'influence du facteur de richesse sur la combustion du méthane. Nous verrons aussi quelles sont les conséquences de la substitution du méthane par l'éthane sur les produits de combustion.

B) PROFILS DE TEMPERATURE

1) Profils expérimentaux

Les profils de température sont établis au moyen d'un thermocouple Pt / Rh 18 selon la méthode décrite au chapitre II (Figure III-7). Il n'est pas possible, par cette technique, de mesurer la température à la surface du brûleur. Dans ce cas, nous employons un thermocouple chromel - alumel qui repose directement sur la surface du brûleur. Etant donnée l'épaisseur de la jonction du couple chromel - alumel (environ 1 mm), la mesure est « approchée ».

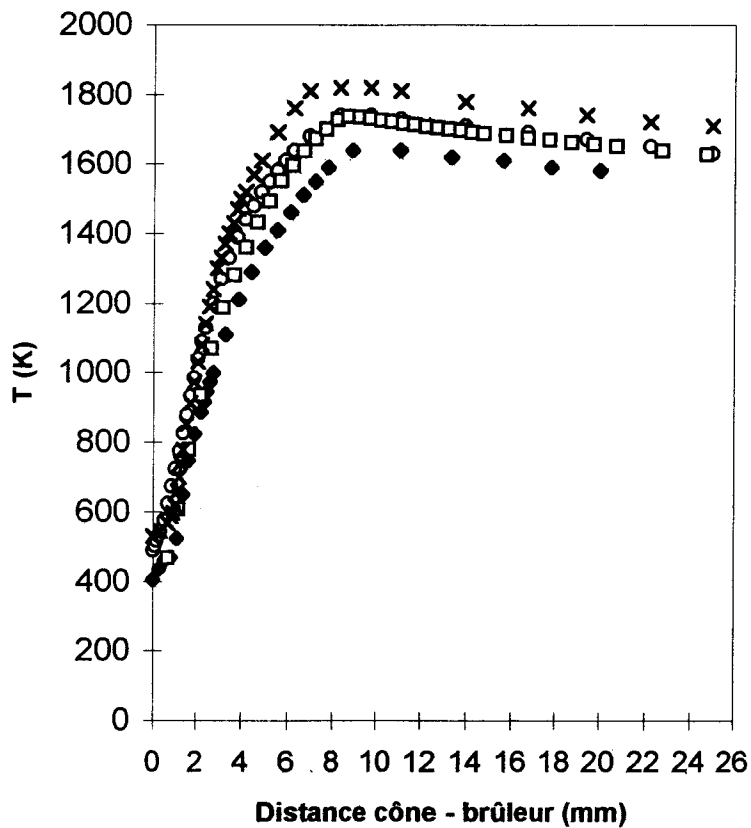


Figure III-7
Profils de température expérimentaux des flammes $C_2H_6/O_2/Ar$ (X) et $CH_4/O_2/Ar$ $\Phi = 0,69$ (◆), $\Phi = 1$ (○) et $\Phi = 1,18$ (□).

Nous constatons que la température maximale est obtenue plus rapidement dans le cas de la flamme C₂H₆/O₂/Ar, à environ 6 mm du brûleur, alors que pour les flammes CH₄/O₂/Ar, la température est maximale à environ 7 mm quelle que soit la richesse. La température se stabilise ensuite puis décroît légèrement à cause des pertes de chaleur vers l'enceinte de combustion. Le maximum de température dans les gaz brûlés (1720 K à 20 mm de la surface du brûleur) est obtenu pour la flamme C₂H₆/O₂/Ar. Dans le cas des flammes CH₄/O₂/Ar, c'est la flamme stoechiométrique qui est la plus chaude (1670 K à 20 mm), puis la flamme riche (1650 K à 20 mm) et enfin la flamme pauvre (1580 K à 20mm).

2) Choix des profils de température utilisés pour la modélisation

Le profil de température imposé comme donnée d'entrée du code de calcul PREMIX exerce une influence prépondérante sur l'allure des profils de fraction molaire simulés. Comme le prélèvement par faisceau moléculaire effectue une mesure d'un champ de concentration s'étendant jusqu'à deux fois le diamètre d'extraction du cône en quartz (Biordi, 1977), Richter (1993) a proposé une méthode permettant de faire coïncider l'échelle des distances des profils de température avec celle des distances des profils de fraction molaire. La méthode considère que l'accroissement de température dans la flamme est dû essentiellement à l'énergie dégagée par les réactions conduisant à la formation de l'eau. Il est alors possible de redéfinir le profil de température expérimental selon la relation:

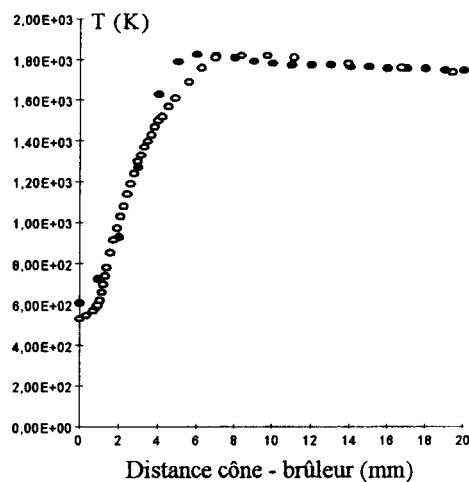
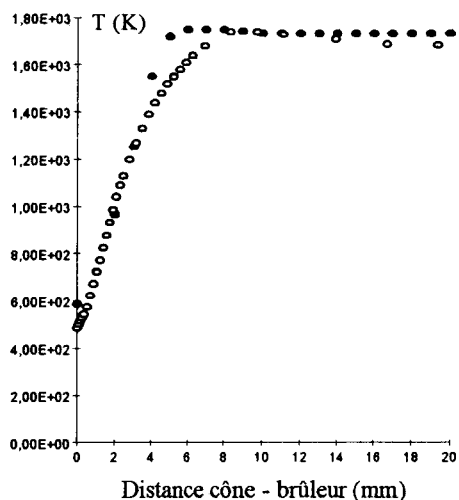
$$T_z = T_{\max} - (T_{\max} - T_0) \cdot \left(\frac{1 - (X_{\text{H}_2\text{O}})_z}{(X_{\text{H}_2\text{O}})_{\max}} \right)$$

avec:

- T_z , T_{\max} et T_0 les températures à la distance z du brûleur, au maximum du profil et à la surface du brûleur,
- $(X_{\text{H}_2\text{O}})_z$ et $(X_{\text{H}_2\text{O}})_{\max}$ les fractions molaires de H₂O à la distance z du brûleur et au maximum du profil.

Cette méthode a été utilisée par Richter (1993) dans le cas de flammes H₂/O₂/Ar et par Surdyk (1994) dans le cas de flammes CH₄/O₂/N₂ et CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂. Nous l'avons également appliquée dans notre cas. Nous avons alors constaté que les profils de température ainsi corrigés sont peu différents des profils de température bruts; les différences concernent la position du maximum de température. A titre d'exemple, les figures III-8 et III-9 montrent les

corrections apportées aux profils de température bruts des flammes CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar stoechiométriques.



Profils de température expérimentaux brut (○) et corrigé (●)

C) PROFILS DE FRACTIONS MOLAIRES DES ESPECES DETECTEES

1) Profils de fractions molaires et conditions d'étude

Les profils de fractions molaires des différentes espèces détectées sont donnés sur les figures III-12 à III-37. Le tableau III-2 regroupe les potentiels d'études pour chacune des espèces détectées dans les flammes. Les différentes méthodes adoptées et leurs justifications sont présentées en détail dans l'annexe II. Afin de ne pas alourdir les figures, nous représentons les profils lissés mais la fréquence de mesure est néanmoins respectée. Les figures III-10 et III-11 donnent des exemples de profils d'intensité bruts dans un cas de dispersion favorable (Figure III-10) et dans un cas de dispersion défavorable (Figure III-11).

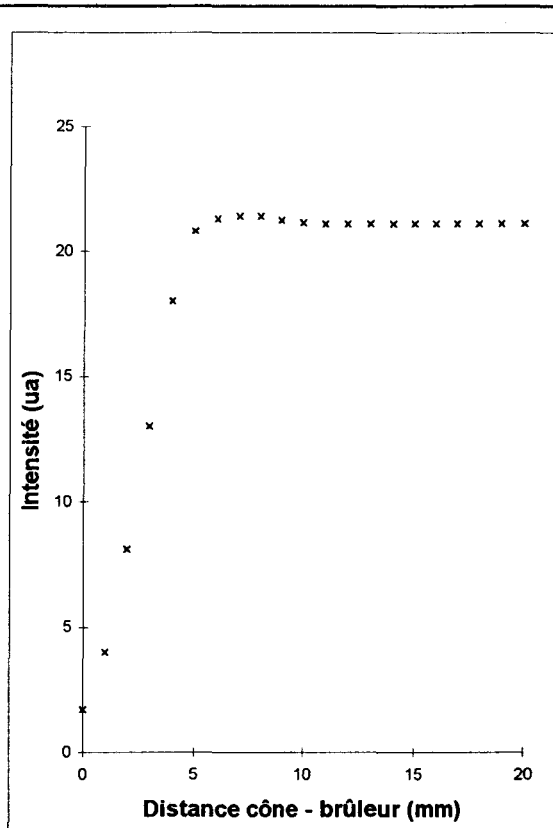


Figure III-10
Profil d'intensité brut de H_2O
Flamme $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi=1$)

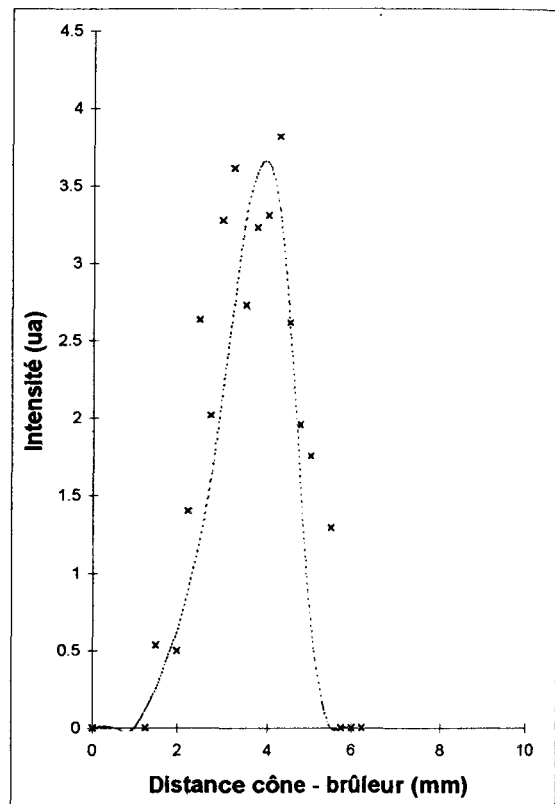
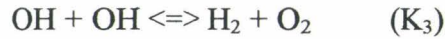
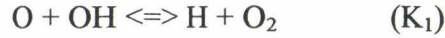


Figure III-11
Profils d'intensité brut et lissé de C_2H_4
Flamme $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi=1$)

Masse	Espèces	Potentiels d'étude (eV)	
		Flammes $CH_4/O_2/Ar$	Flamme $C_2H_6/O_2/Ar$
1	H	14,5	14,5
2	H_2	25,5	25,5
15	CH_3	12,5	12,5
16	CH_4	13	13
	O	15,5	15,5
17	OH	15,5	15,5
18	H_2O	25,5	25,5
26	C_2H_2	12,5	12,5
28	C_2H_4	11	11
	*CO	*15	*25,5
29	C_2H_5		10,5
30	C_2H_6		25,5
	CH_2O	14,5	
32	O_2	25,5	25,5
42	C_3H_6		10,5
44	C_3H_8		11
	CO_2	25,5	25,5

Tableau III-2
Potentiels d'étude des espèces détectées dans les différentes flammes (Annexe II)
* voir annexe II

Les espèces H, O et OH sont calibrées selon la méthode du pseudo-équilibre, ce qui suppose l'équilibre, dans les gaz brûlés, des réactions



Les constantes d'équilibre K_1 , K_2 et K_3 sont calculées dans les gaz brûlés à partir de la température expérimentale et des données thermodynamiques (tables de JANAF). Connaissant, d'autre part, les fractions molaires des espèces O₂, H₂ et H₂O, il devient alors possible de calculer les fractions molaires de H, O et OH (Chapitre II).

L'évolution des rapports des intensités $[(I_O) \cdot (I_{OH})] / [(I_H) \cdot (I_{O_2})]$; $[(I_H) \cdot (I_{H_2O})] / [(I_{OH}) \cdot (I_{H_2})]$; et $[(I_{OH})^2] / [(I_{H_2}) \cdot (I_{O_2})]$ en fonction de la position dans la flamme nous permet de considérer que le calibrage de H, O et OH par cette méthode peut être raisonnablement appliqué à partir d'une distance cône-brûleur supérieure à 17 mm. Nous l'avons appliquée à 20 mm du brûleur pour toutes les flammes étudiées. Nous avons comparé ensuite l'évolution des constantes d'équilibre K_1 , K_2 et K_3 et des rapports expérimentaux $[(X_O) \cdot (X_{OH})] / [(X_H) \cdot (X_{O_2})]$;

$[(X_H) \cdot (X_{H_2O})] / [(X_{OH}) \cdot (X_{H_2})]$; et $[(X_{OH})^2] / [(X_{H_2}) \cdot (X_{O_2})]$ le long de la zone réactionnelle pour les différentes flammes (Figures III-15, III-16, III-17, III-21, III-22, III-23, III-27, III-28, III-29, III-35, III-36 et III-37): l'équilibre des réactions chimiques est logiquement atteint à partir d'une distance telle que les courbes « théoriques » et expérimentales ainsi obtenues se superposent. Il apparaît qu'au-delà de 17 mm du brûleur, les deux types de courbes sont peu différents.

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\Phi = 0,7$, $P = 40$ Torr)
 Profils de fraction molaire expérimentaux lissés

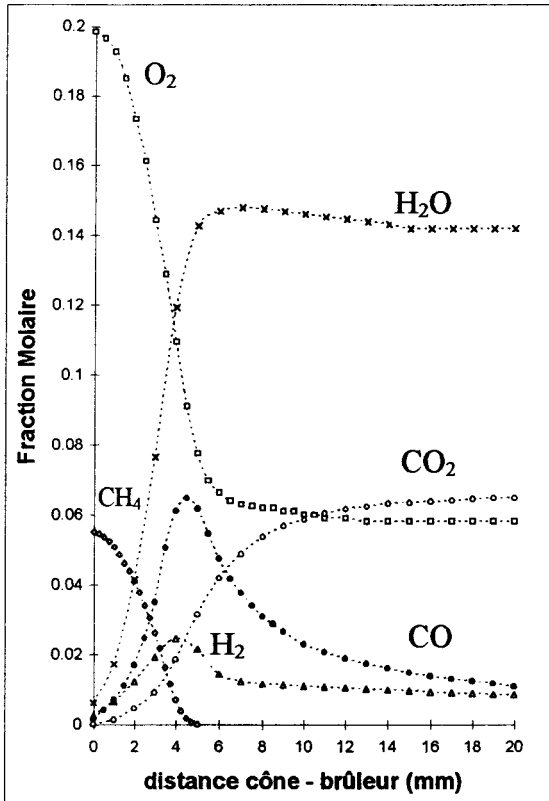


Figure III-12

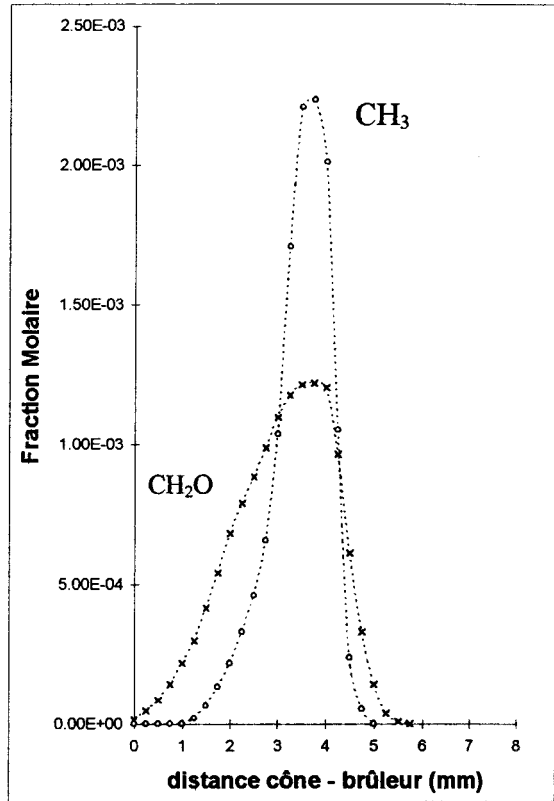


Figure III-13

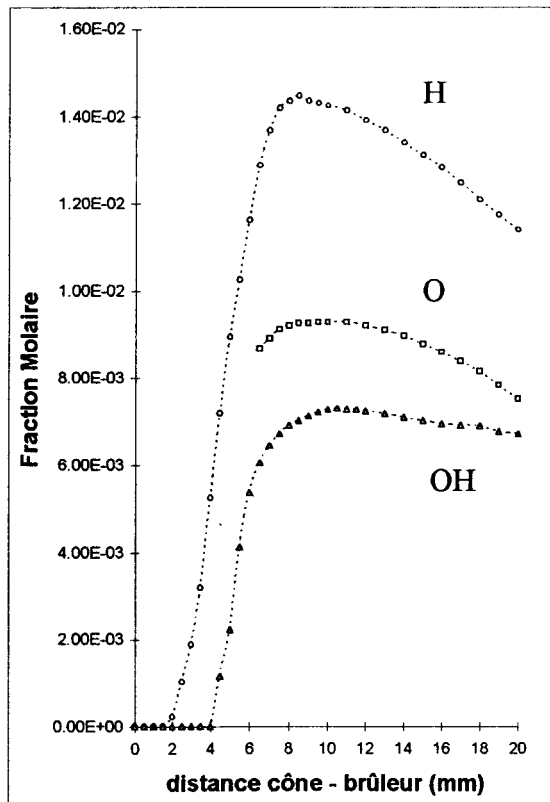


Figure III-14

Le profil de fraction molaire de l'oxygène atomique débute à 6 mm à cause de l'interférence en masse avec le méthane (Annexe II)

Flamme $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 0,7$, $P = 40$ Torr)

Le pseudo équilibre

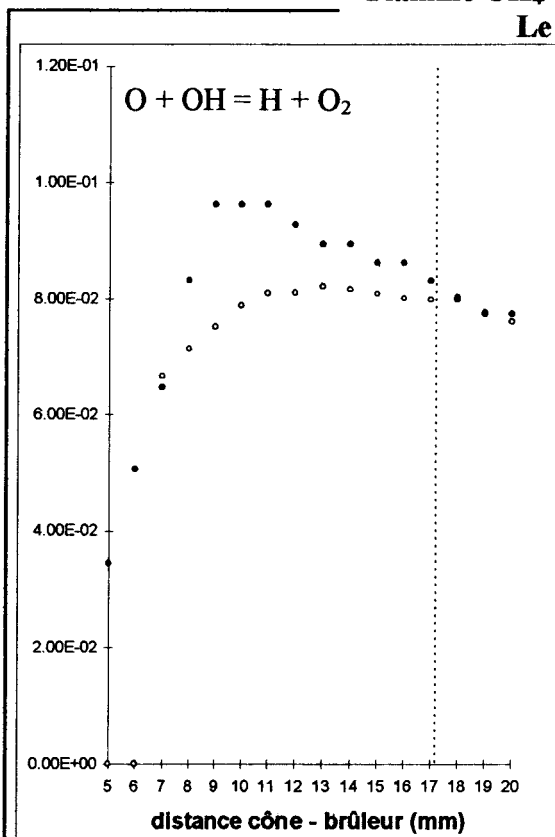


Figure III-15

Comparaison entre K_1 (●) et le rapport $\frac{([X_O] \cdot [X_{OH}])}{([X_H] \cdot [X_{O_2}])}_{exp}$ (○)

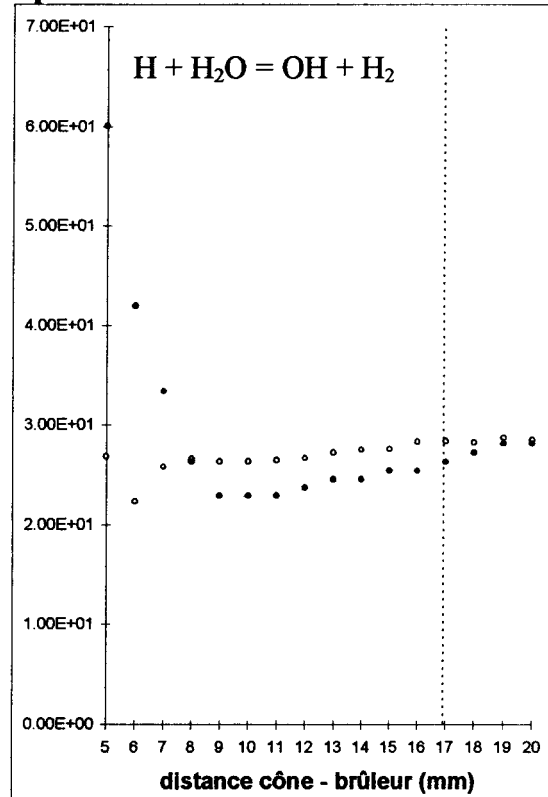


Figure III-16

Comparaison entre K_2 (●) et le rapport $\frac{([X_H] \cdot [X_{H_2O}])}{([X_{OH}] \cdot [X_{H_2}])}_{exp}$ (○)

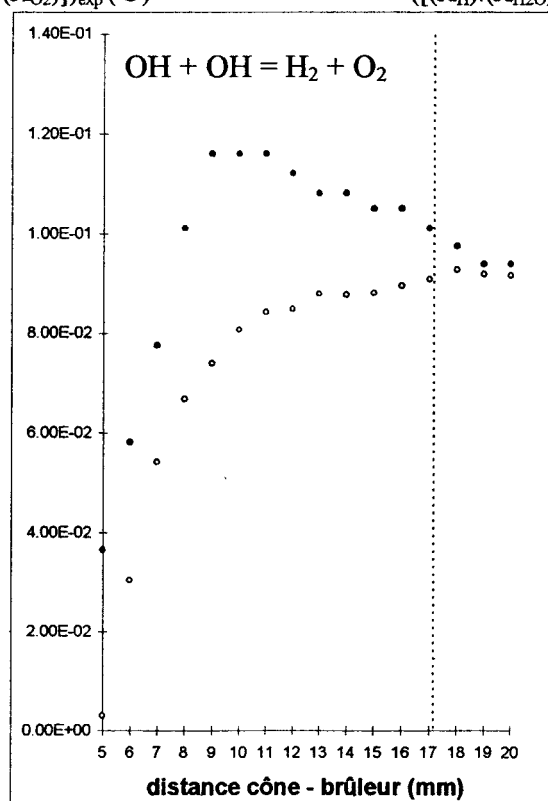


Figure III-17

Comparaison entre K_3 (●) et le rapport $\frac{([X_{OH}]^2)}{([X_{H_2}] \cdot [X_{O_2}])}_{exp}$ (○)

Flamme $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 1, P = 40$ Torr)
 Profils de fraction molaire expérimentaux lissés

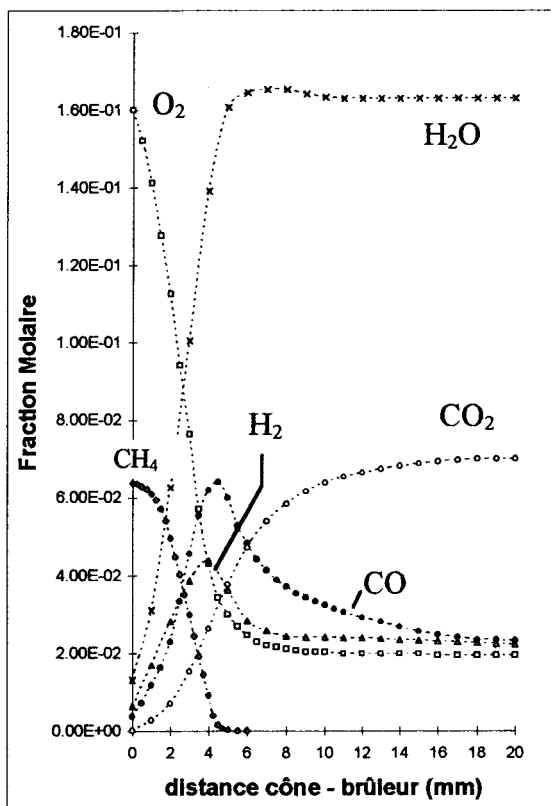


Figure III-18

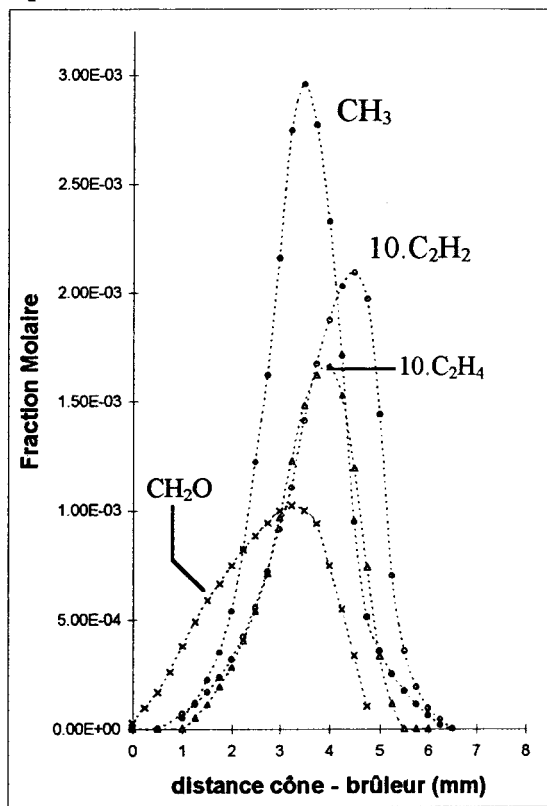


Figure III-19

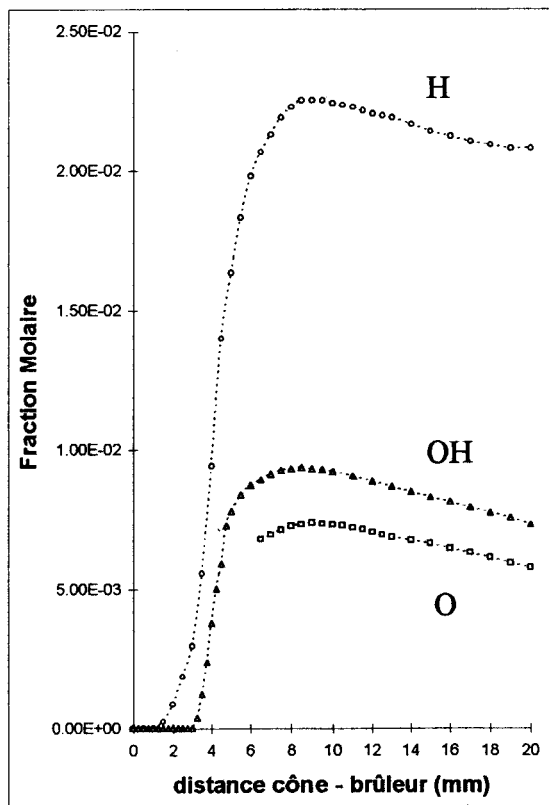


Figure III-20

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\Phi = 1, P = 40$ Torr)

Le pseudo équilibre

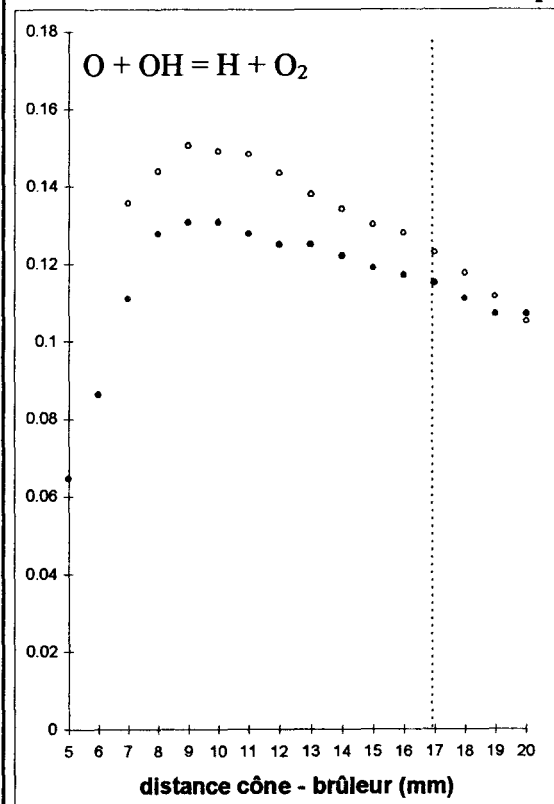


Figure III-21

Comparaison entre K_1 (●) et le rapport $([\text{X}_\text{O}].[\text{X}_\text{OH}]) / [\text{X}_\text{H}].[\text{X}_\text{O}_2])_{\text{exp}}$ (○)

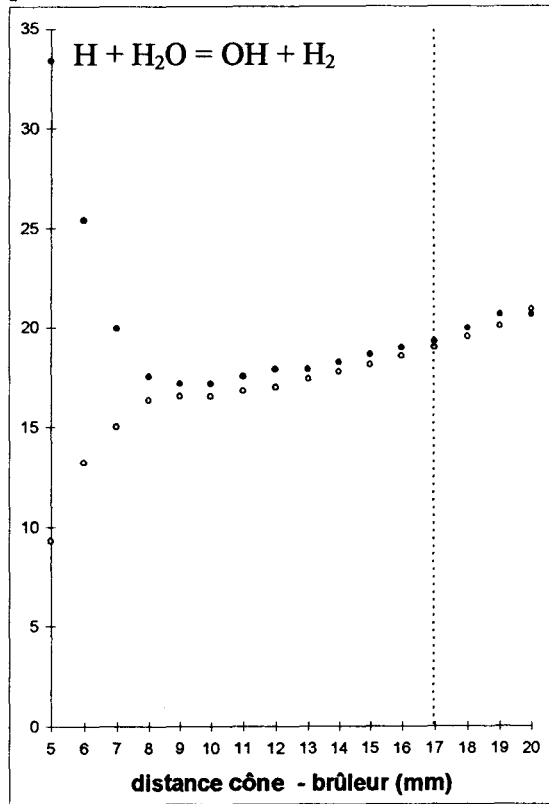


Figure III-22

Comparaison entre K_2 (●) et le rapport $([\text{X}_\text{H}].[\text{X}_\text{H}_2\text{O}]) / [\text{X}_\text{OH}].[\text{X}_\text{H}_2])_{\text{exp}}$ (○)

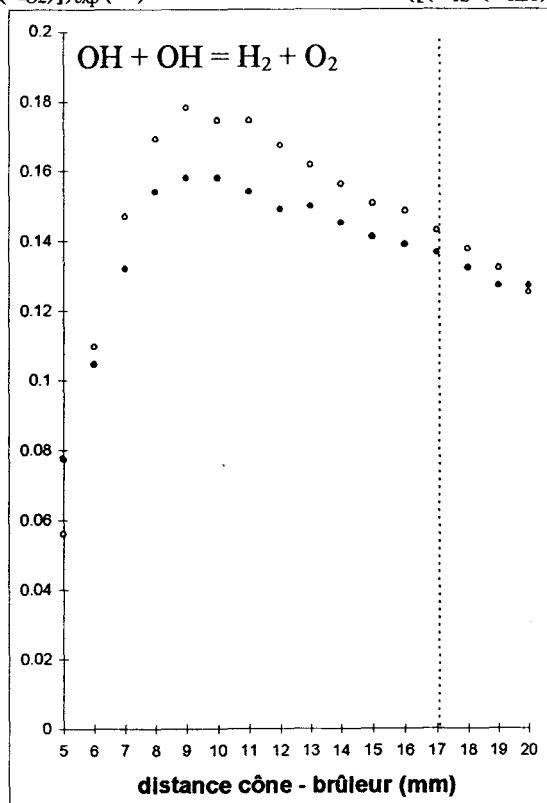


Figure III-23

Comparaison entre K_3 (●) et le rapport $([\text{X}_\text{OH}]^2) / [\text{X}_\text{H}_2].[\text{X}_\text{O}_2])_{\text{exp}}$ (○)

Flamme $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 1,2$, $P = 40$ Torr)
 Profils de fraction molaire expérimentaux lissés

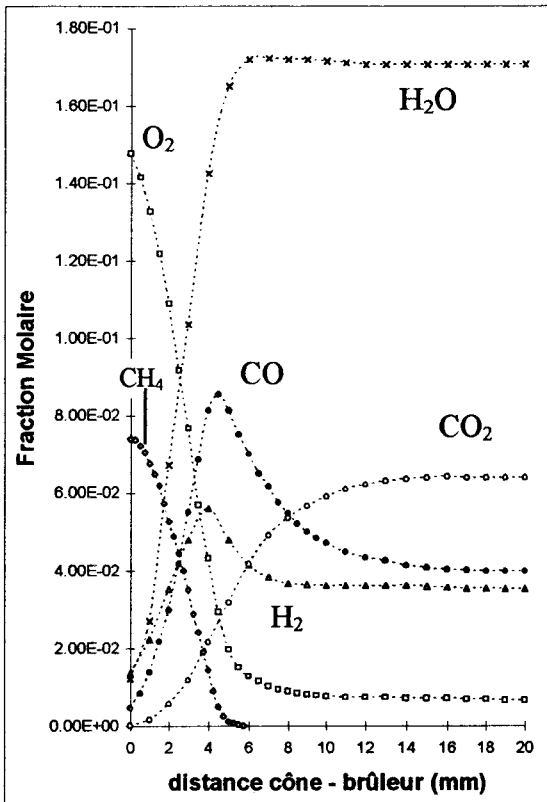


Figure III-24

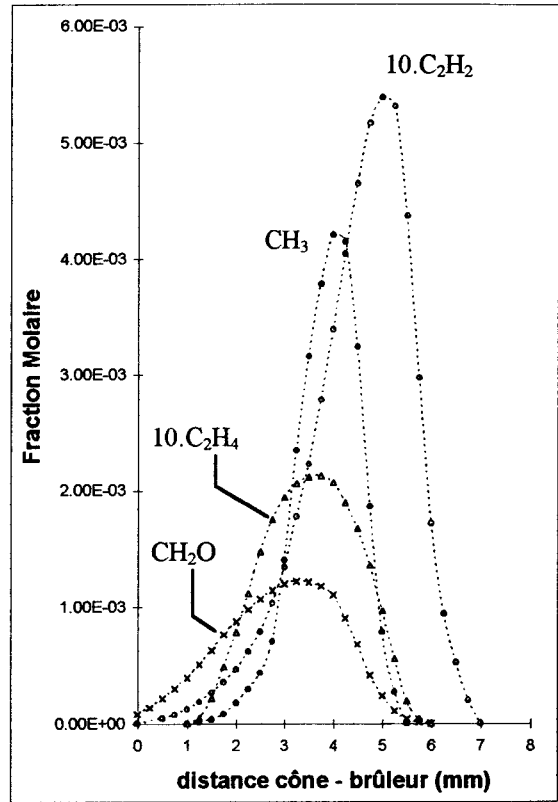


Figure III-25

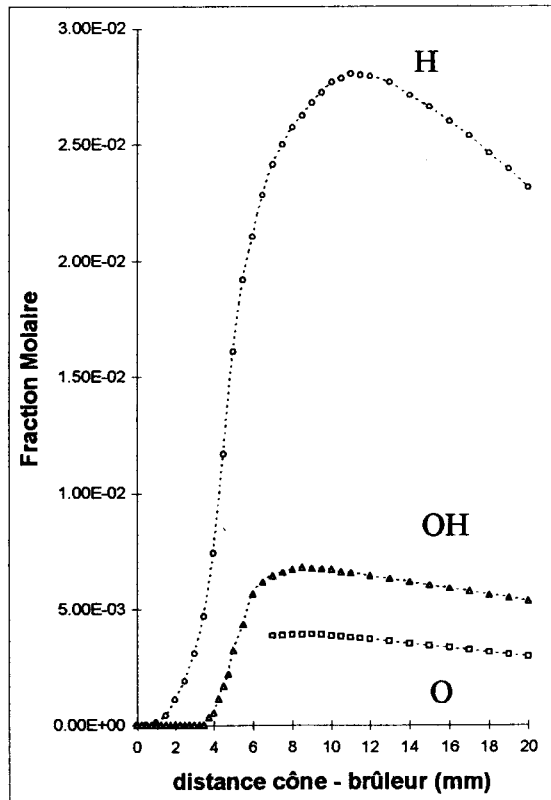


Figure III-26

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\Phi = 1,2$, $P = 40$ Torr)

Le pseudo équilibre

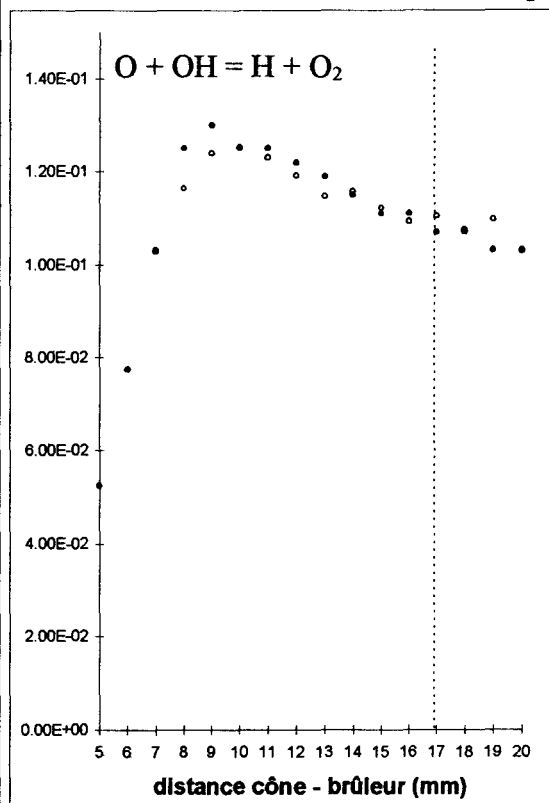


Figure III-27

Comparaison entre K_1 (●) et le rapport $\frac{[(X_O).(X_{OH})]}{[(X_H).(X_{O_2})]}_{\text{exp}}$ (○)

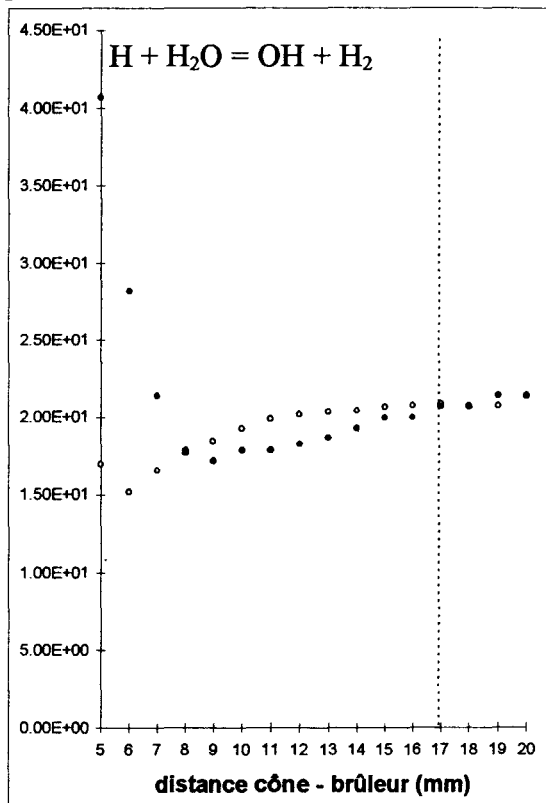


Figure III-28

Comparaison entre K_2 (●) et le rapport $\frac{[(X_H).(X_{H_2O})]}{[(X_{OH}).(X_{H_2})]}_{\text{exp}}$ (○)

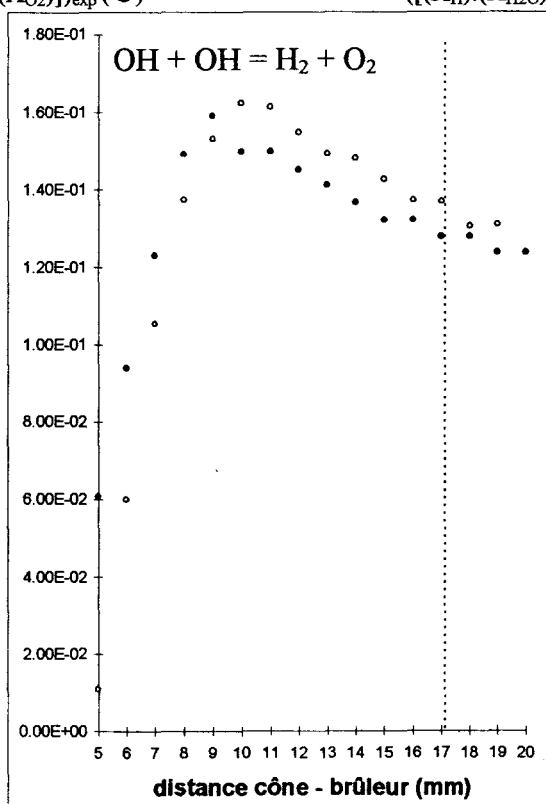


Figure III-29

Comparaison entre K_3 (●) et le rapport $\frac{[(X_{OH})^2]}{[(X_{H_2}).(X_{O_2})]}_{\text{exp}}$ (○)

Flamme $C_2H_6/O_2/Ar$ ($\Phi = 1$, $P = 40$ Torr)
 Profils de fraction molaire expérimentaux lissés

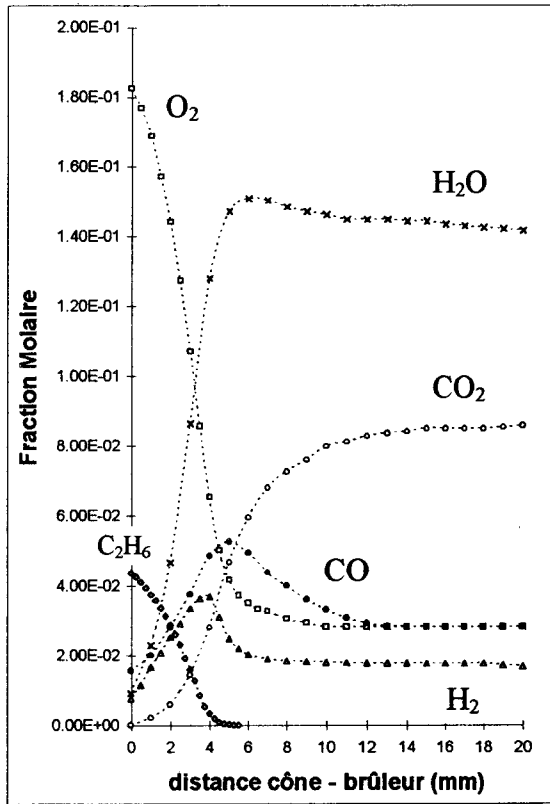


Figure III-30

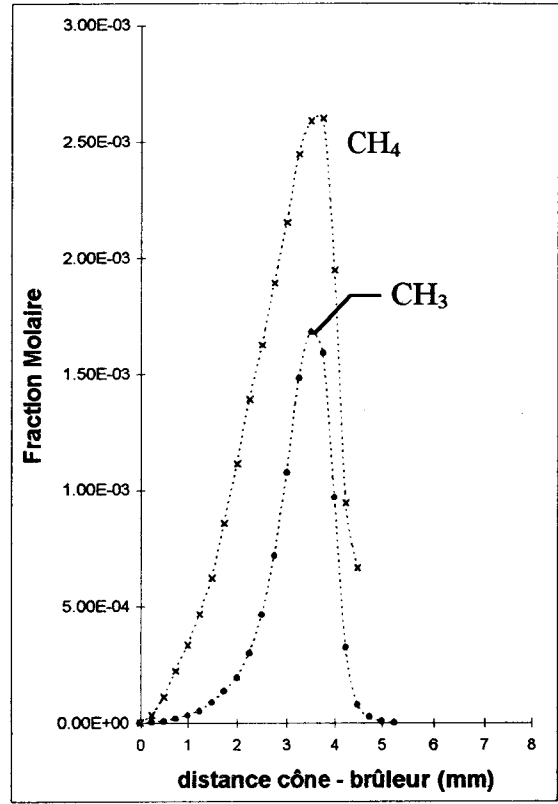


Figure III-31

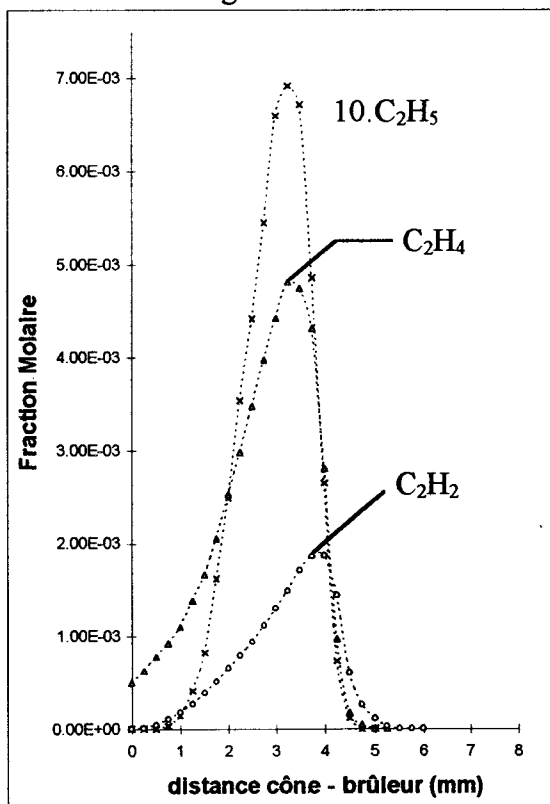


Figure III-32

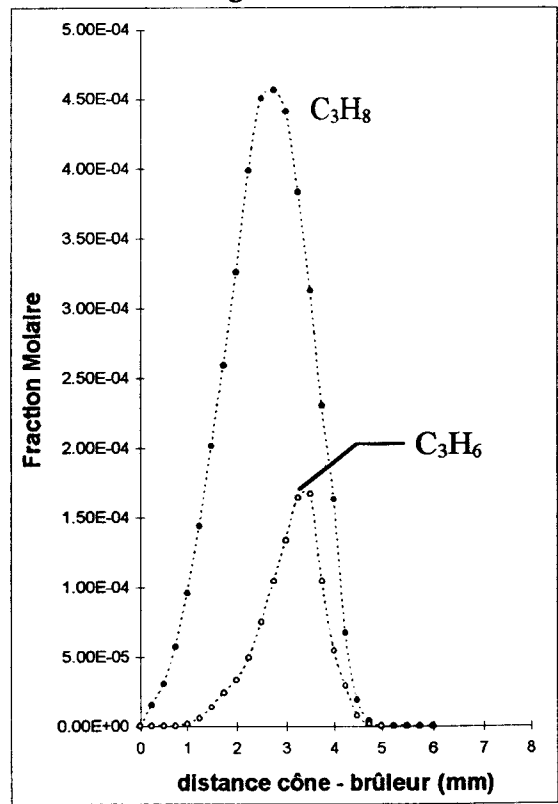


Figure III-33

Flamme $C_2H_6/O_2/Ar$ ($\Phi = 1, P = 40$ Torr)

Profils de fraction molaire expérimentaux lissés (H, O et OH) et le pseudo équilibre

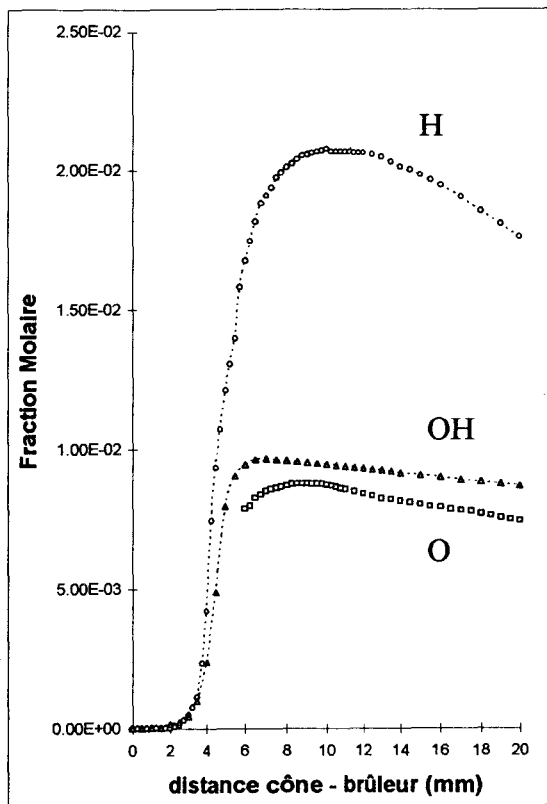


Figure III-34

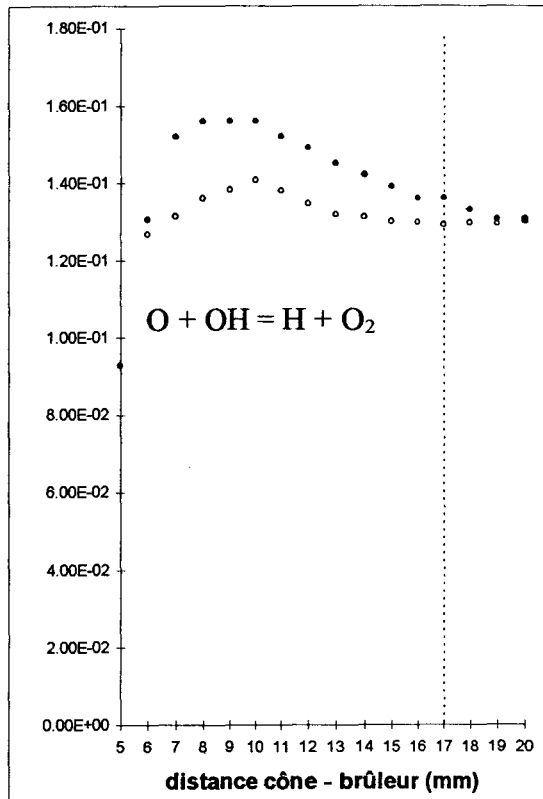


Figure III-35

Comparaison entre K_1 (●) et le rapport $[(X_O) \cdot (X_{OH})] / [(X_H) \cdot (X_{O_2})]_{exp}$ (○)

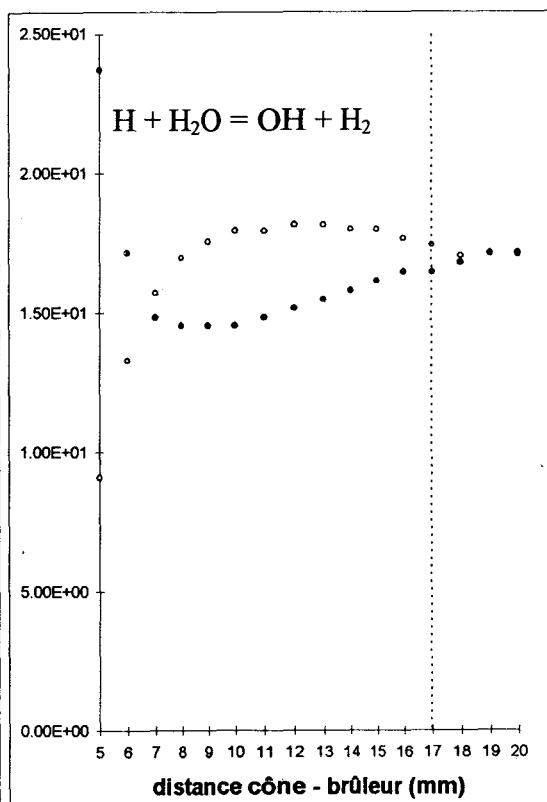


Figure III-36

Comparaison entre K_2 (●) et le rapport $[(X_H) \cdot (X_{H_2O})] / [(X_{OH}) \cdot (X_{H_2})]_{exp}$ (○)

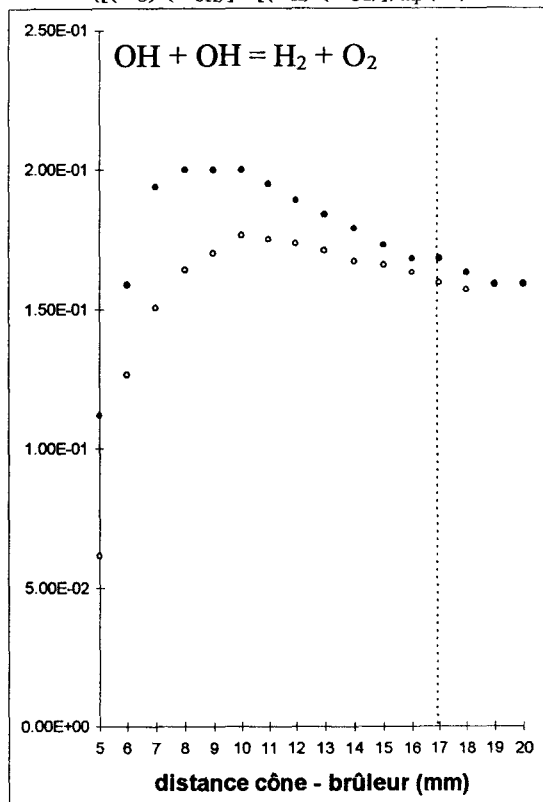


Figure III-37

Comparaison entre K_3 (●) et le rapport $[(X_{OH})^2] / [(X_{H_2}) \cdot (X_{O_2})]_{exp}$ (○)

2) Précision des résultats

L'analyse des flammes est faite plusieurs fois afin de vérifier que les résultats obtenus sont reproductibles. D'une manière générale, l'incertitude liée à la mesure d'une espèce dépend à la fois de la flamme étudiée, des conditions de détection (potentiel d'étude) et de la méthode de calibrage adoptée.

Dans le cas des espèces stables O₂, H₂, H₂O, CO et CO₂, l'incertitude, calculée à partir de plusieurs séries d'étalonnage, est inférieure à 5% sur l'ensemble des flammes étudiées. L'erreur sur CH₄ est de l'ordre de 10% pour les flammes CH₄/O₂/Ar et de 15% pour la flamme C₂H₆/O₂/Ar. Elle est de l'ordre de 10% pour C₂H₆ dans la flamme C₂H₆/O₂/Ar.

Pour les espèces intermédiaires C₂H₄ et C₂H₂, nous observons une incertitude de 20% environ pour les flammes CH₄/O₂/Ar. Elle est inférieure à 10% pour la flamme C₂H₆/O₂/Ar. Pour cette flamme également, l'incertitude liée à la mesure de C₃H₈ et C₃H₆ est estimée à environ 10%.

Selon Vandooren et col. (1992), la méthode relative des sections efficaces d'ionisation induit une erreur de l'ordre de 20% lorsque les espèces stables qui sont utilisées comme référence pour le calcul des fractions molaires ont une structure voisine de l'espèce à calibrer (par exemple, calibrage de C₂H₅ à partir de C₂H₆ ou calibrage de CH₃ à partir de CH₄, Annexe II). Dans le cas où les espèces ont des structures très différentes (par exemple, calibrage de CH₂O à partir de O₂, Annexe II), Bittner (1981) estime que la fraction molaire réelle peut être différente d'un facteur 2 par rapport à la fraction molaire calculée.

L'incertitude sur la mesure de H, O et OH, par la méthode du pseudo-équilibre, est liée aux incertitudes sur les mesures de la température et des espèces stables H₂, O₂ et H₂O. Le tableau III-3 donne les fractions molaires calculées de H, O et OH dans les flammes CH₄/O₂/Ar, lorsqu'on fait varier la température observée à 20 mm, dans un intervalle de plus ou moins 100 K. Dans ces conditions, nous observons des variations des fractions molaires de l'ordre de 30% (± 15 %) pour H et OH et de l'ordre de 5% pour O. Il faut noter que ces incertitudes ne tiennent pas compte de l'erreur sur les fractions molaires expérimentales de O₂, H₂ et H₂O.

	T (K)	Constantes d'équilibre			Fractions Molaires		
		K ₁	K ₂	K ₃	H	O	OH
Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 0,69	1480	0,0542	39,39	0,0634	1,31 10 ⁻²	7,4 10 ⁻³	5,6 10 ⁻³
	1580	0,0774	28,157	0,0939	1,14 10 ⁻²	7,5 10 ⁻³	6,7 10 ⁻³
	1680	0,1112	19,95	0,132	9,5 10 ⁻³	7,7 10 ⁻³	8 10 ⁻³
Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 1	1570	0,0746	29,133	0,09	2,45 10 ⁻²	5,7 10 ⁻³	6,2 10 ⁻³
	1670	0,1073	20,653	0,128	2,08 10 ⁻²	5,8 10 ⁻³	7,3 10 ⁻³
	1770	0,136	16,132	0,173	1,88 10 ⁻²	5,7 10 ⁻³	8,6 10 ⁻³
Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 1,18	1550	0,0695	31,188	0,0837	2,80 10 ⁻²	2,9 10 ⁻²	4,4 10 ⁻³
	1650	0,0997	22,131	0,119	2,31 10 ⁻²	2,95 10 ⁻³	5,35 10 ⁻³
	1750	0,133	16,807	0,163	2,11 10 ⁻²	2,97 10 ⁻³	6,1 10 ⁻³

Tableau III-3

Evolution des fractions molaires calculées de H, O et OH en faisant varier la température des gaz brûlés dans un intervalle de plus ou moins 100K

3) Comparaison avec les résultats de la littérature

Afin de valider notre méthode expérimentale, nous avons comparé nos résultats expérimentaux obtenus dans le cas des flammes stoechiométriques CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar, avec ceux obtenus par différents auteurs dans des conditions d'étude voisines des nôtres.

a) Flamme CH₄/O₂/Ar stoechiométrique:

Nos résultats sont comparés avec ceux obtenus par Biordi et col. (1973), Bouhria (1994), Hennessy et col. (1986), Vandooren et col. (1992) et Surdyk (1994). Il s'agit à chaque fois de flammes laminaires de prémélange stoechiométriques, stabilisées à basse pression. Les compositions initiales des différentes flammes sont regroupées dans le tableau III-4.

Fractions Molaires initiales	Biordi et col. (1973)	Bouhria (1994)	Hennessy et col. (1986)	Surdyk (1994)	Vandooren et col. (1992)	Ce travail
X(CH ₄)	9,62 10 ⁻²	1,7 10 ⁻¹	1,9 10 ⁻¹	9,44 10 ⁻²	1,4 10 ⁻¹	9,4 10 ⁻²
X(O ₂)	2,14 10 ⁻¹	3,4 10 ⁻¹	3,8 10 ⁻¹	1,86 10 ⁻¹	2,8 10 ⁻¹	1,88 10 ⁻¹
X(Ar)	6,9 10 ⁻¹	4,9 10 ⁻¹	4,3 10 ⁻¹	7,18 10 ⁻¹	5,8 10 ⁻¹	7,18 10 ⁻¹

Tableau III-4

Composition initiale des différentes flammes CH₄/O₂/Ar selon les auteurs

Comme les compositions initiales des flammes sont différentes selon les auteurs, les fractions molaires expérimentales sont corrigées de façon à se placer dans des conditions voisines de nos conditions initiales en combustible et en comburant. Nous utilisons dans ce cas la relation:

$$X_{i\text{corr}}^A = \frac{X_{\text{CH}_4}^{\text{LC3}}}{X_{\text{CH}_4}^A} \cdot X_i^A = \frac{X_{\text{O}_2}^{\text{LC3}}}{X_{\text{O}_2}^A} \cdot X_i^A$$

avec:

- A = l'auteur « A », LC3 = nos résultats,
- X_i^A = fraction molaire de l'espèce i, obtenue par l'auteur « A »,
- $X_{\text{CH}_4}^{\text{LC3}}$, $X_{\text{O}_2}^{\text{LC3}}$ = fractions molaires initiales de CH₄ et O₂ dans nos conditions expérimentales,
- $X_{\text{CH}_4}^A$, $X_{\text{O}_2}^A$ = fractions molaires initiales de CH₄ et O₂ dans les conditions expérimentales de l'auteur « A »,
- $X_{i\text{corr}}^A$ = fraction molaire corrigée de l'espèce i.

Cette méthode de correction est approchée car elle ne tient pas compte des différences de température et de pression entre chaque flamme qui contribuent à modifier de façon importante leur chimie. Nous pensons néanmoins qu'elle permet de vérifier que nos résultats sont compatibles avec ceux de la littérature.

Le tableau III-5 regroupe les fractions molaires de la littérature corrigées ainsi que nos fractions molaires expérimentales. Nous constatons globalement un bon accord sauf dans le cas de C₂H₄ pour lequel un facteur 5 est observé par exemple avec les travaux de Bouhria (1994). Il est également intéressant de noter la dispersion des résultats dans le cas de l'hydrogène moléculaire et de l'hydrogène atomique.

Espèces	X _i ^A _{corr}					X _i ^{LC3}
	Biordi et col. (1973)	Bouhria (1994)	Hennessy et col. (1986)	Vandooren et col. (1992)	Surdyk (1994)	Ce travail
CH ₄	1,08 10 ⁻¹	7,5 10 ⁻²	7,43 10 ⁻²	6 10 ⁻²	6,5 10 ⁻²	6,37 10 ⁻²
O ₂	2,07 10 ⁻¹	1,86 10 ⁻¹	1,59 10 ⁻¹	1,7 10 ⁻¹	1,35 10 ⁻¹	1,6 10 ⁻¹
CO	6,71 10 ⁻²	5,26 10 ⁻²	5,95 10 ⁻²	7,06 10 ⁻²	2,8 10 ⁻²	6,41 10 ⁻²
CO ₂	7,55 10 ⁻²	6,82 10 ⁻²	4,6 10 ⁻²	5,45 10 ⁻²	8,4 10 ⁻²	6,99 10 ⁻²
H ₂	3,92 10 ⁻²	1,85 10 ⁻²	4,16 10 ⁻²	2,69 10 ⁻²	4 10 ⁻²	4,37 10 ⁻²
H ₂ O	1,87 10 ⁻¹	1,61 10 ⁻¹	1,4 10 ⁻¹	1,48 10 ⁻¹	1,65 10 ⁻¹	1,63 10 ⁻¹
H		1,14 10 ⁻²	2,88 10 ⁻²	1,3 10 ⁻²	3,4 10 ⁻³	2,08 10 ⁻²
O		2,94 10 ⁻³	9,9 10 ⁻³	5,58 10 ⁻³	1,3 10 ⁻³	5,77 10 ⁻³
OH		7,76 10 ⁻³	1,98 10 ⁻²	9,55 10 ⁻³	3,7 10 ⁻³	7,32 10 ⁻³
CH ₃		5 10 ⁻⁴	2,48 10 ⁻³	2,89 10 ⁻³		2,96 10 ⁻³
C ₂ H ₄		8,7 10 ⁻⁴	5,9 10 ⁻⁴		3,2 10 ⁻⁴	1,66 10 ⁻⁴
C ₂ H ₂		1,76 10 ⁻⁴	3,3 10 ⁻⁴	1 10 ⁻⁴		2,09 10 ⁻⁴
CH ₂ O		1 10 ⁻³	4,96 10 ⁻³	9,89 10 ⁻⁴		1,02 10 ⁻³
C ₂ H ₆			9,92 10 ⁻⁴		6,3 10 ⁻⁴	

Tableau III-5

Comparaison entre nos fractions molaires expérimentales (flamme CH₄/O₂/Ar, Φ = 1) et celles de la littérature corrigées (les fractions molaires de CO, H₂, CH₃, C₂H₄, C₂H₂, CH₂O et C₂H₆ sont calculées au maximum du profil, celles de H, O, OH, H₂O et CO₂ sont calculées dans les gaz brûlés et celles de CH₄ et O₂ sont calculées au brûleur)

b) Flamme C₂H₆/O₂/Ar stoechiométrique

Nos résultats sont uniquement comparés avec ceux obtenus par Hennessy et col. (1986) car, à notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature d'autres travaux se référant à l'analyse de structure de flammes laminaires de prémélange C₂H₆/O₂/Ar. Comme les compositions initiales sont différentes (Tableau III-6), nous appliquons la même méthode de correction que précédemment. Nos fractions molaires expérimentales et celles de Hennessy et col corrigées sont regroupées dans le tableau III-7. Nous constatons globalement un très bon accord sauf dans le cas de l'acétylène et du radical méthyle (différence d'un facteur 2 environ).

Fraction Molaires initiales	Hennessy et col. (1986)	Ce travail
X(C_2H_6)	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$6,27 \cdot 10^{-2}$
X(O_2)	$4,15 \cdot 10^{-1}$	$2,19 \cdot 10^{-1}$
X(Ar)	$4,67 \cdot 10^{-1}$	$7,18 \cdot 10^{-1}$

Tableau III-6

Compositions initiales de la flamme $C_2H_6/O_2/Ar$ dans le cas de Hennessy et col. et dans notre cas

Espèces	$X_{i,corr}^A$ Hennessy et col. (1986)	X_i^{LC3} (Ce travail)
C_2H_6	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$4,37 \cdot 10^{-2}$
O_2	$1,81 \cdot 10^{-1}$	$1,82 \cdot 10^{-1}$
CO_2	$5,64 \cdot 10^{-2}$	$8,58 \cdot 10^{-2}$
CO	$7,07 \cdot 10^{-2}$	$5,26 \cdot 10^{-2}$
H_2O	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,42 \cdot 10^{-1}$
H_2	$4,25 \cdot 10^{-2}$	$3,67 \cdot 10^{-2}$
C_2H_5	$5,32 \cdot 10^{-4}$	$6,92 \cdot 10^{-4}$
C_2H_4	$5,64 \cdot 10^{-3}$	$4,81 \cdot 10^{-3}$
C_2H_2	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$
C_3H_8		$4,56 \cdot 10^{-4}$
C_3H_6		$1,67 \cdot 10^{-4}$
CH_4	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$
CH_3	$3,49 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$
H	$3,18 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$
O	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$7,43 \cdot 10^{-3}$
OH	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$8,68 \cdot 10^{-3}$

Tableau III-7

Comparaison entre nos fractions molaires expérimentales (flamme $C_2H_6/O_2/Ar$) et celles de Hennessy et col. corrigées (Les fractions molaires de CO, H_2 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , CH_4 et CH_3 sont calculées au maximum du profil, celles de CO_2 , H_2O , H, O et OH dans les gaz brûlés et celles de C_2H_6 et O_2 au brûleur)

L'accord entre nos résultats expérimentaux et les résultats obtenus par différents auteurs, est satisfaisant dans le cas des flammes stoechiométriques $CH_4/O_2/Ar$ et $C_2H_6/O_2/Ar$. Bien que les corrections apportées sur les résultats issus de la littérature, soient empiriques et approchées, nous pensons néanmoins qu'elles suffisent pour conclure sur la validité de notre méthode expérimentale.

4) Discussion

Dans ce qui suit, nous discutons de l'influence du facteur de richesse sur les valeurs de fractions molaires expérimentales pour les différentes espèces présentes dans les flammes CH₄/O₂/Ar étudiées. L'influence de la nature du combustible, CH₄ ou C₂H₆, est également décrite en comparant les fractions molaires expérimentales obtenues respectivement dans les flammes stoechiométriques CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar. Afin de faciliter la discussion, le tableau III-8 regroupe les fractions molaires des différentes espèces et leurs positions respectives dans l'ensemble des flammes étudiées.

	Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 0,69		Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 1		Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 1,18		Flamme C ₂ H ₆ /O ₂ /Ar Φ = 1	
	Température à 20 mm (K)							
	1580		1670		1650		1720	
	Fractions Molaires (X) à la distance d (mm)							
	X	d	X	d	X	d	X	d
CH ₄	5,5 10 ⁻²	0	6,37 10 ⁻²	0	7,39 10 ⁻²	0	2,6 10 ⁻³	3,75*
C ₂ H ₆							4,37 10 ⁻²	0
O ₂	1,99 10 ⁻¹	0	1,6 10 ⁻¹	0	1,48 10 ⁻¹	0	1,82 10 ⁻¹	0
H ₂ *	2,46 10 ⁻²	4	4,37 10 ⁻²	4	5,6 10 ⁻²	4	3,67 10 ⁻²	4
	8,46 10 ⁻³	20	2,21 10 ⁻²	20	3,52 10 ⁻²	20	1,68 10 ⁻²	20
H ₂ O	1,42 10 ⁻¹	20	1,63 10 ⁻¹	20	1,71 10 ⁻¹	20	1,42 10 ⁻¹	20
CO*	6,48 10 ⁻²	4,5	6,41 10 ⁻²	4,5	8,55 10 ⁻²	4,5	5,26 10 ⁻²	5
	1,08 10 ⁻²	20	2,31 10 ⁻²	20	3,98 10 ⁻²	20	2,82 10 ⁻²	20
CO ₂	6,48 10 ⁻²	20	6,99 10 ⁻²	20	6,39 10 ⁻²	20	8,58 10 ⁻²	20
CH ₂ O*	1,22 10 ⁻³	3,75	1,02 10 ⁻³	3,25	1,23 10 ⁻³	3,25		
C ₂ H ₅ *							6,92 10 ⁻⁴	3,25
C ₂ H ₄ *			1,66 10 ⁻⁴	4	2,13 10 ⁻⁴	3,75	4,81 10 ⁻³	3,25
C ₂ H ₂ *			2,09 10 ⁻⁴	4,5	5,39 10 ⁻⁴	5	1,87 10 ⁻³	3,75
CH ₃ *	2,24 10 ⁻³	3,75	2,96 10 ⁻³	3,5	4,2 10 ⁻³	4	1,68 10 ⁻³	3,5
C ₃ H ₈ *							4,56 10 ⁻⁴	2,75
C ₃ H ₆ *							1,67 10 ⁻⁴	3,5
H	1,14 10 ⁻²	20	2,08 10 ⁻²	20	2,31 10 ⁻²	20	1,76 10 ⁻²	20
O	7,51 10 ⁻³	20	5,77 10 ⁻³	20	2,95 10 ⁻³	20	7,43 10 ⁻³	20
OH	6,71 10 ⁻³	20	7,32 10 ⁻³	20	5,35 10 ⁻³	20	8,68 10 ⁻³	20

Tableau III-8

Fractions molaires expérimentales obtenues dans les flammes CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar (l'exposant * indique que la fraction molaire est relative au maximum du profil)

a) Flammes CH₄/O₂/Ar: influence de la richesse

Lorsque la richesse augmente, nous observons une augmentation des fractions molaires des espèces H₂, H₂O, CO, CH₃, C₂H₄, C₂H₂ et H ainsi qu'une diminution de la fraction molaire de l'oxygène atomique (Tableau III-8).

C'est pour la flamme stoechiométrique que les fractions molaires de OH et CO₂ sont maximales.

Nous constatons également que O₂ est consommé plus lentement dans la flamme pauvre (Figures III-13, III-19 et III-25).

La fraction molaire du formaldéhyde dépend peu de la richesse de la flamme ($0,69 < \Phi < 1,18$) mais le maximum du profil est observé plus loin du brûleur dans le cas de la flamme pauvre.

Smoot et col. (1976) ont simulé l'évolution des espèces CH₃, HCO, CO, CO₂, H₂O, H₂, H, O, OH et HO₂ dans des flammes laminaires CH₄ - air stabilisées à pression atmosphérique, en faisant varier le facteur de richesse entre 0,5 et 1,68.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux de Smoot et col. dans le cas des espèces CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₂O, CH₃, H, O et OH. Pour cela, nous avons représenté l'évolution du rapport $R = X_i^\Phi / X_i^{\Phi=1}$ en fonction de la richesse; X_i^Φ et $X_i^{\Phi=1}$ désignent les fractions molaires de l'espèce i pour le mélange de richesse Φ et pour le mélange stoechiométrique (Figures III-38 à III-46).

Bien que les conditions expérimentales soient très différentes (notamment les conditions de pression) et bien que la comparaison ne porte que sur deux richesses (0,69 et 1,18), il apparaît néanmoins que pour CO, CO₂, H₂ et H₂O, nos résultats sont en bon accord avec les prédictions de Smoot et col.. L'évolution avec la richesse est relativement bien reproduite pour les espèces CH₃, H et OH. Par contre, nous observons des différences dans le cas de CH₂O et O; par exemple, alors que nos résultats expérimentaux font apparaître une diminution du rapport R avec la richesse dans le cas de l'oxygène atomique, les prédictions de Smoot et col. conduisent à un maximum dans les conditions de flamme stoechiométrique.

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ (P = 40 Torr)

Evolution en fonction de la richesse Φ du rapport $R = (X_1^\Phi / X_1^{\Phi=1})$

Smoot et col (1976) (O) et notre travail (x)

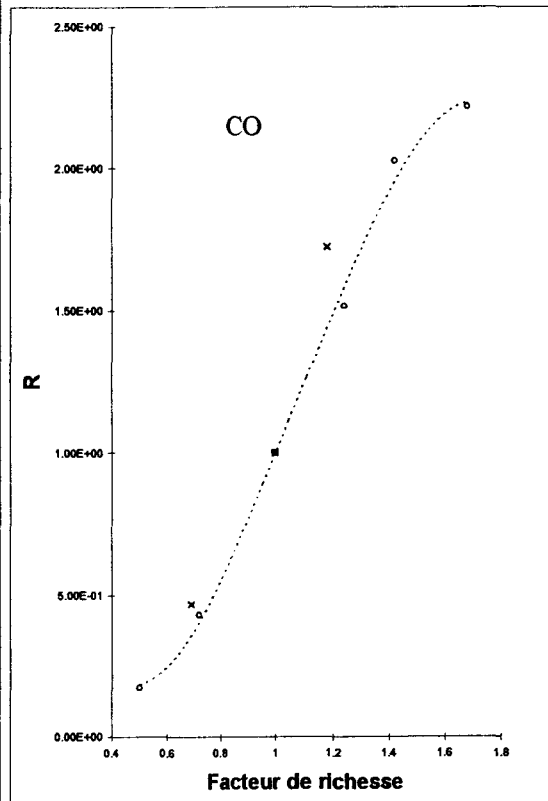


Figure III-38

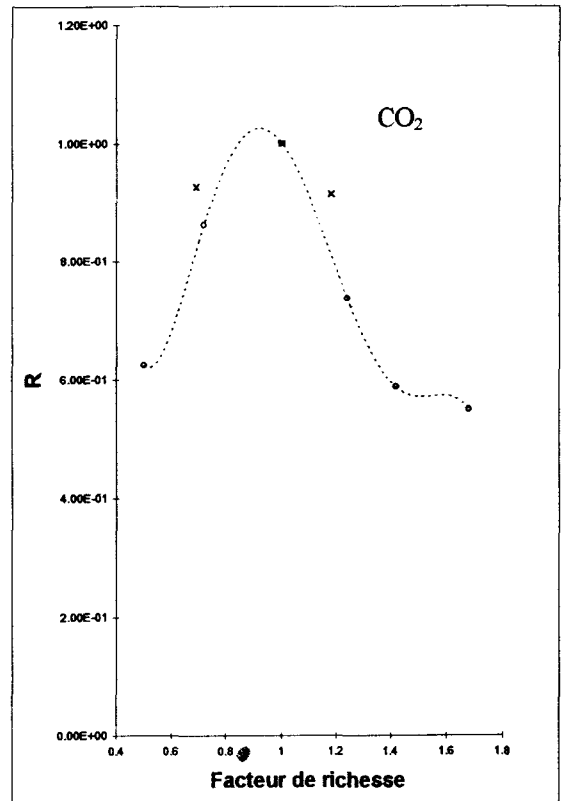


Figure III-39

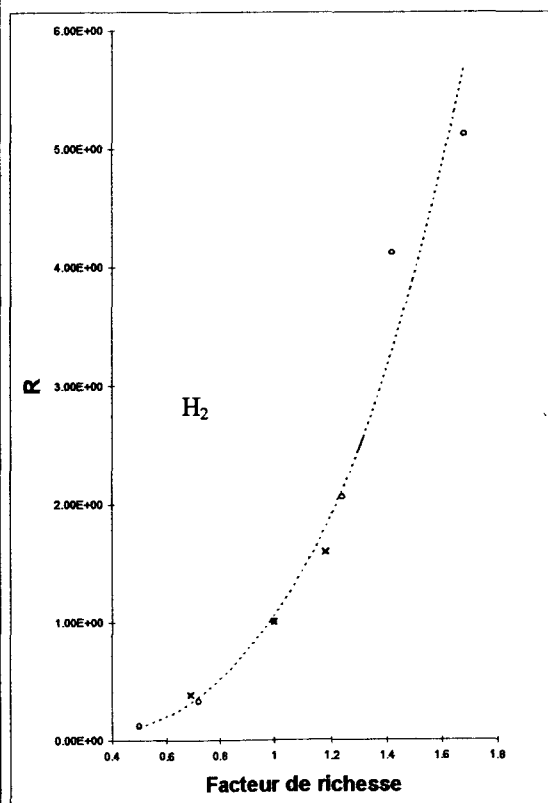


Figure III-40

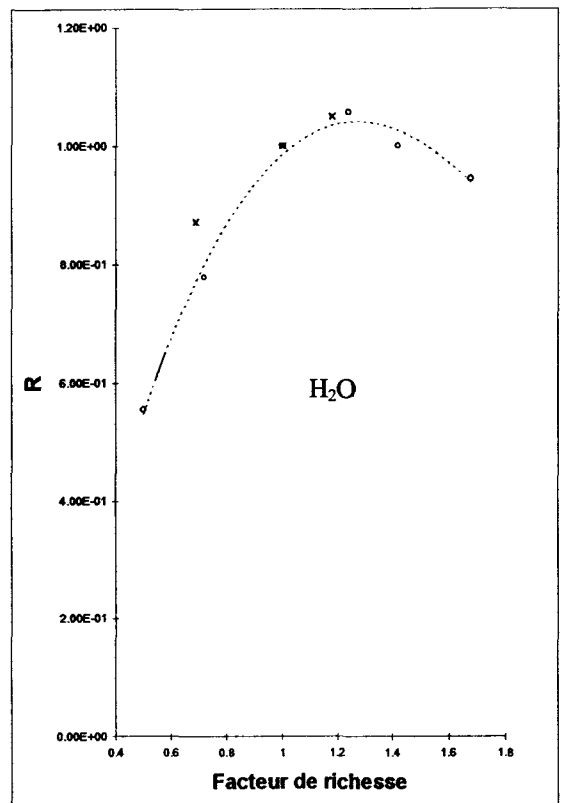


Figure III-41

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($P = 40$ Torr)

Evolution en fonction de la richesse Φ du rapport $R = (X_i^\Phi / X_i^{\Phi=1})$
 Smoot et col. (1976) (O) et notre travail (x)

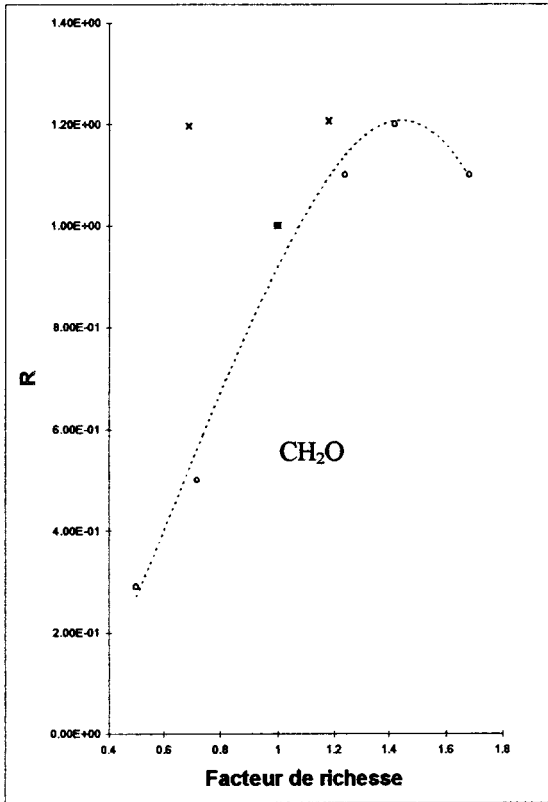


Figure III-42

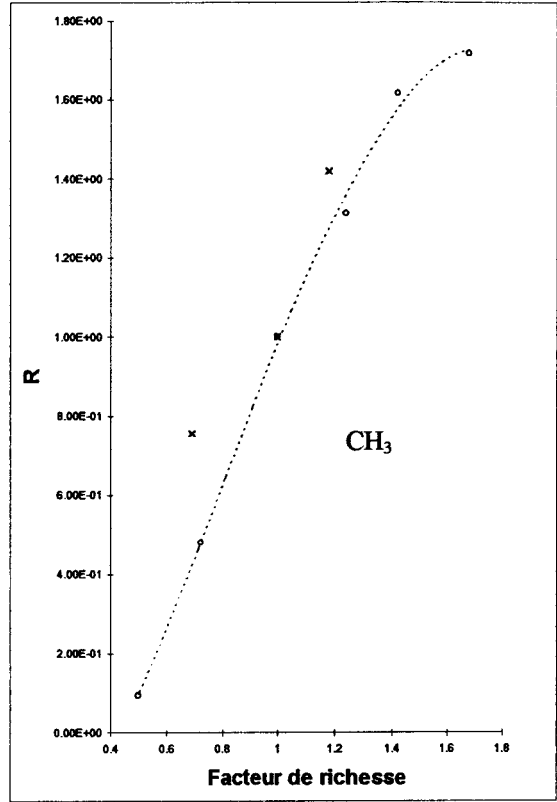


Figure III-43

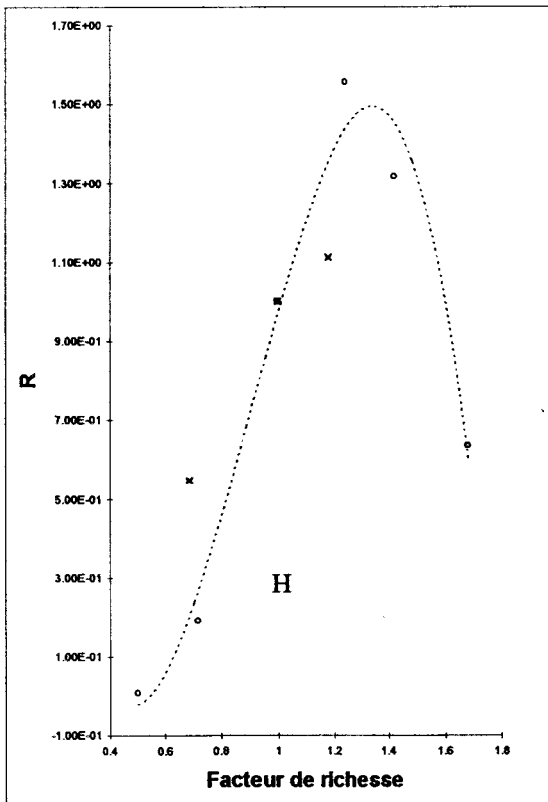


Figure III-44

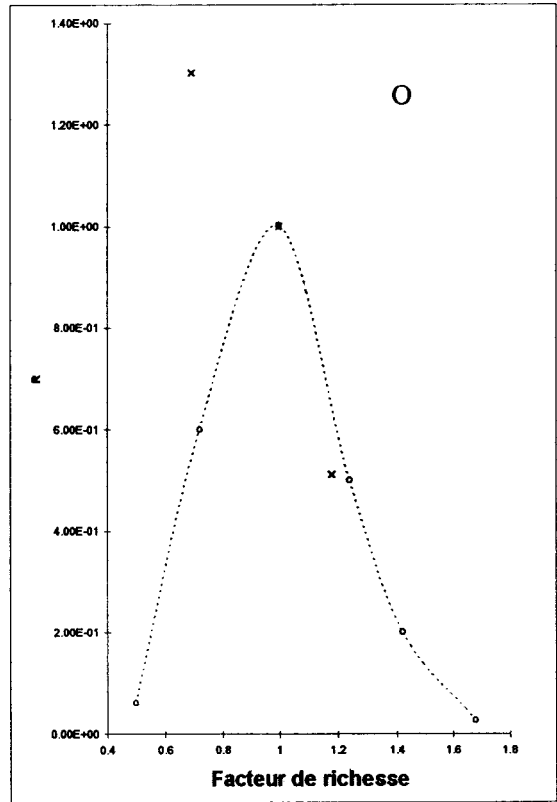
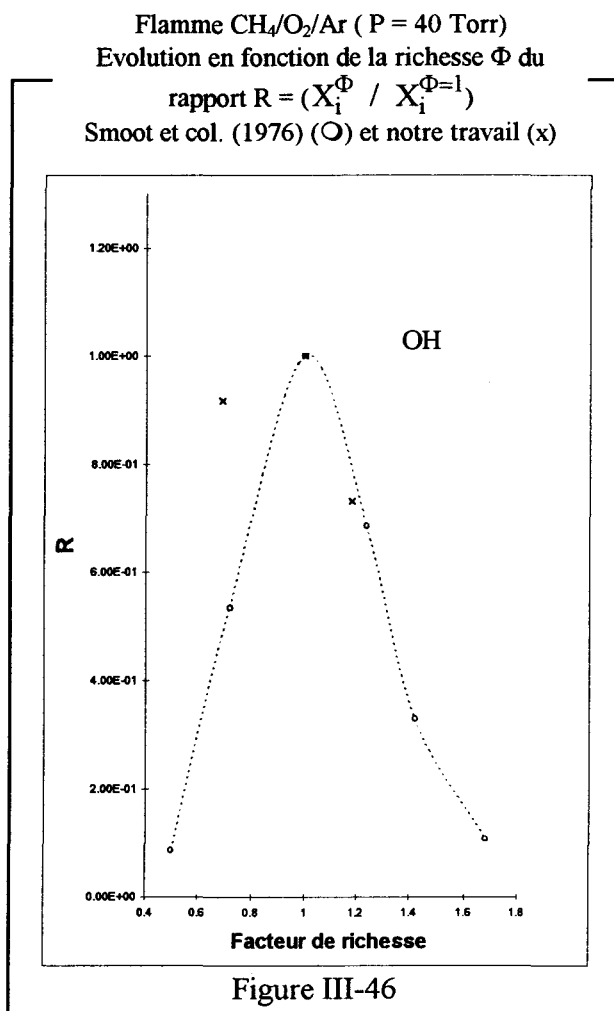


Figure III-45



b) Flammes CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar stoechiométriques: influence du combustible

Expérimentalement, nous constatons que les espèces CH₄, H₂, H₂O et CH₃ sont présentes en plus forte concentration dans la flamme CH₄/O₂/Ar.

Inversement, les fractions molaires des espèces CO₂, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈ et C₃H₆ sont plus importantes dans le cas de la flamme C₂H₆/O₂/Ar. La différence est surtout importante dans le cas des hydrocarbures intermédiaires C₂H₄ et C₂H₂ et dans celui de C₃H₈ et C₃H₆ qui n'ont pu être mis en évidence dans les flammes CH₄/O₂/Ar.

Nous observons également que la fraction molaire maximale de CO est plus importante dans le cas de la flamme de méthane, mais c'est la flamme d'éthane qui produit le plus de monoxyde de carbone dans la région des gaz brûlés. La méthode de calibrage adoptée pour la mesure de

CO dans la flamme C₂H₆/O₂/Ar sous-estime très probablement le rapport entre les fractions molaires de CO maximale et à l'équilibre. Comme CO est calibré dans les gaz brûlés, on peut s'attendre à ce que sa fraction molaire maximale « vraie » soit supérieure à celle obtenue expérimentalement (Annexe II).

Enfin, les espèces radicalaires H, O et OH sont présentes en proportions comparables dans les deux flammes.

Ces observations sont compatibles avec celles obtenues par Hennessy et col.(1986) sauf dans le cas de CH₃; dans leurs conditions expérimentales, Hennessy et col. trouvent en effet que le radical méthyle est en quantité plus importante dans la flamme C₂H₆/O₂/Ar.

IV) MODELISATION

La figure III-47 reprend le diagramme d'oxydation des hydrocarbures en C₁ et C₂, tel que le proposent Warnatz (1981 et 1984), Hennessy et col. (1986) et Westbrook et Dryer (1981). Les espèces encadrées ont été étudiées expérimentalement. Elles permettent d'accéder de façon satisfaisante, à l'étude des chemins réactionnels principaux du diagramme d'oxydation. En ce qui concerne les hydrocarbures intermédiaires, il faut ajouter les espèces C₃H₈ et C₃H₆ qui ont également été étudiées. Pour le système H₂/O₂, seules les espèces HO₂ et H₂O₂ n'ont pu être mises en évidence tandis que toutes les espèces impliquées dans le système CO/CO₂ ont été étudiées.

C'est l'analyse de la flamme C₂H₆/O₂/Ar qui permet d'accéder aux espèces C₂H₆, C₂H₅, C₃H₆ et C₃H₈. L'étude de la flamme C₂H₆/O₂/Ar nous a permis d'affiner les paramètres cinétiques des réactions impliquant les sous systèmes en C₂ et C₃ ce qui n'est pas sans intérêt, même pour la combustion du méthane.

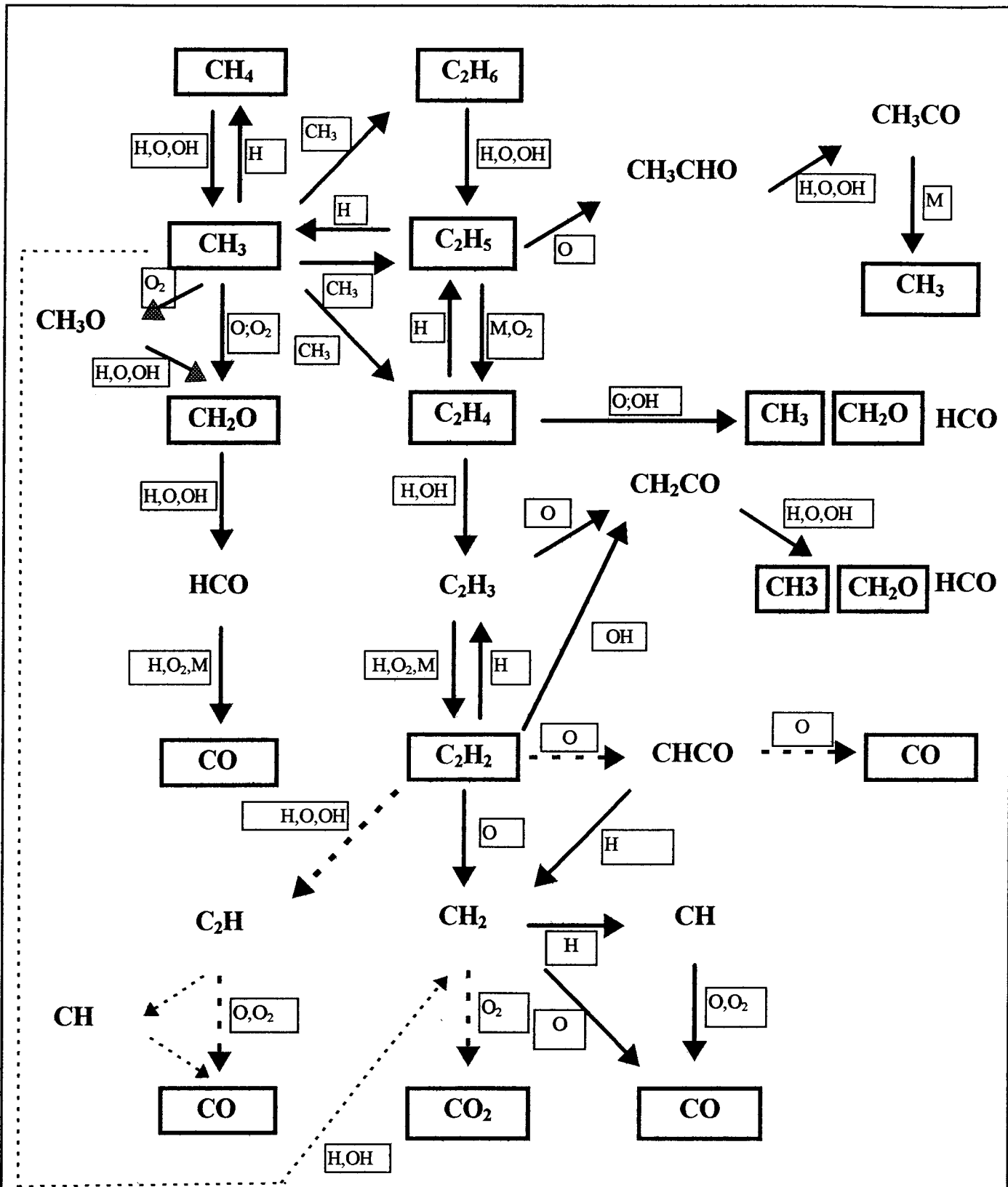


Figure III-47

Diagramme général d'oxydation des hydrocarbures en C_1 et C_2 (Warnatz, 1981, 1984; Westbrook et Dryer, 1981; Hennessy et col., 1986). Les espèces encadrées sont étudiées expérimentalement

A) MODELES CHIMIQUES UTILISES

1) Modèle de Hennessy et col. (1986)

Le modèle comprend 23 espèces chimiques impliquées dans 67 réactions élémentaires. Il ne tient pas compte des espèces à trois atomes de carbone. Par la suite, nous l'appellerons mécanisme « HENN » (annexe IV).

Les auteurs ont testé leur modèle en comparant les résultats simulés avec les résultats expérimentaux obtenus dans le cas de flammes stoechiométriques CH₄/O₂/Ar (19%/38%/43%) et C₂H₆/O₂/Ar (11,8%/41,5%/46,7%) stabilisées à 20 Torr. Les prédictions du modèle sont en bon accord avec les profils de fractions molaires expérimentaux dans le cas des espèces stables présentes dans les gaz brûlés. Des différences sont obtenues dans le cas de CH₃ (facteur 2 à 3 entre l'expérience et la simulation). Des décalages, supérieurs à 1 mm, entre les profils simulés et expérimentaux sont également observés dans le cas des espèces CH₂, C₂H₄ et C₂H₂. D'autre part, le modèle indique que CH₃ est en quantité plus importante que C₂H₄ et C₂H₂ dans la flamme C₂H₆/O₂/Ar ce qui n'est pas vérifié expérimentalement.

Nous avons choisi ce modèle parce qu'il a été mis au point dans le but de valider un mécanisme chimique capable de reproduire la combustion du méthane et de l'éthane dans des flammes laminaires de prémélange stabilisées à basse pression (20 Torr). Dans notre cas, le facteur de dilution est cependant plus important, ce qui se traduit par des températures de flammes plus faibles avec notamment des différences d'environ 600 K. D'autre part, Hennessy et col. ont mis au point leur mécanisme à partir de flammes stoechiométriques uniquement. Il nous a donc semblé intéressant d'évaluer ce mécanisme dans nos conditions expérimentales de dilution et dans une gamme de richesse plus grande.

2) Modèle de Tan (1994)

Le modèle comprend 65 espèces impliquées dans 453 réactions. L'objectif de l'étude était de reproduire la combustion du gaz naturel dans une large gamme de conditions opératoires.

Ce mécanisme a été mis au point à partir d'expériences menées au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans (LCSR), en réacteur auto-agité. L'étude concerne les mélanges méthane-éthane, méthane-propane, méthane-éthane-propane et un gaz naturel « synthétique » (méthane - éthane - propane - n-butane - iso-butane - n-pentane - iso-pentane - n-hexane). L'oxydation de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane est également étudiée. La température est comprise entre 850 et 1300 K. La pression est égale à 1 ou 10 atm et le facteur de richesse varie entre 0,05 et 2. Le mécanisme est également validé à partir de résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs, notamment à partir de mesures de délais d'auto-inflammation obtenus en tube à choc ($1 < P < 10$ atm, $0,5 < \Phi < 2$), de vitesses de flammes hydrocarbure-air ($0,2 < P < 3$ atm., $0,4 < \Phi < 2$) et à partir de l'étude de structure de flammes de méthane, d'éthane, de propane, d'éthylène et d'acétylène ($0,02 < P < 1$ atm., $0,2 < \Phi < 2,5$).

Le mécanisme qui nous a été communiqué par le LCSR est prévu pour être utilisé à 1 bar (nous l'appellerons mécanisme « LCSR1 »). C'est pourquoi nous avons modifié certaines constantes de vitesse élémentaires (mécanisme « LCSR2 »). Au total, les modifications portent sur 32 réactions élémentaires qui mettent en jeu les espèces CH₄, CH₃, CH₂, CH, CH₂O, C₂H₆, C₂H₅, C₂H₄, C₂H₃, C₂H₂, C₃H₈, C₃H₆, et OH (Tableau III-9). Seule la réaction (**r56**) a été ajoutée car elle est susceptible d'intervenir de façon significative dans le schéma réactionnel (Warnatz, 1984; Hennessy et col., 1986). Les paramètres cinétiques des réactions impliquées dans les systèmes H₂/O₂ et CO/CO₂ n'ont pas été modifiés sauf pour la réaction de recombinaison des radicaux hydroxyles $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ (**r17**).

Pour la plupart des réactions soumises au fall-off, le calcul de la constante de vitesse par le code PREMIX est réalisé selon la méthode de Troe (Chapitre III, paragraphe II-C). D'autres constantes de vitesse, qui se rapportent à des réactions qui ne dépendent pas de la pression, ont été modifiées sur la base d'une étude bibliographique. L'annexe III présente en détail les modifications effectuées, leur justification ainsi que les références bibliographiques correspondantes.

Le tableau III-10 regroupe les fractions molaires simulées maximales, au brûleur ou dans les gaz brûlés des espèces détectées expérimentalement, à partir des modèles LCSR1 et LCSR2. C'est pour les espèces intermédiaires CH₄ (flamme C₂H₆/O₂/Ar), CH₃, C₂H₅, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈

voie d'oxydation en C ₁		
réactions de CH ₃	CH ₃ + H + M = CH ₄ + M	(r37)
	CH ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₆	(r55)
	CH ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₄ + H ₂	(r56)
réactions de CH ₂	CH ₂ + CO + M = CH ₂ CO + M	(r192)
	CH ₂ + H + M = CH ₃ + M	(r44)
réaction de CH	CH + CO + M = HCCO + M	(r204)
réactions de CH ₂ O	H + CH ₂ O + M = CH ₂ OH + M	(r224)
	H + CH ₂ O + M = CH ₃ O + M	(r107)
	H + HCO + M = CH ₂ O + M	(r119)
voie d'oxydation en C ₂		
réactions de C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ + CH ₃ = C ₂ H ₅ + CH ₄	(r133)
	C ₂ H ₆ + O = C ₂ H ₅ + OH	(r129)
	C ₂ H ₆ + OH = C ₂ H ₅ + H ₂ O	(r128)
	C ₂ H ₆ + H = C ₂ H ₅ + H ₂	(r130)
réactions de C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ + H + M = C ₂ H ₆ + M	(r126)
	C ₂ H ₅ + H = C ₂ H ₄ + H ₂	(r140)
	C ₂ H ₅ + H = CH ₃ + CH ₃	(r141)
	C ₂ H ₅ + O = C ₂ H ₄ + OH	(r139)
	C ₂ H ₅ + O ₂ = C ₂ H ₄ + HO ₂	(r142)
réaction de C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ + H + M = C ₂ H ₅ + M	(r145)
	C ₂ H ₄ + H = C ₂ H ₃ + H ₂	(r152)
	C ₂ H ₄ + OH = C ₂ H ₃ + H ₂ O	(r149)
	C ₂ H ₄ + O = CH ₃ + HCO	(r150)
réaction de C ₂ H ₃	C ₂ H ₃ + H + M = C ₂ H ₄ + M	(r147)
réactions de C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ + H + M = C ₂ H ₃ + M	(r157)
	C ₂ H ₂ + O = HCCO + H	(r183)
	C ₂ H + H + M = C ₂ H ₂ + M	(r158)
voie d'oxydation en C ₃		
réaction de C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ + M = CH ₃ + C ₂ H ₅ + M	(r235)
réactions de C ₃ H ₆	C ₃ H ₆ + OH = CH ₃ -C(.)=CH ₂ + H ₂ O	(r271)
	C ₃ H ₆ + OH = CH ₃ -CH=CH(.) + H ₂ O	(r270)
	C ₃ H ₆ + OH = CH ₂ (.)-CH=CH ₂ + H ₂ O	(r269)
	C ₃ H ₆ = CH ₃ + C ₂ H ₃	(r264)
système H ₂ /O ₂		
réaction de OH	OH + OH + M = H ₂ O ₂ + M	(r17)

Tableau III-9

Modifications apportées au modèle du LCSR: Les numéros font référence au mécanisme LCSR2 présenté dans l'annexe IV.

et C₃H₆ que nous avons observé les principales différences. Ainsi, une différence d'un facteur 10 est obtenue entre les deux modèles dans le cas de l'éthylène pour les flammes CH₄/O₂/Ar par exemple. Les fractions molaires des espèces stables CH₄ (Flammes CH₄/O₂/Ar), C₂H₆ (Flamme C₂H₆/O₂/Ar), CH₂O, O₂, H₂, H₂O, CO et CO₂ ainsi que celles des espèces radicalaires H, O et OH sont peu modifiées.

	Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 0,7		Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 1		Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 1,2		Flamme C ₂ H ₆ /O ₂ /Ar Φ = 1	
	LCSR1	LCSR2	LCSR1	LCSR2	LCSR1	LCSR2	LCSR1	LCSR2
CH ₄	6,5 10 ⁻²	6,5 10 ⁻²	7,9 10 ⁻²	7,9 10 ⁻²	8,5 10 ⁻²	9 10 ⁻²	5,7 10 ^{-3*}	3.1 10 ^{-3*}
C ₂ H ₆	x	x	x	x	x	x	5,5 10 ⁻²	5,5 10 ⁻²
O ₂	6,95 10 ⁻²	7 10 ⁻²	2 10 ⁻²	2 10 ⁻²	6,6 10 ⁻³	6 10 ⁻³	2,4 10 ⁻²	2,4 10 ⁻²
H ₂	6,7 10 ⁻³	6,8 10 ⁻³	1,7 10 ⁻²	1,7 10 ⁻²	2,9 10 ⁻²	2,9 10 ⁻²	1,75 10 ⁻²	1,7 10 ⁻²
H ₂ O	1,3 10 ⁻¹	1,3 10 ⁻³	1,55 10 ⁻¹	1,55 10 ⁻¹	1,6 10 ⁻¹	1,6 10 ⁻¹	1,45 10 ⁻¹	1,45 10 ⁻¹
CO	1,2 10 ⁻²	1,2 10 ⁻²	2,55 10 ⁻²	2,55 10 ⁻²	4,4 10 ⁻²	4,1 10 ⁻²	3,5 10 ⁻²	3,5 10 ⁻²
CO ₂	5,9 10 ⁻²	5,9 10 ⁻²	6,5 10 ⁻²	6,5 10 ⁻²	5,5 10 ⁻²	5,85 10 ⁻²	8,1 10 ⁻²	8,1 10 ⁻²
CH ₃ *	1,3 10 ⁻³	1,4 10 ⁻³	2,2 10 ⁻³	2,8 10 ⁻³	3 10 ⁻³	4,3 10 ⁻³	1,5 10 ⁻³	2,1 10 ⁻³
CH ₂ O*	2,6 10 ⁻³	2,6 10 ⁻³	3,2 10 ⁻³	3 10 ⁻³	3,5 10 ⁻³	3,1 10 ⁻³	x	x
C ₂ H ₅ *	x	x	x	x	x	x	2,5 10 ⁻⁴	7,6 10 ⁻⁴
C ₂ H ₄ *	x	x	1,2 10 ⁻³	1,2 10 ⁻⁴	2 10 ⁻³	4,4 10 ⁻⁴	6,5 10 ⁻³	4,8 10 ⁻³
C ₂ H ₂ *	x	x	3 10 ⁻⁴	1,4 10 ⁻⁴	6,7 10 ⁻⁴	6,8 10 ⁻⁴	1,1 10 ⁻³	2,3 10 ⁻³
C ₃ H ₈ *	x	x	x	x	x	x	1,7 10 ⁻⁴	3,3 10 ⁻⁴
C ₃ H ₆ *	x	x	x	x	x	x	1,1 10 ⁻⁴	1,8 10 ⁻⁴
H	9,5 10 ⁻³	9,7 10 ⁻³	1,45 10 ⁻²	1,45 10 ⁻²	1,5 10 ⁻²	1,7 10 ⁻²	1,8 10 ⁻²	1,7 10 ⁻²
O	8 10 ⁻³	8,2 10 ⁻³	5 10 ⁻³	5 10 ⁻³	2,8 10 ⁻³	2,4 10 ⁻³	6,6 10 ⁻³	6,2 10 ⁻³
OH	7 10 ⁻³	7 10 ⁻³	7,5 10 ⁻³	7,6 10 ⁻³	7,2 10 ⁻³	5,3 10 ⁻³	8,5 10 ⁻³	8,3 10 ⁻³

Tableau III-10

Fractions molaires simulées des espèces détectées expérimentalement, à partir des modèles LCSR1 et LCSR2. L'indice * indique qu'il s'agit de la fraction molaire maximale. Les fractions molaires de C₂H₆ et de CH₄ sont données à la surface du brûleur (à l'exception de CH₄ pour la flamme C₂H₆/O₂/Ar). Les autres fractions molaires sont données dans la région des gaz brûlés.

B) COMPARAISON EXPERIENCE / MODELISATION

L'expérience et la modélisation sont comparées sur les figures III-48 à III-64, regroupées à la fin de ce paragraphe. Les profils de fractions molaires expérimentaux sont représentés en traits pleins et les profils simulés en traits pointillés, dans le cas des mécanismes HENN et LCSR2.

1) Les espèces stables CH₄, C₂H₆, O₂, H₂, H₂O, CO et CO₂

Les profils de fractions molaires simulés des espèces CH₄, C₂H₆, O₂, H₂, H₂O, CO et CO₂ reproduisent de façon satisfaisante les résultats expérimentaux, quel que soit le modèle utilisé (Figures III-48, 49, 52, 53, 56, 57, 60 et 61).

Des différences sont néanmoins observées à la surface du brûleur dans le cas des espèces CH₄, C₂H₆ et H₂O. La température à la surface du brûleur est mesurée par un thermocouple chromel - alumel dont la jonction présente un diamètre de 1 mm environ. Ceci entraîne une incertitude sur la mesure expérimentale de la température qui est imposée dans le code de calcul PREMIX. D'autre part, les réactions catalytiques qui peuvent se produire à la surface du brûleur et modifier ainsi la chimie de la flamme; ne sont pas prises en compte par le code de calcul.

Il faut également noter que les modèles surestiment la fraction molaire de O₂ dans les gaz brûlés de la flamme CH₄/O₂/Ar, $\Phi = 0,7$ (Figures III-48 et 49); dans les gaz frais des flammes CH₄/O₂/Ar, $\Phi = 1$ et surtout $\Phi = 1,2$, sa fraction molaire est légèrement surestimée uniquement par le modèle LCSR2 (Figures III-52 et 56).

2) Les espèces intermédiaires CH₃, CH₂O, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈, et C₃H₆

Les modifications apportées au modèle de base LCSR1 ont été effectuées dans le but de reproduire de façon satisfaisante les profils de fractions molaires expérimentaux de ces espèces.

➤ **Dans le cas du modèle LCSR2**, les profils de fractions molaires expérimentaux de CH₃ sont très bien reproduits, en particulier pour les flammes CH₄/O₂/Ar, de richesse 1 et 1,2 (Figures III-50, 54, 58 et 62).

L'éthane et le formaldéhyde présentent des potentiels d'ionisation voisins de telle sorte qu'il est impossible d'étudier CH₂O indépendamment de C₂H₆ avec notre dispositif expérimental. Dans ces conditions, nous avons arbitrairement choisi d'attribuer au formaldéhyde, le signal obtenu à 30 uma pour les flammes CH₄/O₂/Ar. C'est pourquoi, en toute rigueur, le profil expérimental de CH₂O, ainsi obtenu, doit être comparé au profil simulé obtenu en additionnant les fractions molaires de CH₂O et C₂H₆ (flammes CH₄/O₂/Ar, Figures III-50, 54 et 58, profils

siglés M30(LCSR2)). Le modèle LCSR2 prévoit néanmoins que l'éthane formé dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ est en concentration négligeable par rapport au formaldéhyde ce qui semble valider l'attribution du signal obtenu à 30 uma à la présence de CH_2O uniquement; nous constatons alors que la fraction molaire de CH_2O est systématiquement surestimée par le modèle (facteur 2 à 3).

Pour les espèces C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_3H_6 et C_3H_8 , le modèle LCSR2 reproduit de façon satisfaisante les profils expérimentaux (Figures III-54, 58, 62 et 63). Nous constatons néanmoins que les profils simulés de CH_4 , C_2H_4 et C_3H_8 sont décalés vers le brûleur, dans le cas de la flamme $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$.

➤ **dans le cas du modèle HENN**, la comparaison entre l'expérience et la modélisation est nettement moins satisfaisante:

- Dans le cas des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, nous observons un décalage vers le brûleur des profils simulés de l'acétylène ($\Phi = 1$ et 1,2) et de l'éthylène ($\Phi = 1$) (Figures III-54 et 58). Par exemple, nous observons un décalage de 1 mm environ dans le cas de C_2H_4 pour la flamme stoechiométrique (Figure III-54). Les profils simulés et expérimentaux de C_2H_4 sont néanmoins en bon accord dans le cas de la flamme riche (Figure III-58).

- C'est surtout dans le cas de la flamme $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$, que l'accord est peu satisfaisant: des décalages importants concernant C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_2 et CH_4 sont observés (Figures III-62 et 63). D'autre part, le modèle prévoit que C_2H_2 est en proportion plus importante que C_2H_4 ce qui n'est pas vérifié expérimentalement. Enfin, le profil de fraction molaire de CH_3 n'est pas reproduit de façon satisfaisante (Figure III-62): contrairement à l'expérience, le modèle fait apparaître notamment que le radical méthyle est en concentration plus importante que le méthane, l'éthylène et l'acétylène.

Par contre, nous observons une bonne corrélation entre les valeurs maximales des profils simulés [$\text{X}(\text{C}_2\text{H}_6) + \text{X}(\text{CH}_2\text{O})$] (siglés M30(HENN)) et des profils expérimentaux à 30 uma attribués au formaldéhyde (Figures III-50, 54 et 58). Il est intéressant de noter que contrairement au modèle LCSR2, le modèle HENN prévoit que l'éthane et le formaldéhyde sont présents en quantités comparables dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ (Tableau III-11). Ceci est vérifié expérimentalement par Hennessy et col. (1984, 1986) grâce à la spectrométrie de masse haute résolution dans le cas d'une flamme stoechiométrique $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Ce résultat est important car le calibrage de CH_2O repose sur l'hypothèse que l'interférence en masse due à la

présence de C₂H₆ est négligeable, ce qui permet d'appliquer la méthode relative des sections efficaces d'ionisation à partir de O₂ (Annexe II). Si les ordres de grandeur des fractions molaires simulées de ces espèces selon le mécanisme HENN devaient s'avérer exacts, et c'est ce que semble confirmer l'étude de Hennessy et col., alors la méthode de calibrage du signal obtenu à 30 uma ne serait pas adaptée et par conséquent, il conviendrait de prendre avec beaucoup de prudence nos fractions molaires expérimentales de CH₂O dans les flammes CH₄/O₂/Ar.

	Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 0,7		Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 1		Flamme CH ₄ /O ₂ /Ar Φ = 1,2	
	X(CH ₂ O)	X(C ₂ H ₆)	X(CH ₂ O)	X(C ₂ H ₆)	X(CH ₂ O)	X(C ₂ H ₆)
LCSR2	2,6 10 ⁻³	1,8 10 ⁻⁵	3 10 ⁻³	8,5 10 ⁻⁵	3,1 10 ⁻³	2,8 10 ⁻⁴
HENN	7,9 10 ⁻⁴	2,2 10 ⁻⁴	1 10 ⁻³	7 10 ⁻⁴	1,1 10 ⁻³	1,1 10 ⁻³

Tableau III-11

Fractions molaires maximales de CH₂O et C₂H₆ données par les modèles LCSR2 et HENN

3) Les espèces radicalaires H, O et OH

Dans le cas des espèces O et OH, nous observons un accord très satisfaisant entre l'expérience et la modélisation, en particulier pour le modèle LCSR2 (Figures III-51, 55, 59 et 64).

La fraction molaire simulée de H est sous - estimée par les deux modèles: c'est pour les flammes CH₄/O₂/Ar de richesse 1 et 1,2 que la différence est la plus prononcée (environ 30% à 20 mm dans le cas du modèle LCSR2).

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\Phi=0,7$, $P=40$ Torr

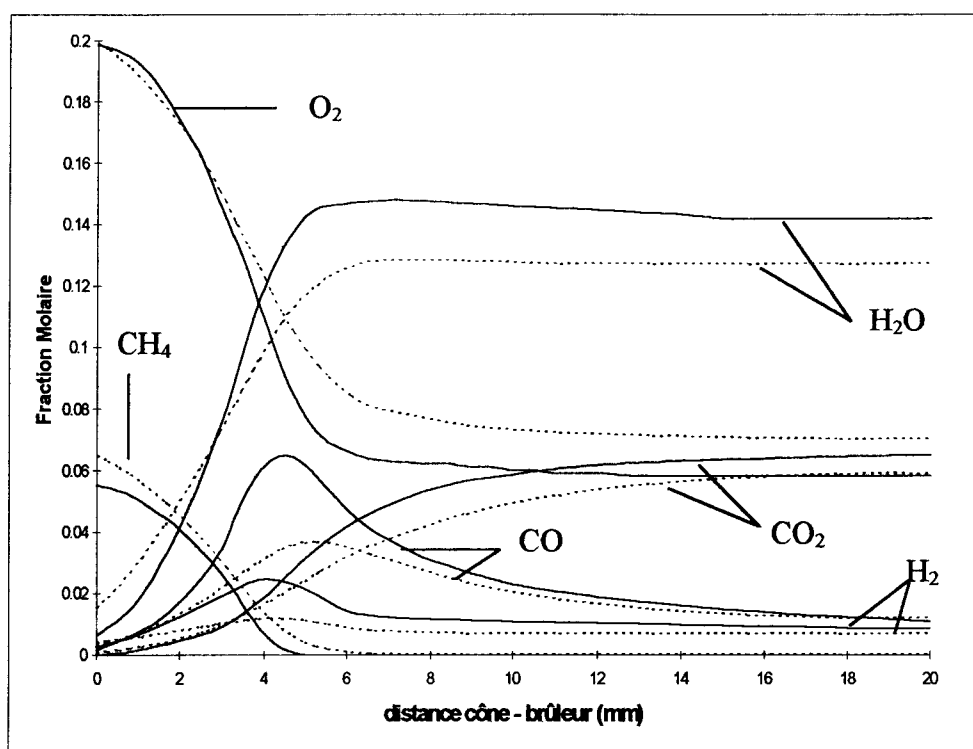


Figure III-48

Comparaison entre les résultats expérimentaux (—) et les résultats simulés selon le modèle LCSR2 (-----)

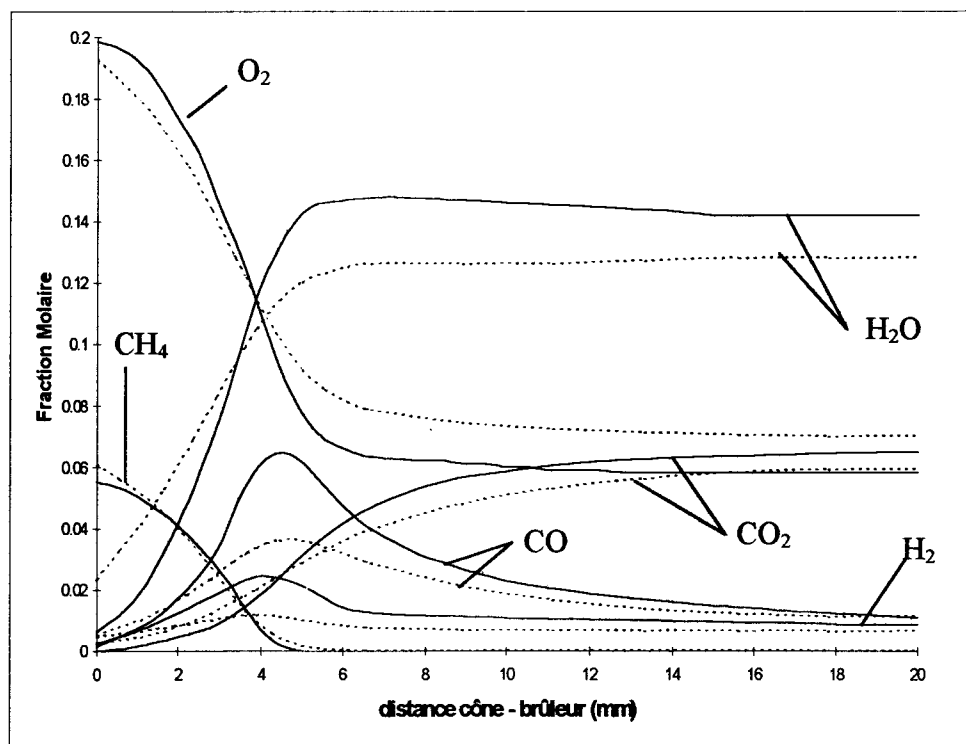


Figure III-49

Comparaison entre les résultats expérimentaux (—) et les résultats simulés selon le modèle HENN (-----)

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\Phi = 0,7$, $P = 40$ Torr

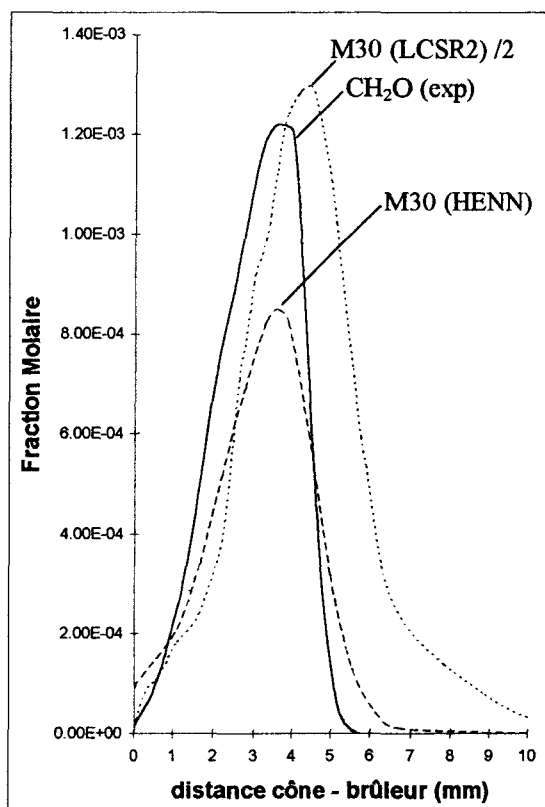
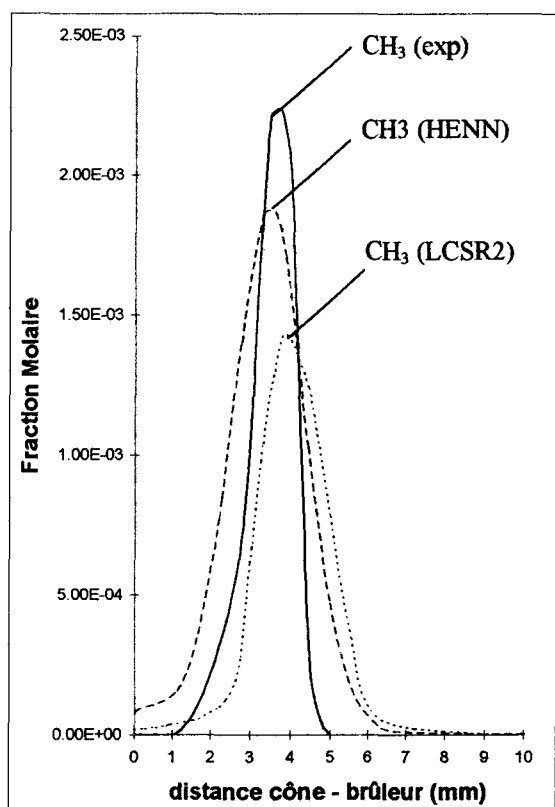


Figure III-50

Profils de fraction molaire expérimentaux et simulés de CH_3 et CH_2O selon les modèles HENN et LCSR2

Flamme $CH_4/O_2/Ar$, $\Phi = 0,7$, $P = 40$ Torr

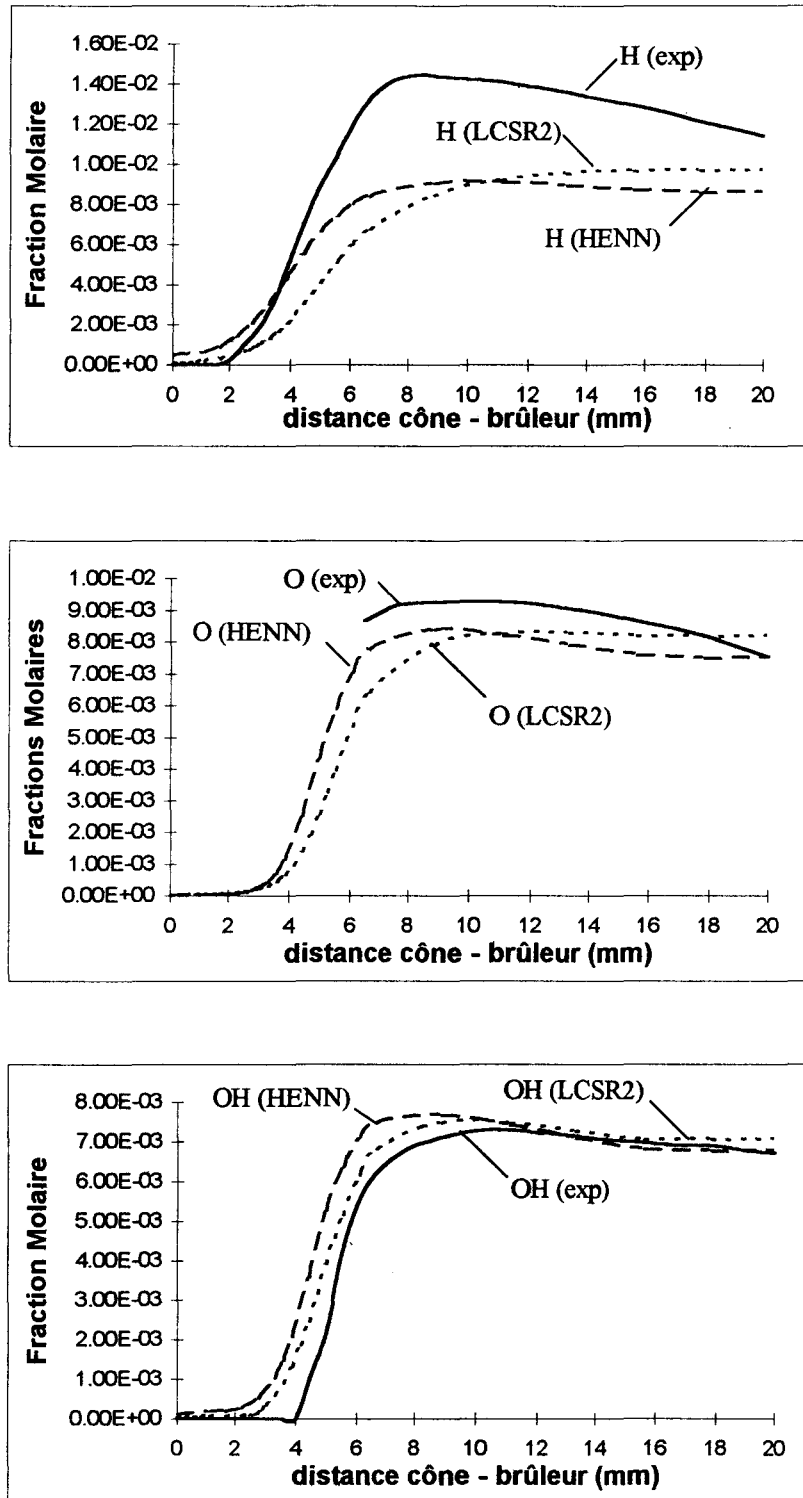


Figure III-51

Profils de fraction molaire expérimentaux et simulés de H, O et OH selon les modèles HENN et LCSR2

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\Phi=1$, $P=40$ Torr

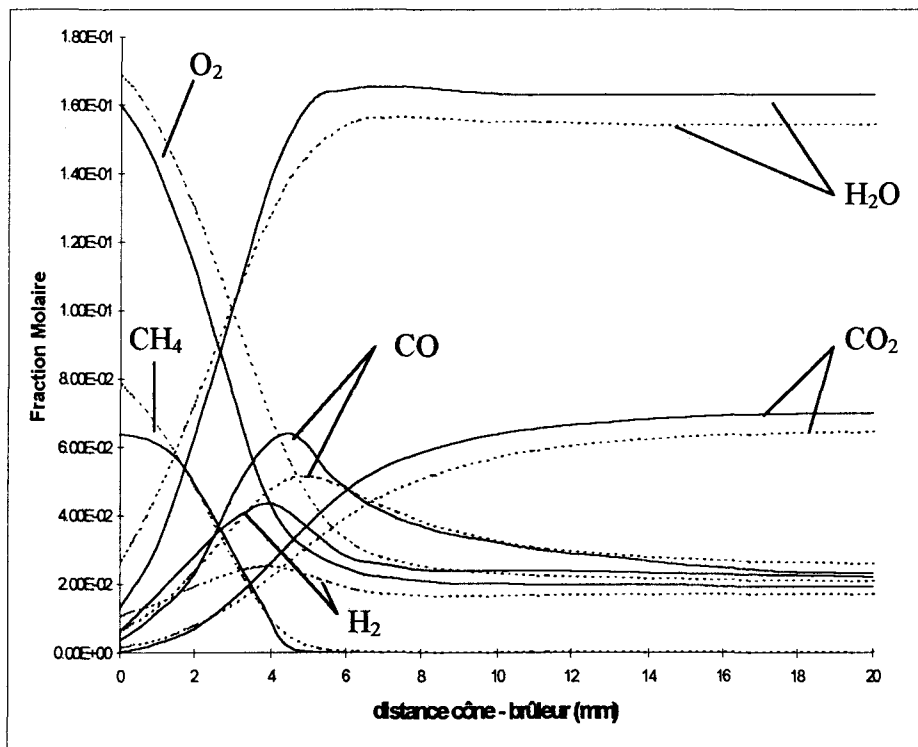


Figure III-52

Comparaison entre les résultats expérimentaux (—) et les résultats simulés selon le modèle LCSR2 (-----)

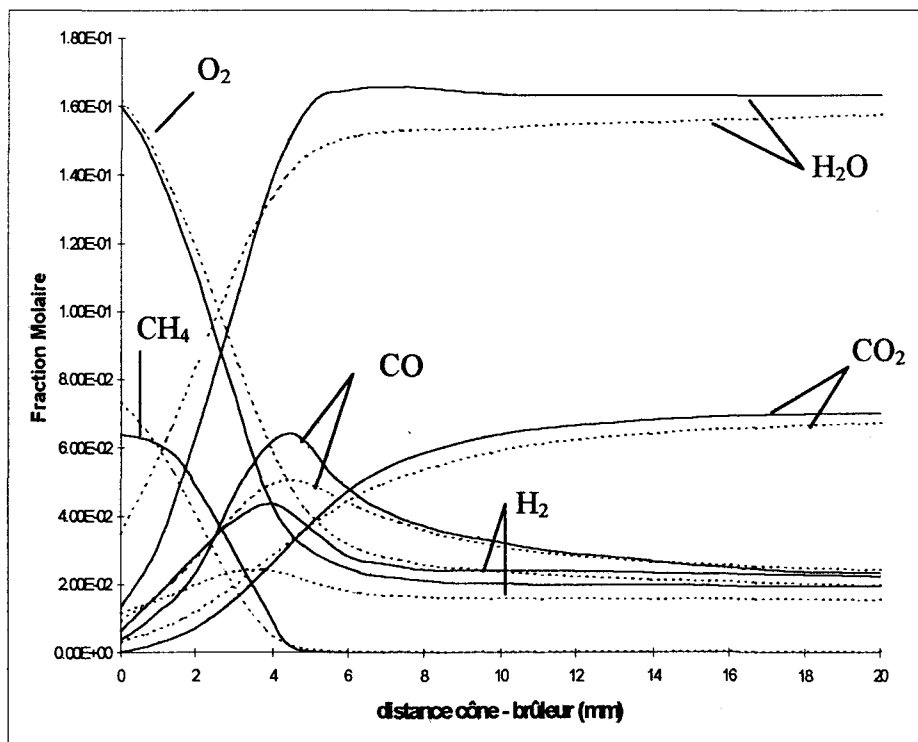


Figure III-53

Comparaison entre les résultats expérimentaux (—) et les résultats simulés selon le modèle HENN (-----)

Flamme $CH_4/O_2/Ar$, $\Phi = 1$, $P = 40$ Torr

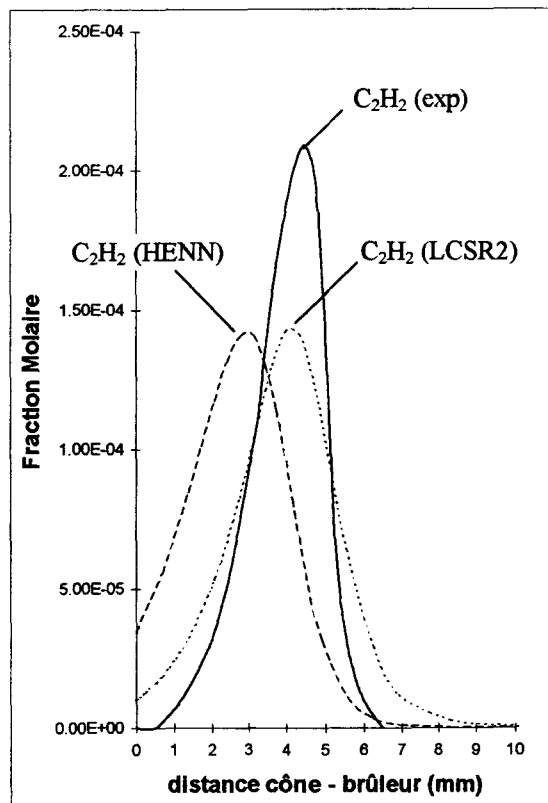
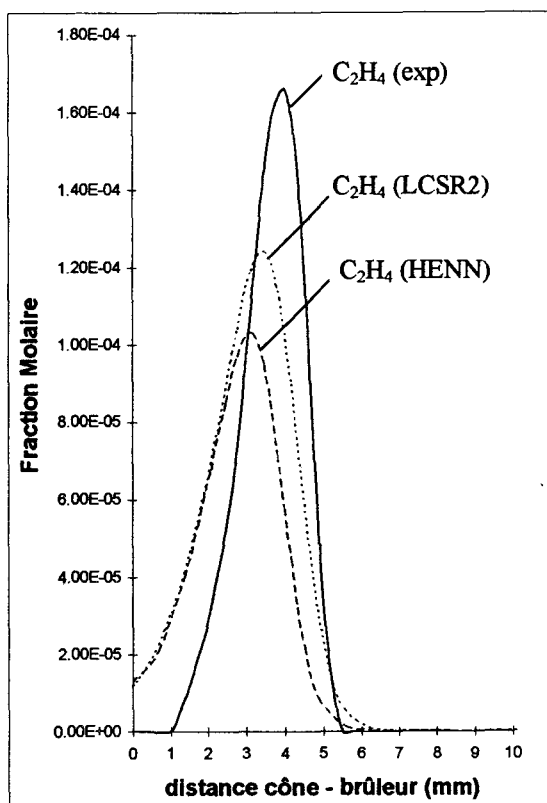
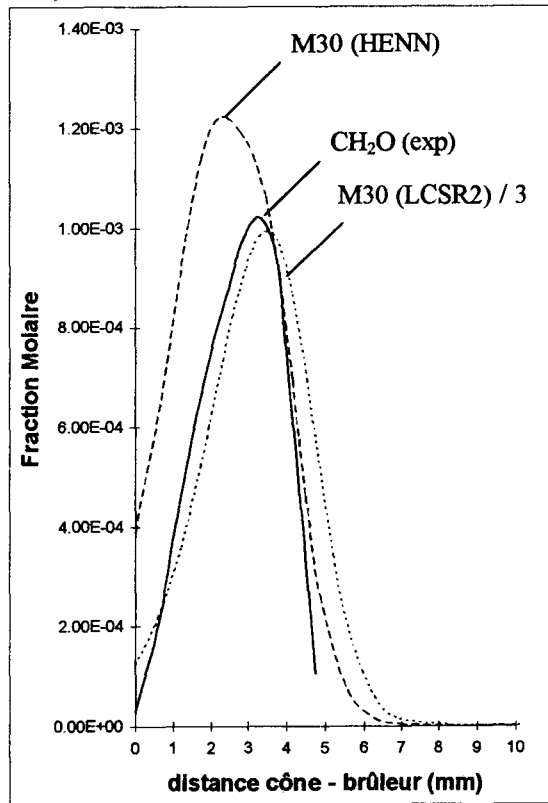
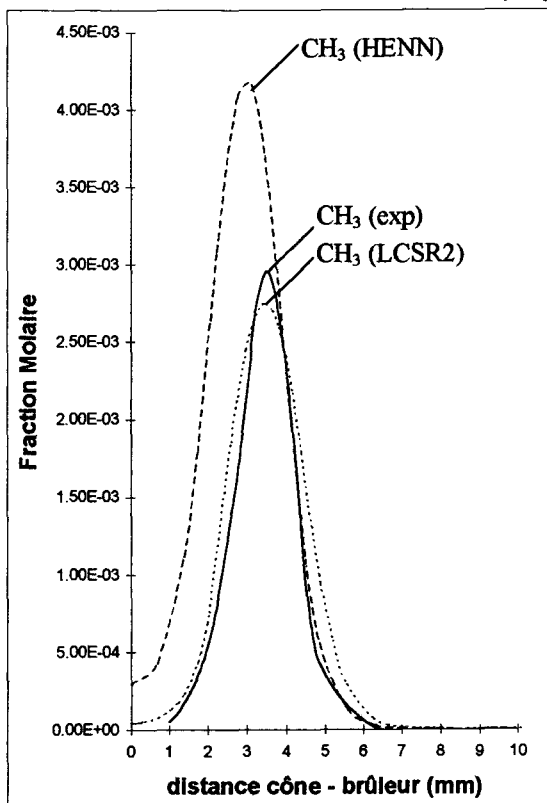


Figure III-54

Profils de fraction molaire expérimentaux et simulés de CH_3 , CH_2O , C_2H_4 et C_2H_2 selon les modèles HENN et LCSR2

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\Phi = 1$, $P = 40$ Torr

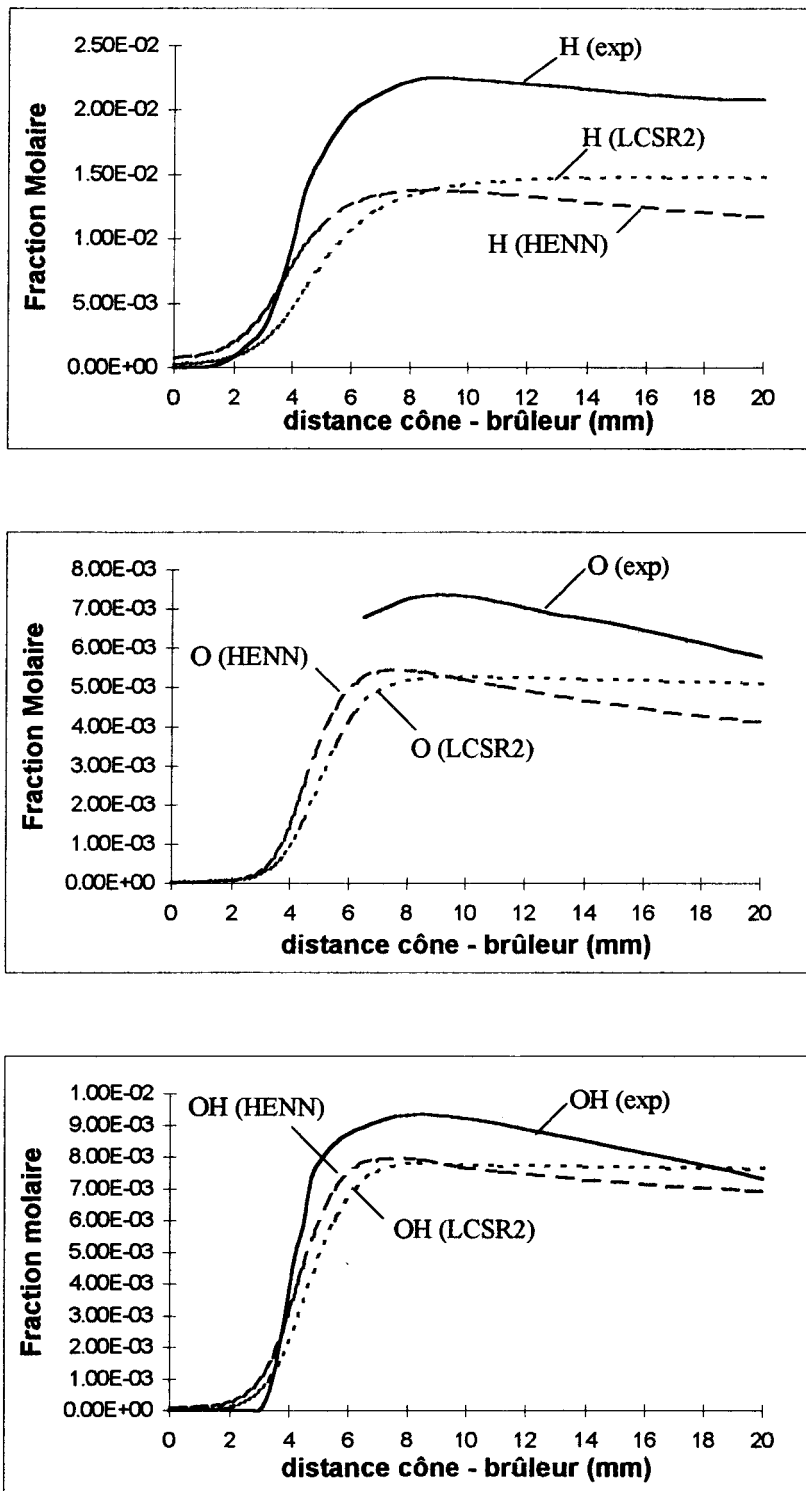


Figure III-55

Profils de fraction molaire expérimentaux et simulés de H, O et OH selon les modèles HENN et LCSR2

Flamme $CH_4/O_2/Ar$, $\Phi=1,18$, $P=40$ Torr

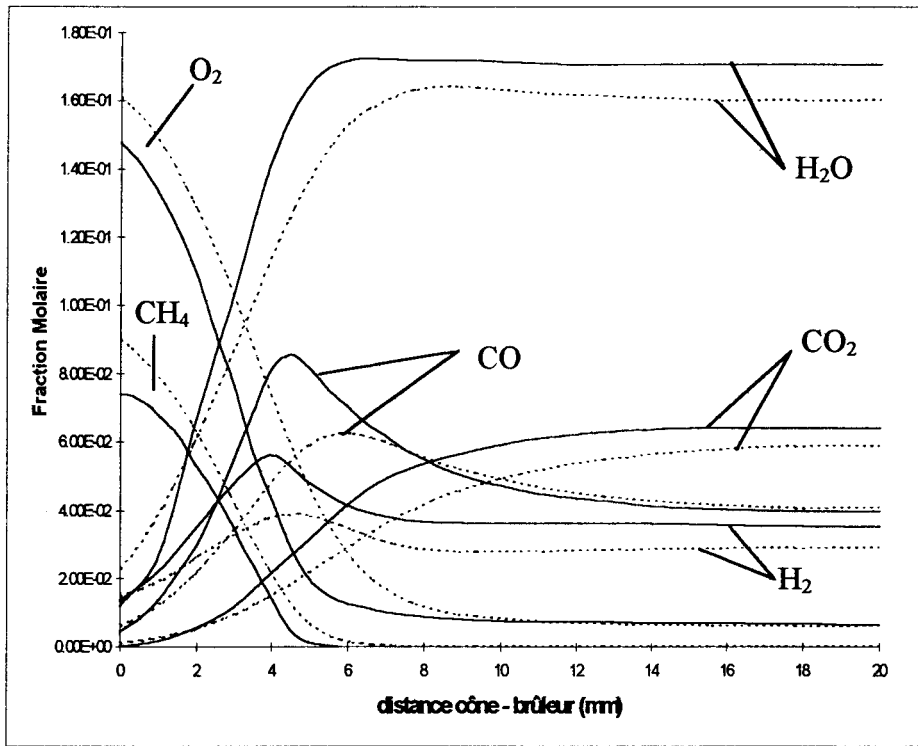


Figure III-56

Comparaison entre les résultats expérimentaux (—) et les résultats simulés selon le modèle LCSR2 (-----)

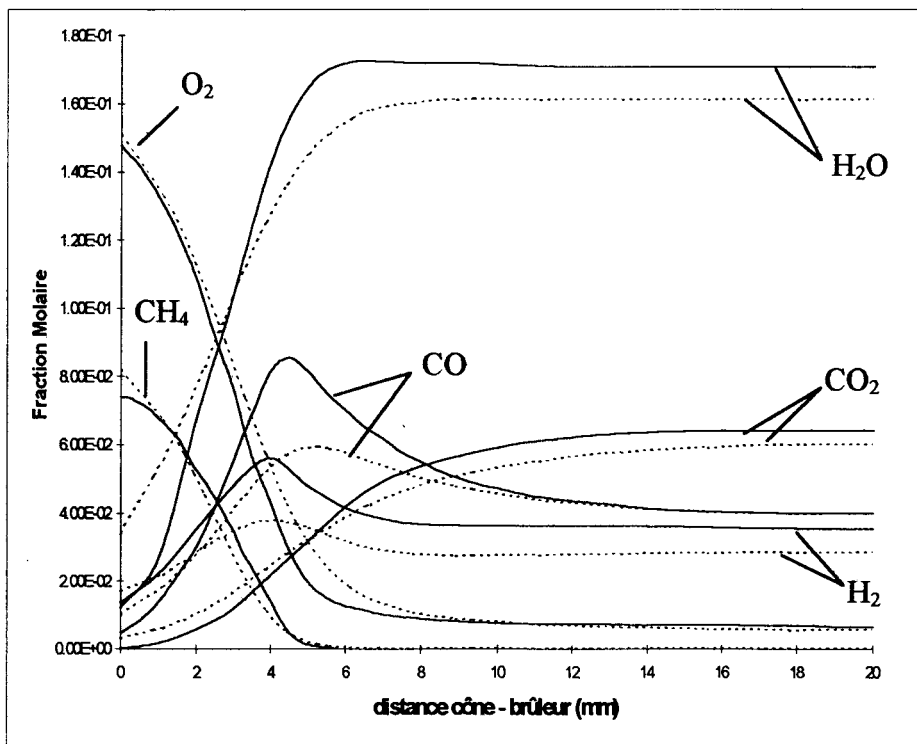
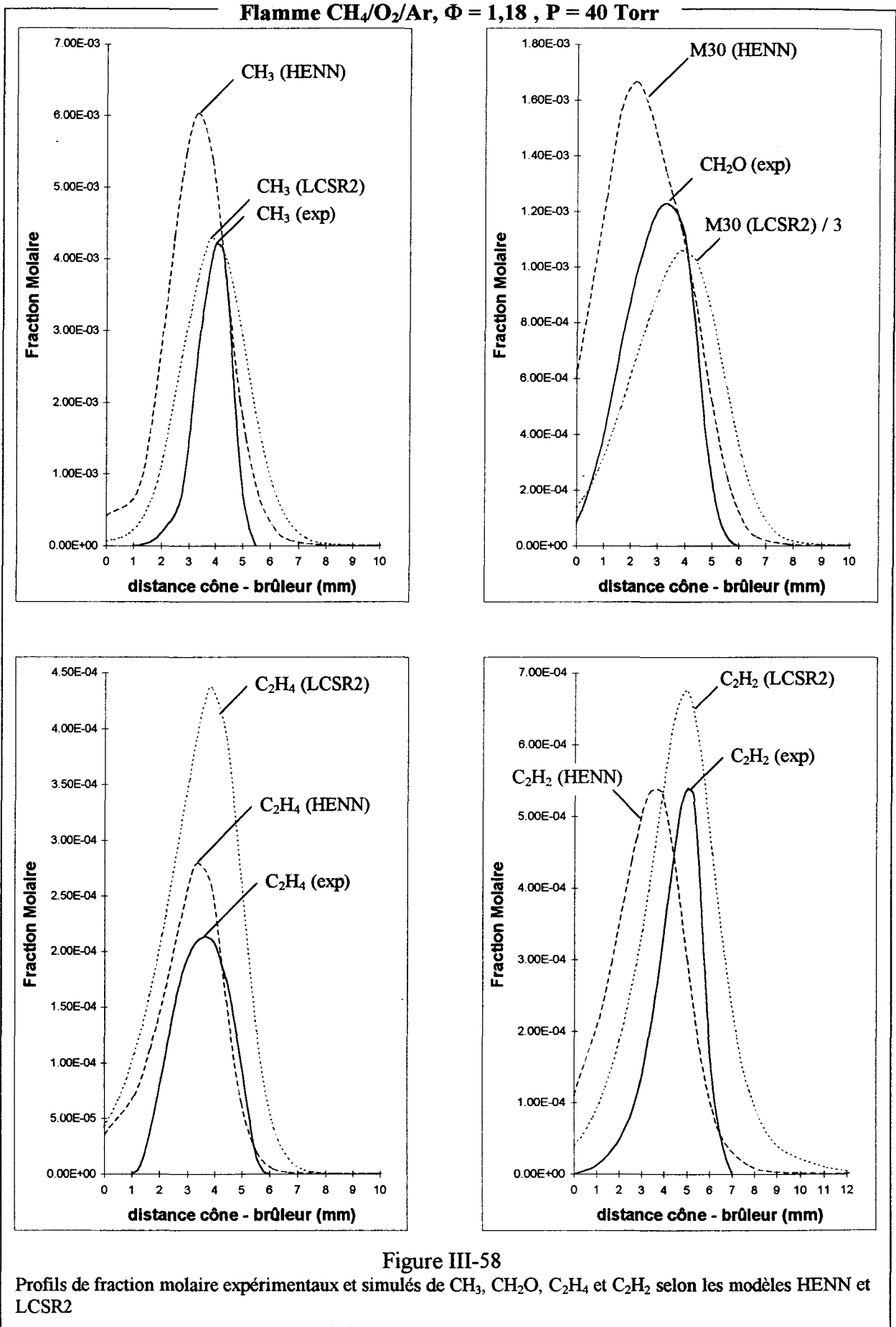


Figure III-57

Comparaison entre les résultats expérimentaux (—) et les résultats simulés selon le modèle HENN (-----)



Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\Phi = 1,18$, $P = 40$ Torr

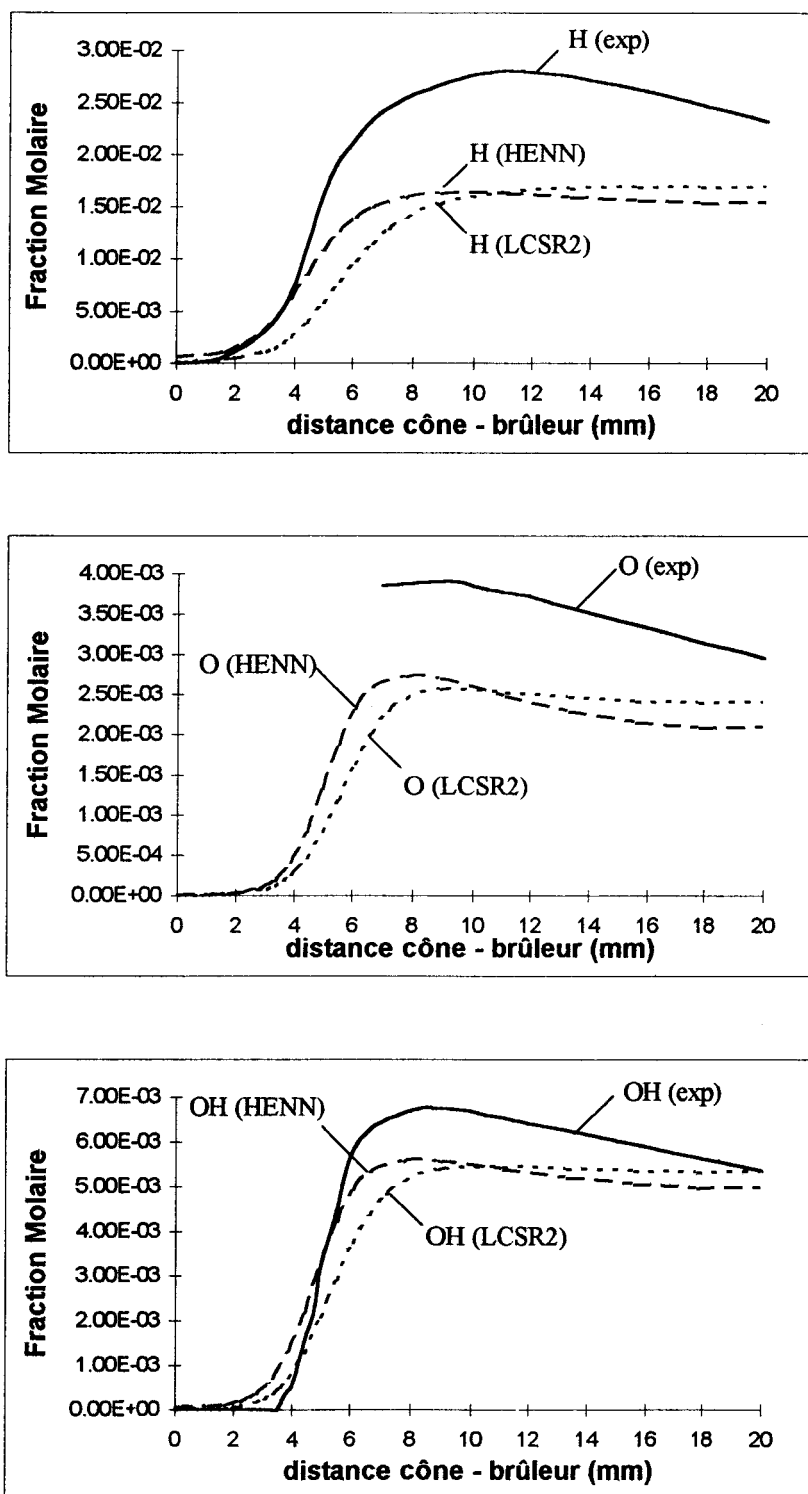


Figure III-59

Profils de fraction molaire expérimentaux et simulés de H, O et OH selon les modèles HENN et LCSR2

Flamme $C_2H_6/O_2/Ar$, $\Phi=1$, $P=40Torr$

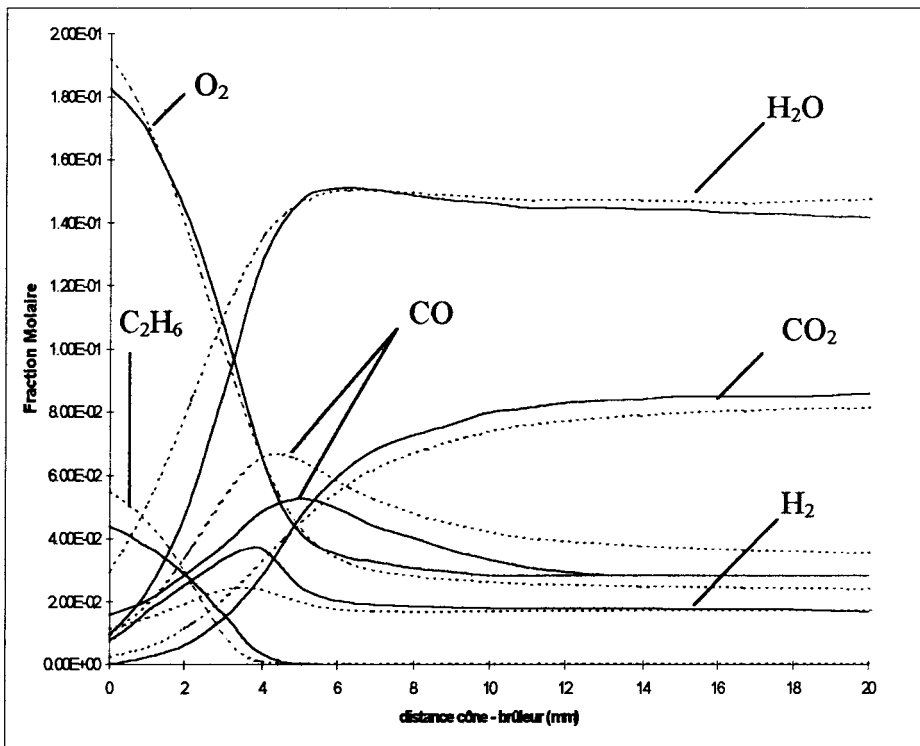


Figure III-60

Comparaison entre les résultats expérimentaux (—) et les résultats simulés selon le modèle LCSR2 (-----)

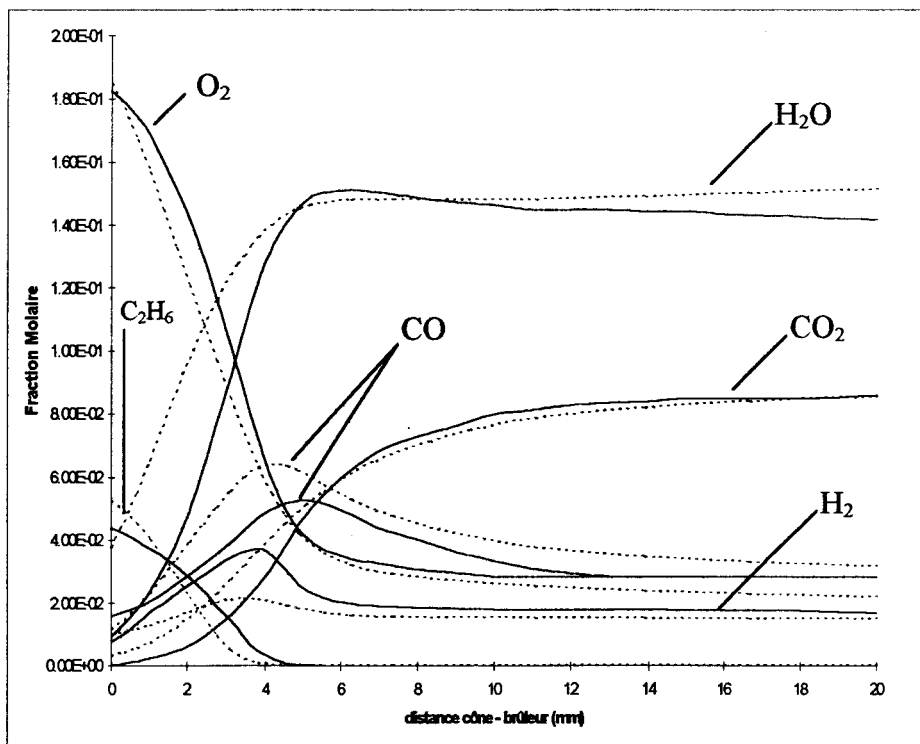


Figure III-61

Comparaison entre les résultats expérimentaux (—) et les résultats simulés selon le modèle HENN (-----)

Flamme $C_2H_6/O_2/Ar$, $\Phi = 1$, $P = 40$ Torr

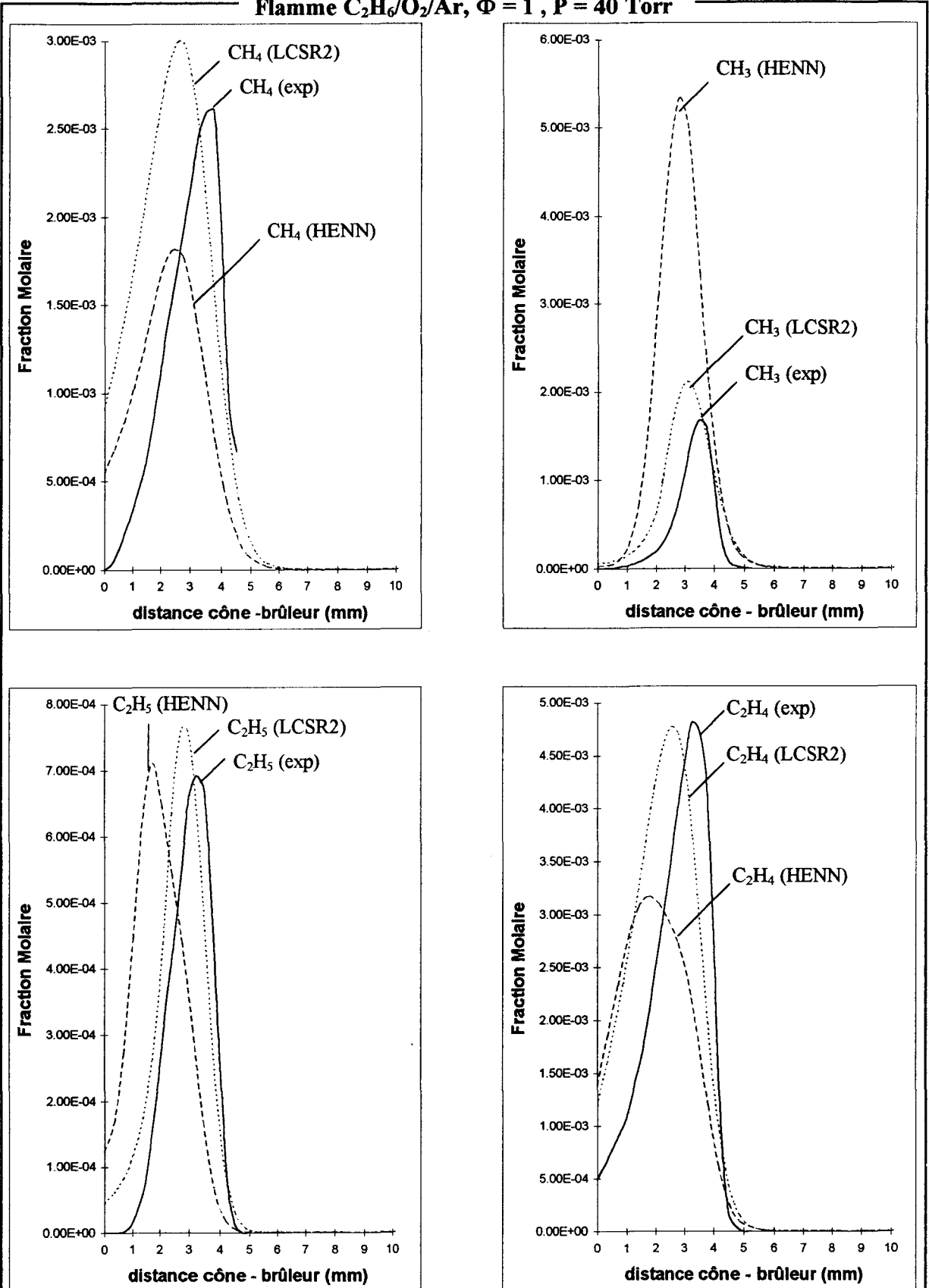
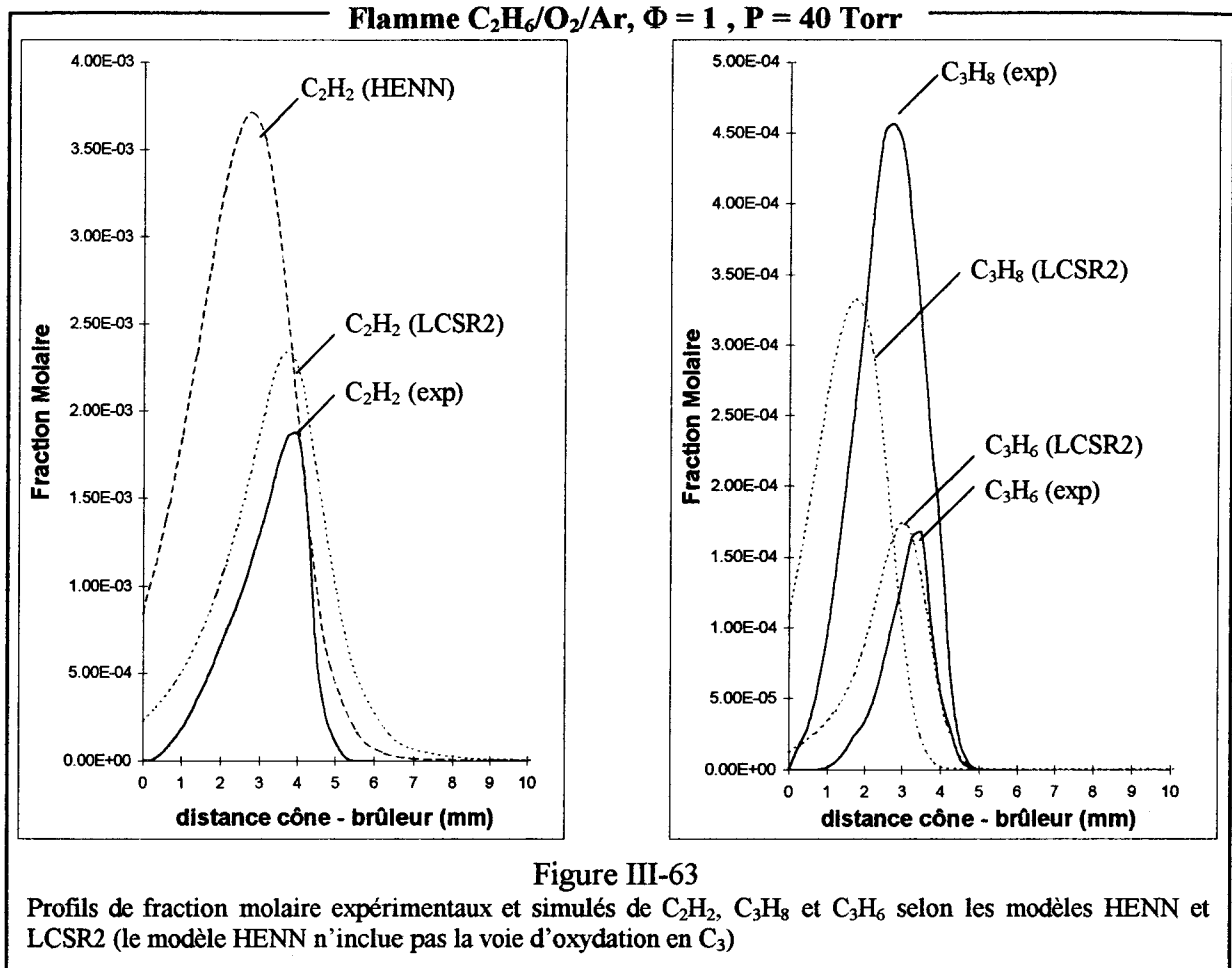


Figure III-62

Profils de fraction molaire expérimentaux et simulés de CH_4 , CH_3 , C_2H_5 et C_2H_4 selon les modèles HENN et LCSR2



Flamme $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\Phi = 1$, $P = 40$ Torr

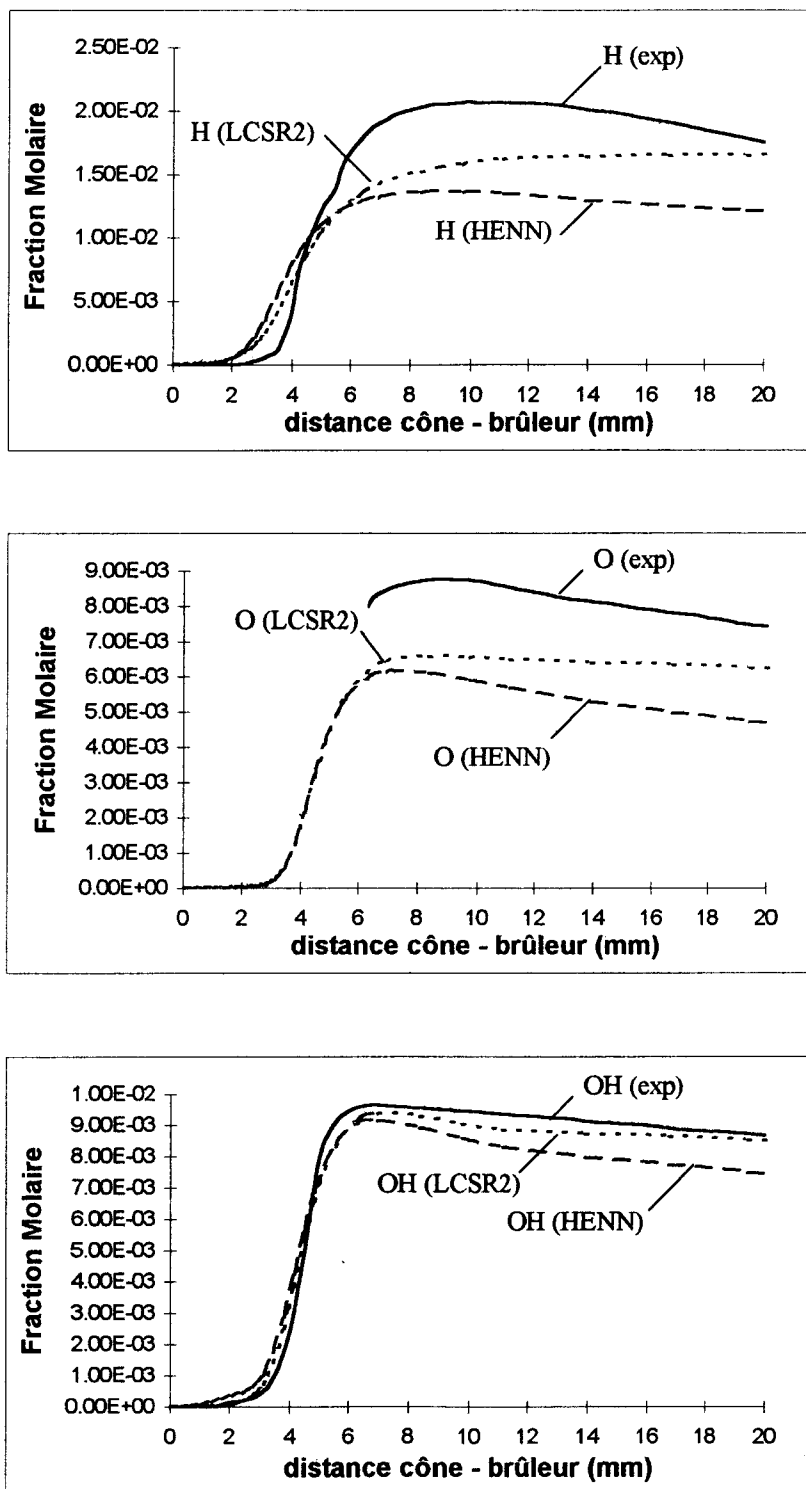


Figure III-64

Profils de fraction molaire expérimentaux et simulés de H, O et OH selon les modèles HENN et LCSR2

V) ANALYSE DES CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX

A) FLAMMES CH₄/O₂/Ar

1) Analyse des vitesses des réactions élémentaires impliquées dans le mécanisme LCSR2

L'identification des chemins réactionnels est réalisée pour le mécanisme LCSR2, à partir des vitesses V_r des réactions impliquant chacune des espèces exerçant une influence significative sur la combustion des flammes étudiées. La vitesse V_r de la réaction

$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C + D$ est définie par la relation $V_r = k_1(A)(B) - k_{-1}(C)(D) = V_d - V_i$ avec V_d , vitesse de la réaction élémentaire directe (1) et V_i , vitesse de la réaction élémentaire inverse (-1).

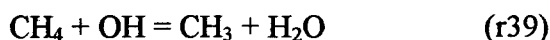
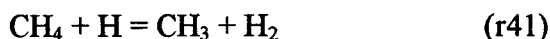
• $V_r > 0$, si $V_1 > V_{-1}$; C est formé, A est consommé; la réaction est prépondérante vers la droite.

• $V_r < 0$, si $V_1 < V_{-1}$; C est consommé, A est formé; la réaction est prépondérante vers la gauche.

V_r est donc la vitesse globale de la réaction réversible considérée, contribuant à l'évolution d'une espèce donnée. L'importance des différentes réactions incluant l'espèce étudiée est pondérée suivant la contribution des vitesses des réactions à la vitesse globale d'évolution de cette même espèce. Nous ne présenterons que les principales réactions qui exercent un rôle important dans la chimie des espèces appartenant au système C₁/C₂/C₃, les systèmes H₂/O₂ et CO/CO₂ étant relativement bien connus. Les numéros des réactions font référence au mécanisme présenté dans l'annexe IV. Le lecteur pourra également se référer au schéma général de la figure III-70 (page 166).

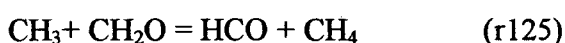
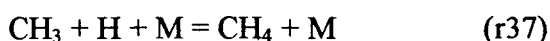
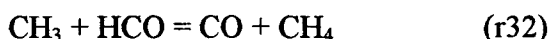
a) La voie d'oxydation en C₁

Le méthane est consommé par attaques radicalaires de H, O et OH (Figure III-65):



La réaction (r41) domine quelle que soit la richesse; son importance diminue dans le cas de la flamme pauvre où les réactions des radicaux O et OH entrent en compétition avec la réaction de l'atome d'hydrogène.

CH₄ se reforme ensuite à partir du radical méthyle selon les réactions:



Réactions principales de CH_4 (mécanisme LCSR2), flammes $CH_4/O_2/Ar$

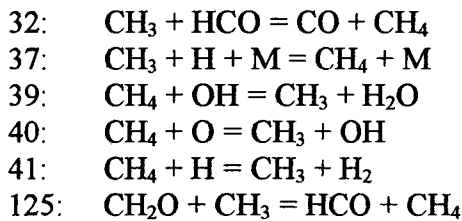
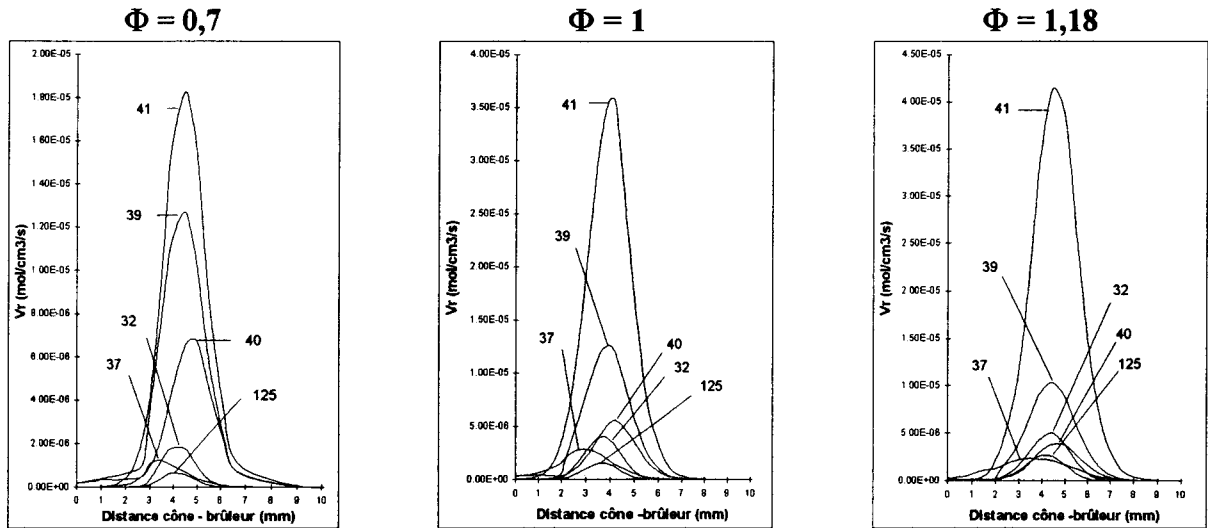
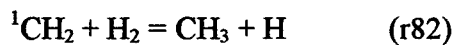


Figure III-65

La réaction $CH_3 + O = CH_2O + H$ (r51) est la voie principale d'oxydation du radical méthyle et de formation de CH_2O (Figure III-66). Cependant, dans le cas de la flamme riche, il faut également tenir compte de la réaction (r82) qui conduit à la formation du radical méthylène singulet 1CH_2 .



Le radical méthylène singulet est ensuite consommé selon la réaction de décomposition thermique (r80) qui produit le radical méthylène. Celui-ci réagit principalement avec l'oxygène moléculaire pour former le formaldéhyde (r69), puis avec le radical méthyle pour former l'éthylène (r73).

Réactions principales de CH_3 (mécanisme LCSR2), flammes $CH_4/O_2/Ar$

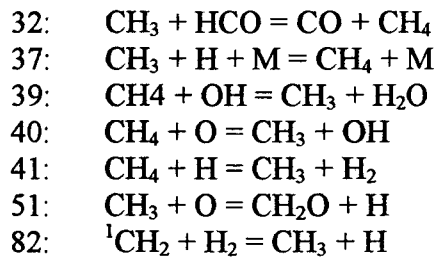
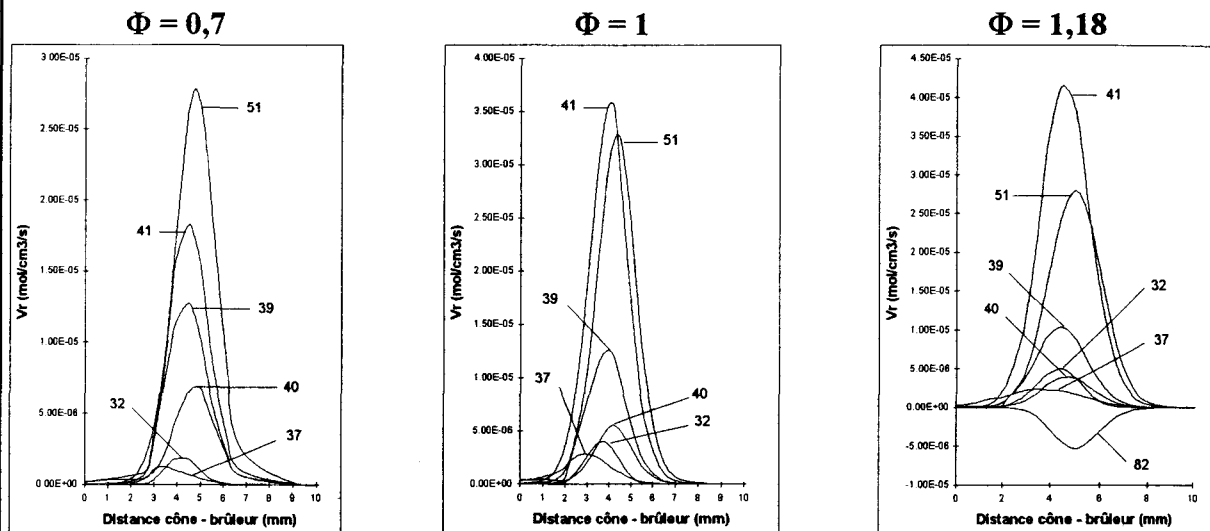
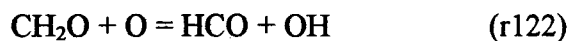
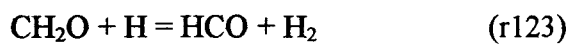
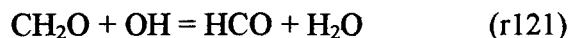


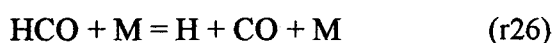
Figure III-66

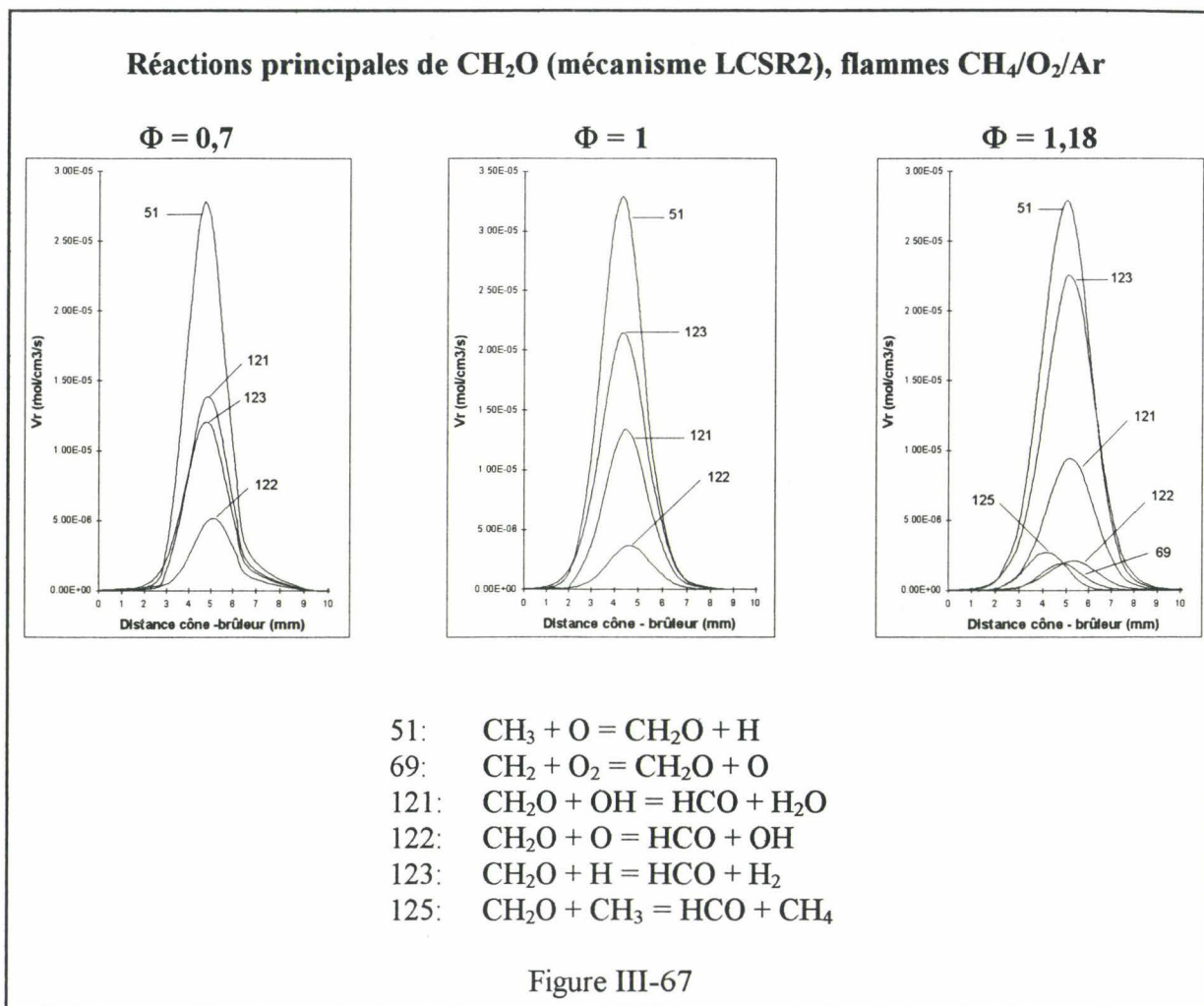
Le formaldéhyde est consommé selon les réactions d'abstraction:



Dans la flamme pauvre, c'est la réaction (r121) qui domine (Figure III-67) tandis que dans le cas des flammes riche et stoechiométrique, c'est la réaction (r123) qui est la plus importante.

Le radical formyle conduit finalement à la formation du monoxyde de carbone essentiellement par décomposition thermique (r26). Cependant, dans le cas de la flamme pauvre, la réaction de HCO avec l'oxygène moléculaire (r31) joue un rôle non négligeable:





b) La voie d'oxydation en C_2

Réactions de C_2H_6

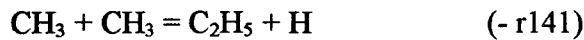
Cette espèce n'est pas étudiée expérimentalement dans les flammes $CH_4/O_2/Ar$ car nous avons choisi d'attribuer le signal obtenu à 30 uma au formaldéhyde. L'analyse des vitesses montre cependant que l'éthane est formé par la réaction de recombinaison des radicaux méthyle puis consommé par attaques radicalaires de H, O et OH qui produisent le radical éthyle selon le schéma cinétique suivant:



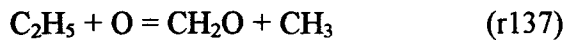
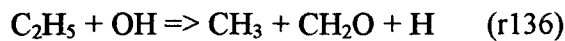
Dans tous les cas, c'est principalement la réaction (r130) qui est responsable de la consommation de C₂H₆.

Réactions de C₂H₅:

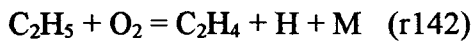
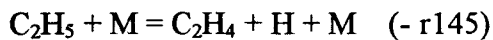
Le radical éthyle est essentiellement formé selon les réactions (r130), (r128) et (r129). Au delà de 3,5 mm du brûleur environ (T > 1300 K), la recombinaison du radical méthyle conduit également à la formation de C₂H₅ selon la réaction:



En deçà de 3,5 mm, cette réaction contribue inversement à la consommation de C₂H₅ ainsi que les réactions (r136) et (r137):

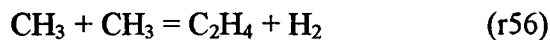
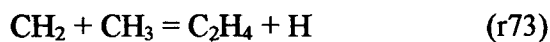


Le radical éthyle conduit ensuite à la formation de l'éthylène par décomposition thermique (-r145), puis par réaction avec l'oxygène moléculaire (r142):



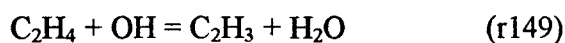
Réactions de C₂H₄:

L'éthylène est formé à partir de CH₃ selon la réaction (r73) puis selon la réaction (r56):



La réaction de décomposition thermique du radical éthyle (-r145) contribue faiblement à la production de C₂H₄ (Figure III-68). Ainsi, l'éthylène est essentiellement produit à partir de la voie d'oxydation en C₁ dans les flammes riche et stoechiométrique.

C₂H₄ est ensuite consommé par attaques radicalaires de H et OH, ce qui entraîne la formation du radical vinyle et poursuit donc la voie d'oxydation en C₂:



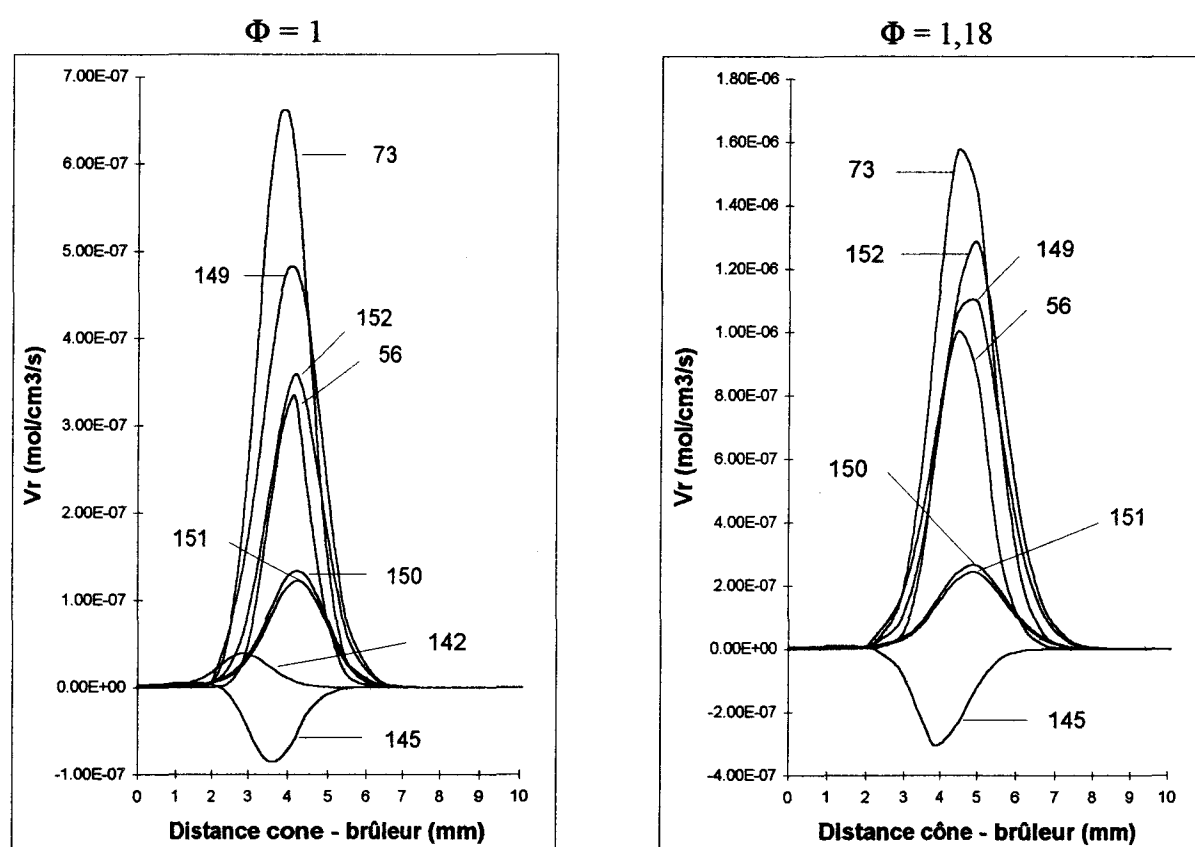
Dans le cas de la flamme stoechiométrique, la réaction (r149) domine la réaction (r152) alors que c'est l'inverse dans la flamme riche.

Les réactions de l'éthylène avec l'oxygène atomique:



conduisent à la formation de CH_3 et CH_2 ainsi qu'au radical formyle mais leur contribution est beaucoup moins importante.

Réactions principales de C_2H_4 (mécanisme LCSR2), flammes $CH_4/O_2/Ar$

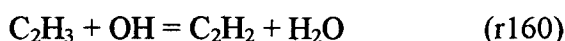
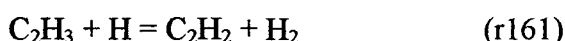
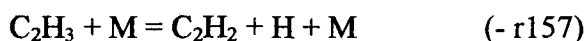


- 56: $CH_3 + CH_3 = C_2H_4 + H_2$
- 73: $CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$
- 142: $C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + HO_2$
- 145: $C_2H_4 + H + M = C_2H_5 + M$
- 149: $C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$
- 150: $C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$
- 151: $C_2H_4 + O = CH_2 + HCO + H$
- 152: $C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$

Figure III-68

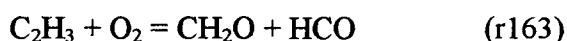
Réactions de C₂H₃:

Le radical vinyle est produit à partir de l'éthylène selon les réactions (r149) et (r152). Sa réaction de décomposition thermique (- r157) ainsi que les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène (r161) et (r160):



expliquent la formation de l'acétylène (Figure III-69).

Une autre partie réagit aussi avec l'oxygène moléculaire (r163) pour former le formaldéhyde et le radical formyle:

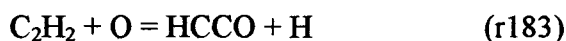


Dans une moindre mesure, la réaction de recombinaison des radicaux CH₃ et C₂H₃ (- r264) est à l'origine de la voie d'oxydation en C₃ avec la formation du propène:

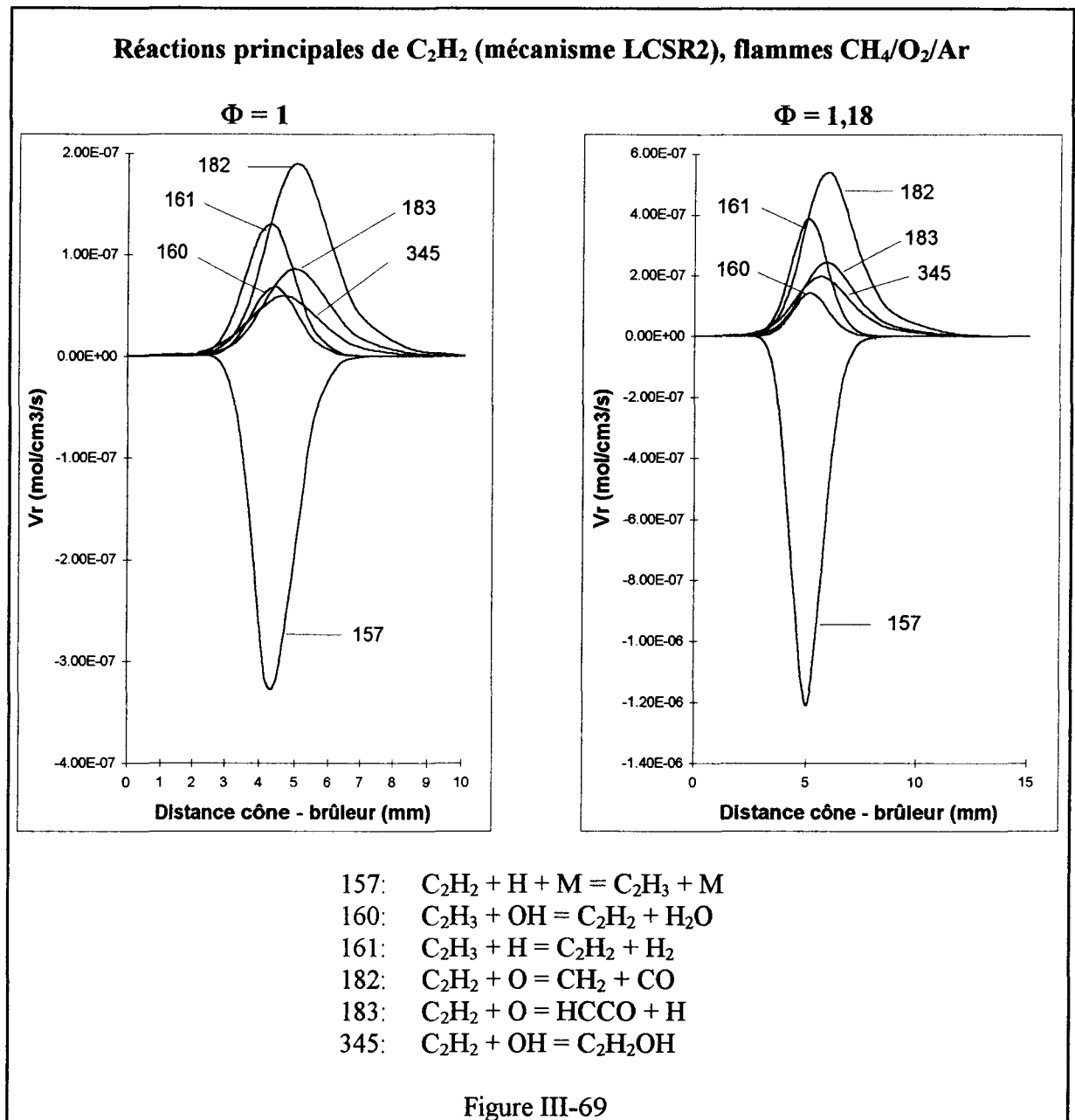


Réactions de C₂H₂

C₂H₂ est formé à partir du radical vinyle par décomposition thermique (-r157) et par les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène (r161) et (r160). Il est consommé principalement par la réaction avec l'oxygène atomique (r182) qui conduit à la formation du radical méthylène. Les réactions (r183) et (r345) qui conduisent à la formation des espèces HCCO et C₂H₂OH ne doivent cependant pas être négligées (Figure III-69):



En effet, par réactions avec les atomes d'hydrogène et d'oxygène, HCCO forme ensuite le radical méthylène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone selon les réactions HCCO + H = CH₂ + CO (r207) et HCCO + O = CO + CO + H (r208) alors que la décomposition de C₂H₂OH conduit à l'espèce CH₂CO (r203) qui, par réactions avec les radicaux H et OH (r197 à r199) conduit à une voie secondaire de formation des espèces CH₃, CH₂O et CH₂OH.



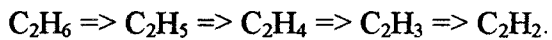
c) La voie d'oxydation en C_3 :

Cette voie d'oxydation est peu importante dans les flammes étudiées; le propène, qui est la principale espèce formée dans le sous système en C_3 , n'a pas été mis en évidence expérimentalement. Ses fractions molaires maximales prévues par le mécanisme LCSR2 sont de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5}$ pour la flamme riche et $6 \cdot 10^{-6}$ pour la flamme stoechiométrique. Le modèle chimique prévoit que sa formation a lieu principalement par la recombinaison des radicaux vinyle et méthyle (r264). Les réactions du propène avec H et OH conduisent ensuite à la formation des radicaux n-propyle (- r275) et allyle (r277 et r269).

2) Conclusion

L'analyse cinétique des vitesses des réactions a permis de dégager les chemins réactionnels principaux empruntés au cours de la combustion des flammes CH₄/O₂/Ar étudiées. Ceci nous a conduit à établir un schéma global de la combustion représenté sur la figure III-70 dans le cas de la flamme stoechiométrique. La taille des flèches met en évidence l'importance du chemin réactionnel considéré. Par souci de clarté, la figure III-71 reproduit de façon plus complète la chimie de l'acétylène.

Nous voyons nettement apparaître les voies d'oxydation en C₁ et C₂ représentées par les séquences:



CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX POUR LA FLAMME $CH_4/O_2/Ar$, $\Phi = 1$
MECANISME LCSR2

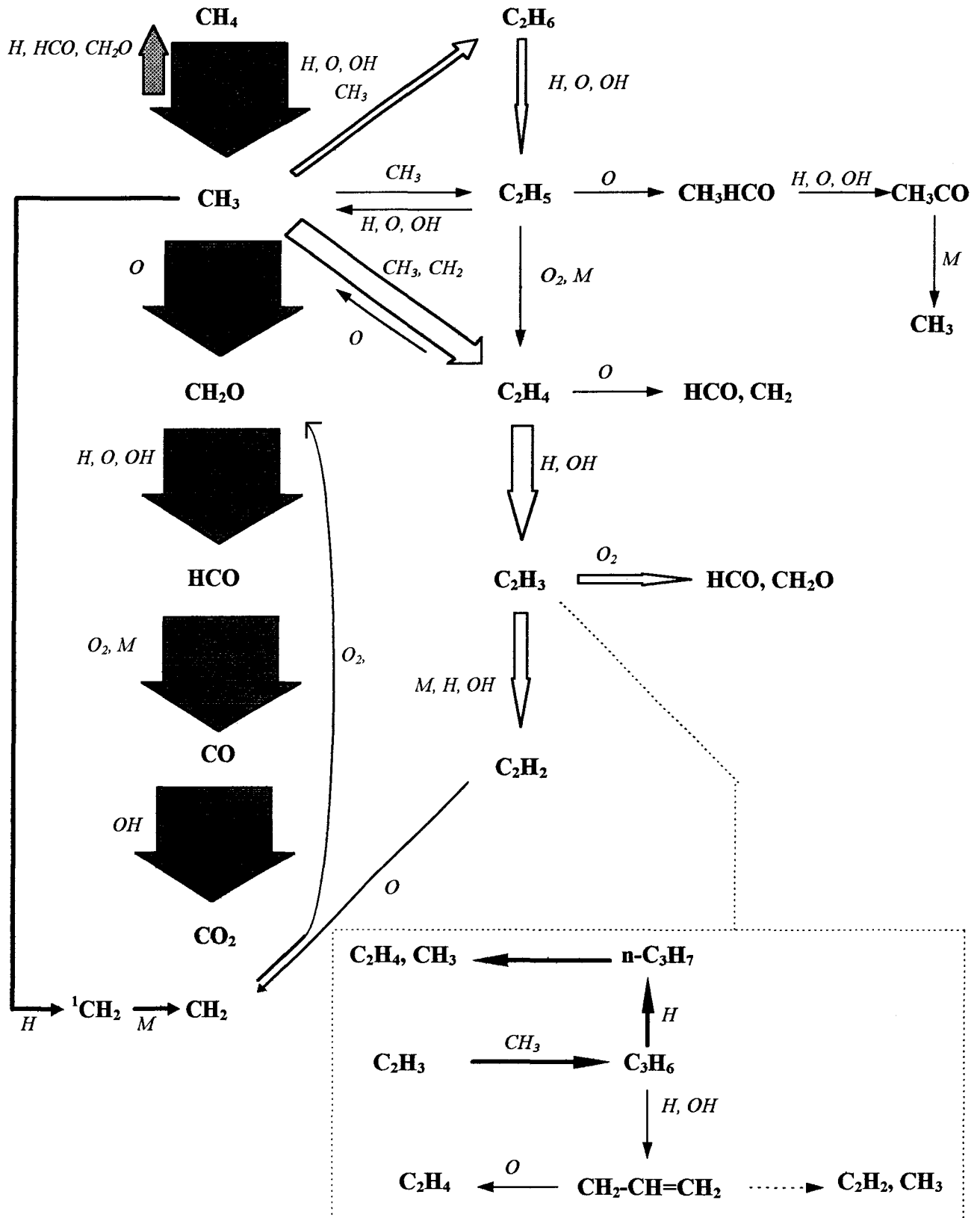


Figure III-70

CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX DE C_2H_2 , FLAMME $CH_4/O_2/Ar$, $\Phi = 1$
MECANISME LCSR2

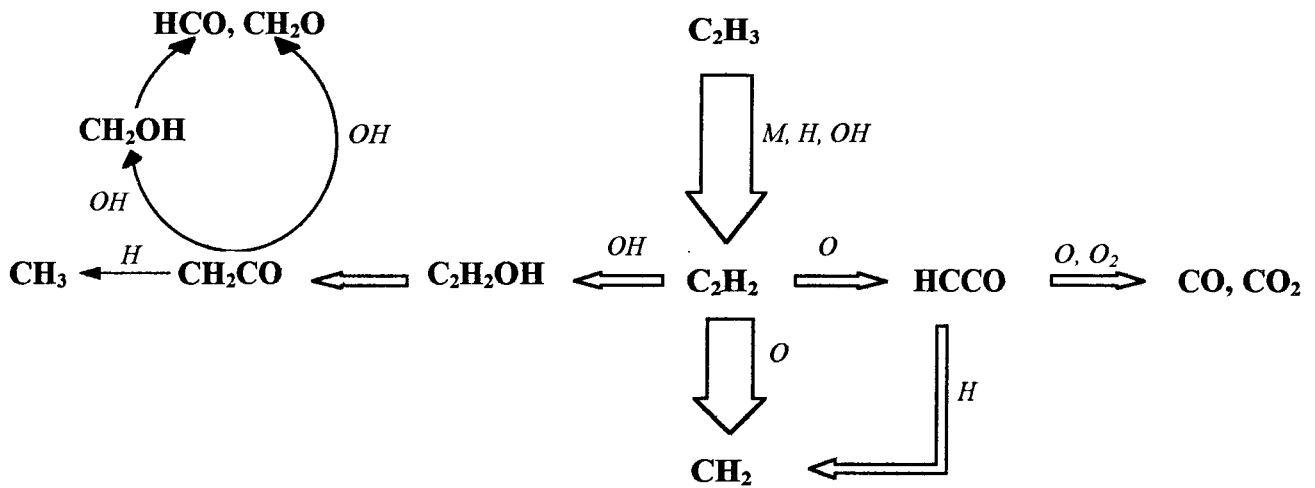


Figure III-71

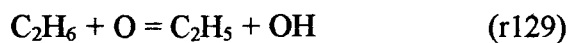
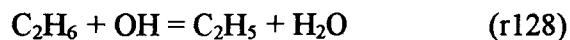
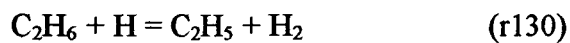
B) FLAMME $C_2H_6/O_2/Ar$

1) Analyse des vitesses des réactions élémentaires impliquées dans le mécanisme LCSR2

a) La voie d'oxydation en C_2 :

Réactions de C_2H_6

Le schéma cinétique de consommation de C_2H_6 est relativement simple puisqu'il ne met en jeu que les réactions d'abstraction (r128), (r129) et (r130) qui forment le radical éthyle; la réaction avec l'hydrogène atomique (r130) est la plus importante (Figure III-72):



Réactions principales de C_2H_6 (mécanisme LCSR2), flamme $C_2H_6/O_2/Ar$, $\Phi = 1$

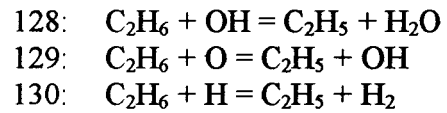
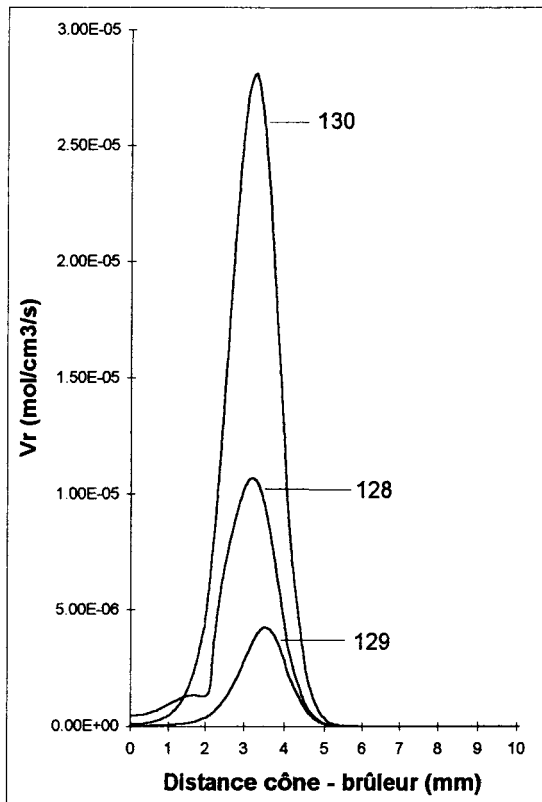
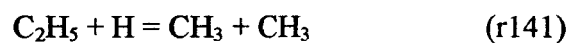
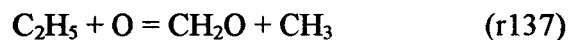
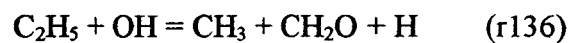


Figure III-72

Réactions de C_2H_5

La disparition du radical éthyle est à l'origine de la formation des espèces CH_3 et CH_2O (sous système C_1) et des espèces C_2H_4 et CH_3HCO (sous système C_2) (Figure III-73-a).

La consommation du radical éthyle conduit à la formation du radical méthyle et du formaldéhyde par attaques radicalaires de H , O et OH :



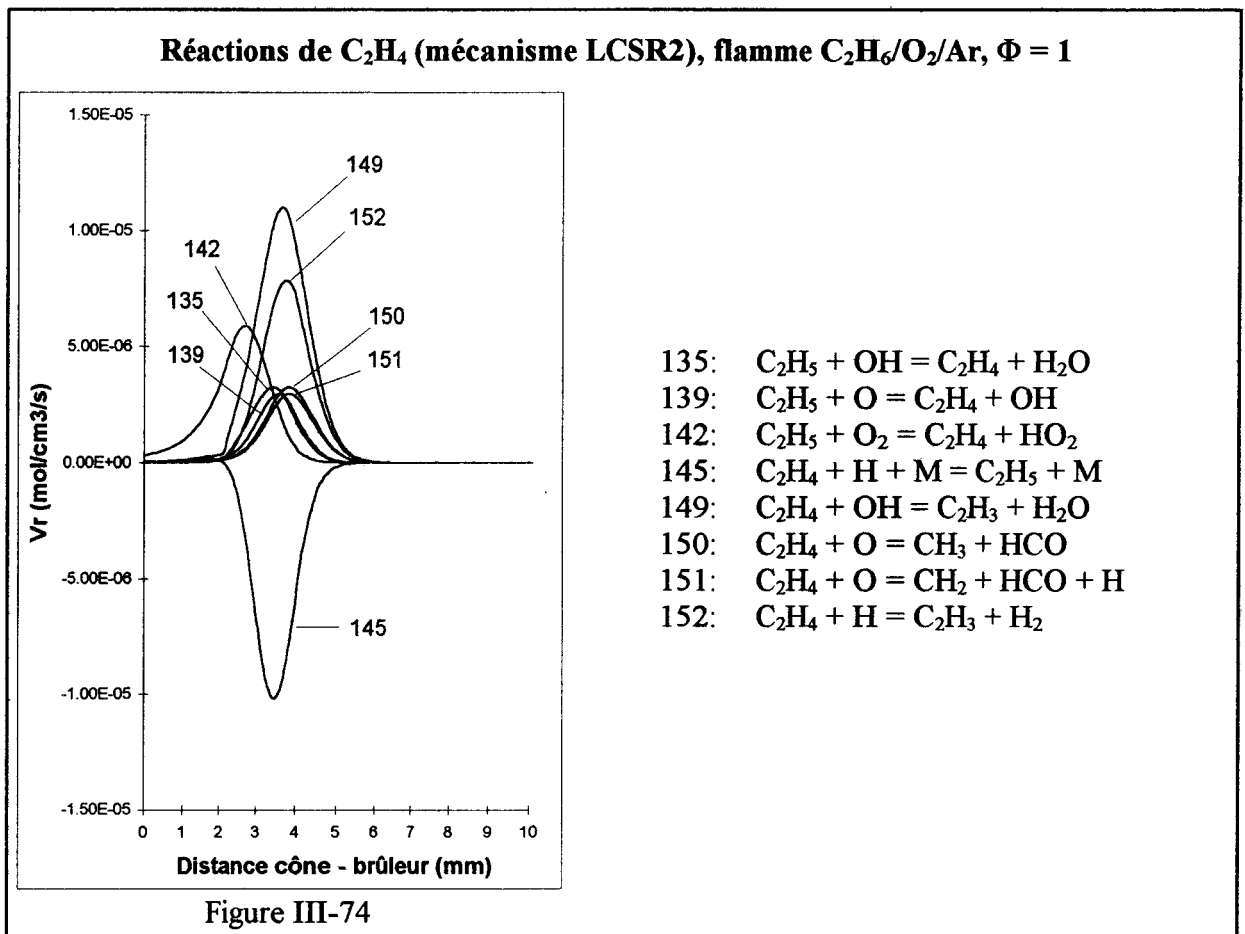
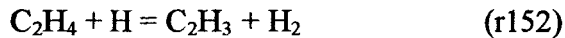
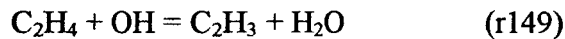
C'est la réaction (r141) qui constitue l'étape privilégiée de consommation de C_2H_5 conduisant au sous système C_1 (Figure III-73-a)

Le radical éthyle produit aussi l'espèce CH₃HCO (r138) qui réagit ensuite pour former le radical méthyle soit directement par décomposition (r227), soit selon la séquence réactionnelle (r229), (r231) et (r234) qui fait apparaître l'intermédiaire CH₃CO.

La figure III-73-b représente la somme des contributions des principales réactions de consommation de C₂H₅ qui conduisent à la voie d'oxydation en C₁ (r136, r137 et r141) et qui poursuivent la voie d'oxydation en C₂ (r135, r139, r142, r145 et r138). Nous constatons que ces deux voies d'oxydation sont d'importance équivalente, la consommation de C₂H₅ favorisant légèrement la voie d'oxydation en C₂.

Réactions de C₂H₄:

L'éthylène réagit principalement avec H et OH pour former le radical vinyle (Figure III-74):



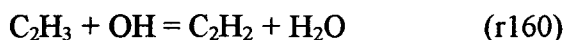
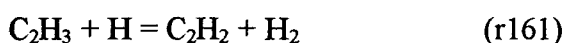
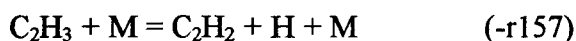
L'attaque radicalaire de l'éthylène par l'oxygène atomique qui conduit aux radicaux méthyle, méthylène et formyle



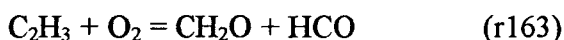
joue un rôle moins important sur la consommation de C₂H₄.

Réactions de C₂H₃:

Le radical vinyle est à l'origine de la formation de l'acétylène principalement par décomposition (-r157) puis par attaque des radicaux H et OH:



Sa réaction avec l'oxygène moléculaire, moins importante, conduit au formaldéhyde et au radical formyle:



Enfin, la réaction de recombinaison radicalaire (- r264) fait apparaître la voie d'oxydation en C₃ et conduit à la formation du propène:



Jusqu'à 3 mm environ du brûleur, les réactions de consommation de C₂H₃ conduisent principalement à la voie d'oxydation en C₁ (réaction r163, Figure III-75). Sur l'ensemble de la zone réactionnelle, la voie d'oxydation en C₂ reste néanmoins le chemin privilégié de consommation du radical vinyle (r157, r160 et r161).

Vitesses globales de consommation de C_2H_3 conduisant aux sous systèmes C_1 , C_2 et C_3 (mécanisme LCSR2), flamme $C_2H_6/O_2/Ar$, $\Phi = 1$

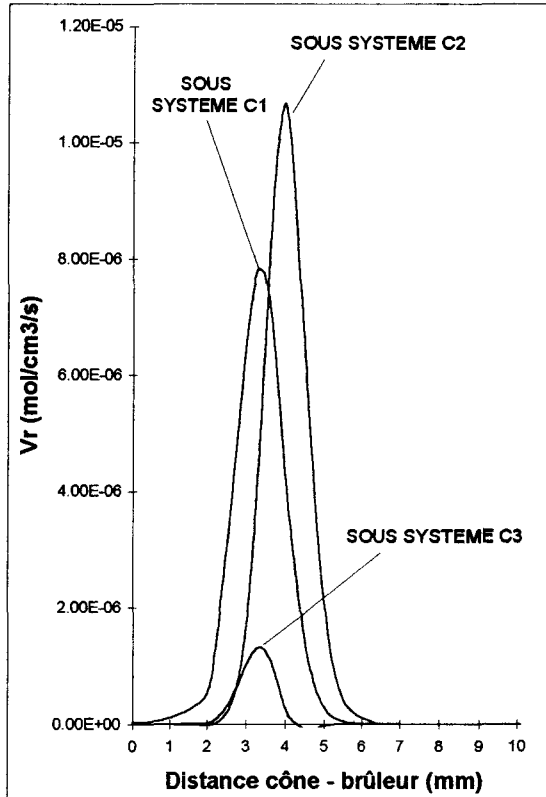


Figure III-75

Réaction conduisant au sous système C_1 :
 $C_2H_3 + O_2 = CH_2O + HCO$ (r163)

Réactions poursuivant la voie d'oxydation du sous système C_2 :

$C_2H_2 + H + M = C_2H_3 + M$ (r157)

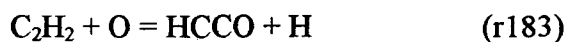
$C_2H_3 + H = C_2H_2 + H_2$ (r161)

$C_2H_3 + OH = C_2H_2 + H_2O$ (r160)

Réaction conduisant au sous système C_3 :
 $C_2H_3 + CH_3 = C_3H_6$ (- r264)

Réactions de C_2H_2 :

Les réactions de consommation de C_2H_2 conduisent principalement à la formation du radical méthylène (r182) et des espèces HCCO (r183) et C_2H_2OH (r345, Figure III-76):



La chimie de HCCO conduit globalement à la formation de CO (r206 à r209 et r437 à r439); cette voie possible conduisant au système CO/CO₂ est cependant largement minoritaire par rapport à la réaction $CO + OH = CO_2 + H$. La chimie de C_2H_2OH conduit exclusivement à la formation de CH_2CO (r203) qui produit une faible quantité de formaldéhyde (r197, r198, - r224, r226).

Réactions principales de C_2H_2 (mécanisme LCSR2), flamme $C_2H_6/O_2/Ar$, $\Phi = 1$

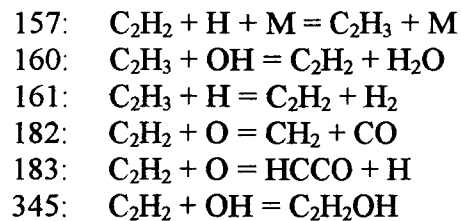
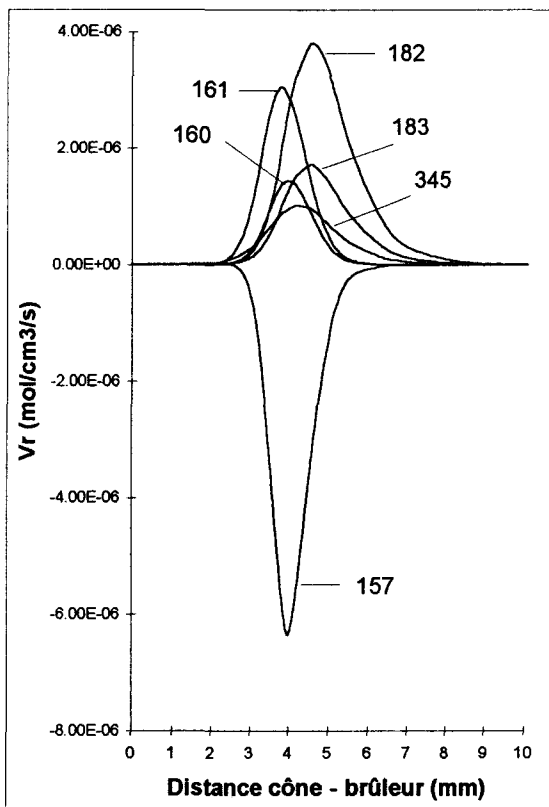


Figure III-76

Réactions de CH_2 :

Cette espèce qui appartient au sous système C_1 termine la voie d'oxydation en C_2 .

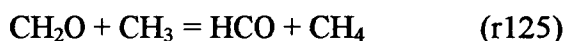
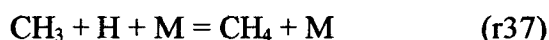
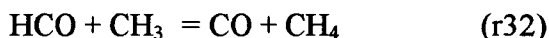
Le radical méthylène est produit principalement par des espèces appartenant au sous système C_2 . L'acétylène est la principale source de formation du radical méthylène (r182); l'éthylène (r151) et enfin HCCO (r208) sont des voies minoritaires.

Par ordre d'importance, la consommation de CH_2 conduit à la formation de CH_2O (r60 et r69), CO (r61 et r62), CO_2 (r65 et r66) et CH (r59 et r63), qui produit ensuite CO (r101 et r103) ainsi que le radical formyle (r102).

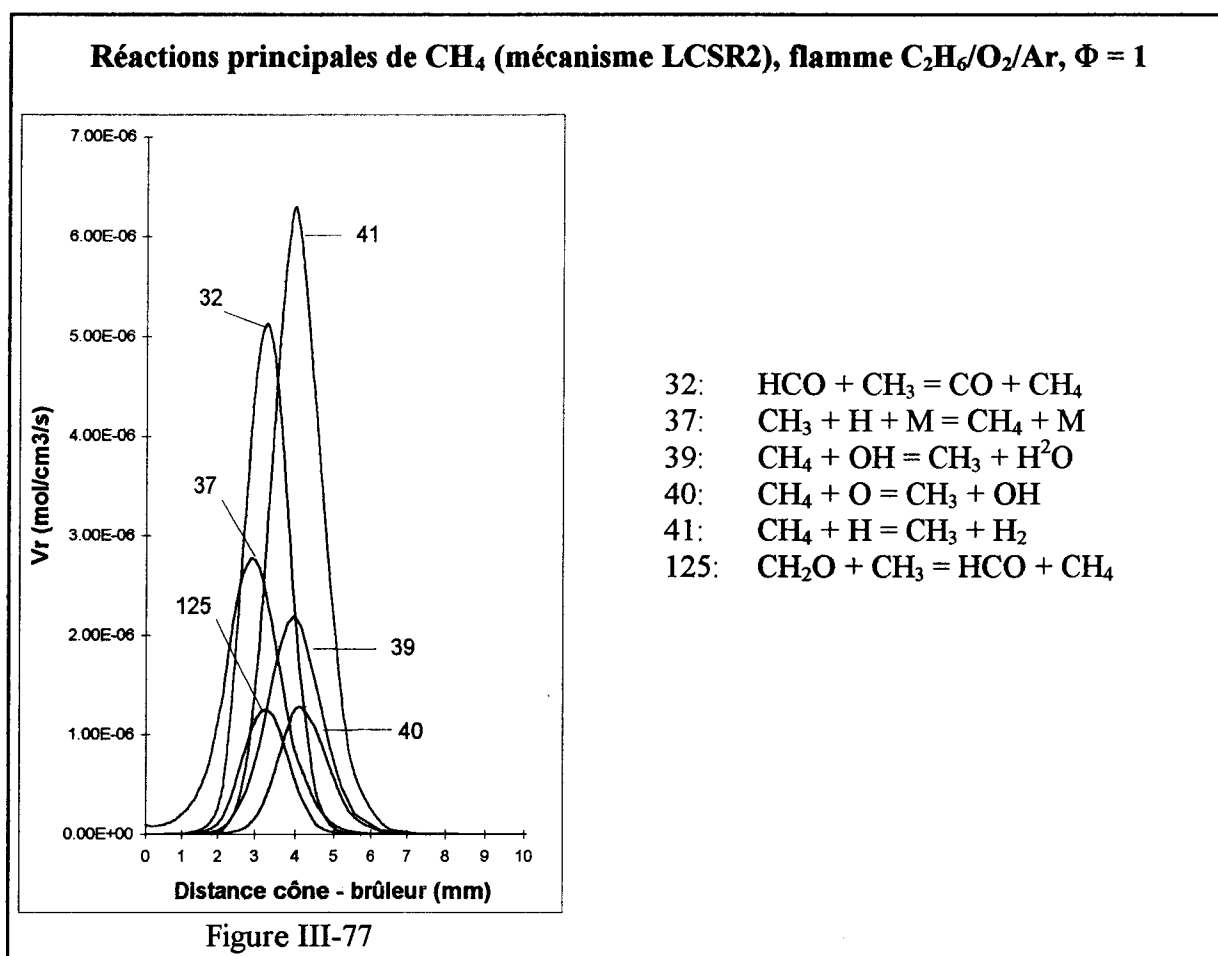
b) La voie d'oxydation en C₁:

Réactions de CH₄:

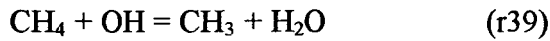
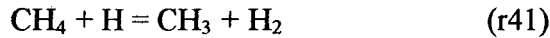
La formation du méthane implique essentiellement les radicaux méthyle (r32, r37, r125,) et formyle (r32) ainsi que le formaldéhyde (r125) (Figure III-77). La production directe de CH₄ à partir de la voie d'oxydation en C₂ est très minoritaire.



C'est la réaction (r32) qui constitue la principale étape de formation de CH₄, suivie de la réaction (r37).



CH₄ est ensuite consommé par abstraction d'un atome d'hydrogène, ce qui conduit à la formation du radical méthyle:



Réactions de CH₃:

Au même titre que C₂H₅ et C₂H₃ (flamme C₂H₆/O₂/Ar), le radical méthyle est l'espèce clé du mécanisme. Sa chimie est très complexe, elle est étroitement liée à celle des espèces C₂H₅, C₂H₄, CH₃HCO, CH₃CO (espèces appartenant au sous système C₂), de CH₄ (sous système C₁) et du radical n-C₃H₇ (sous système C₃). La figure III-78-a a été obtenue en faisant la somme des vitesses des réactions qui forment CH₃ et qui impliquent chacune de ces espèces. Nous constatons que, dans la flamme stoechiométrique C₂H₆/O₂/Ar, CH₃ est formé principalement à partir de la chimie du sous système en C₂ nettement contrôlée par le radical éthyle.

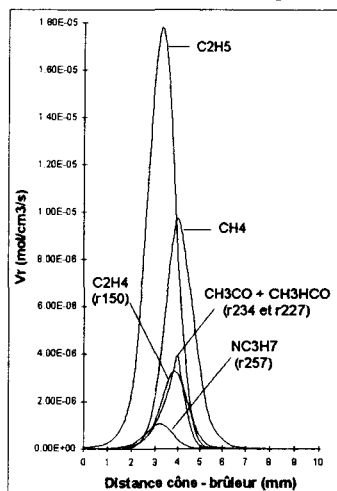
La figure III-78-b montre que CH₃ est formé à partir de C₂H₅ par recombinaison d'un atome d'hydrogène selon la réaction (r141). La contribution du radical éthyle à la formation de CH₃ est maximale à environ 3,5 mm de la surface du brûleur.

La figure III-78-c nous indique que ce sont les réactions (r41), (r39) et (r40) qui produisent CH₃ à partir de CH₄. Les vitesses des réactions de formation de CH₃ à partir de CH₄ sont maximales à environ 4 mm du brûleur, après les maximums observés pour les vitesses des réactions de consommation de CH₃ (r32), (r37) et (r125) qui conduisent inversement à la formation de CH₄ (Figure III-78-d). A partir de cette distance, le méthane devient alors la source principale de formation de CH₃, essentiellement par réaction avec l'hydrogène atomique (r41).

Enfin, la consommation de CH₃ conduit principalement à la formation du formaldéhyde selon la réaction avec l'oxygène atomique (r51, Figure III-78-d).

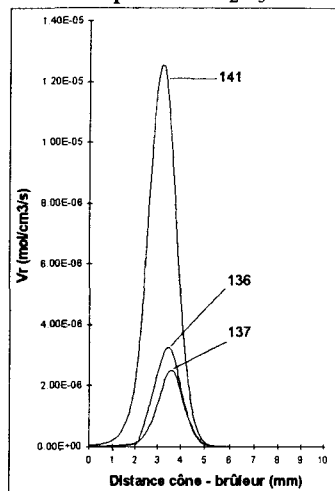
Flamme $C_2H_6/O_2/Ar$, $\Phi = 1$

Contributions de C_2H_5 , CH_4 , CH_3HCO , CH_3CO , C_2H_4 et $n-C_3H_7$ à la vitesse globale de formation de CH_3



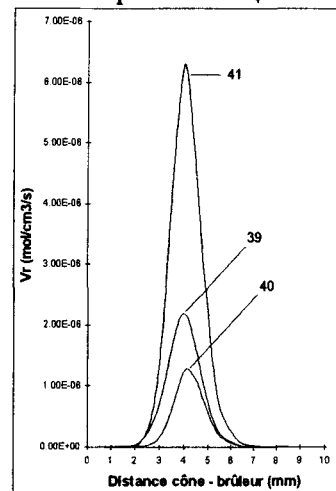
(a)

Réactions de formation de CH_3 à partir de C_2H_5



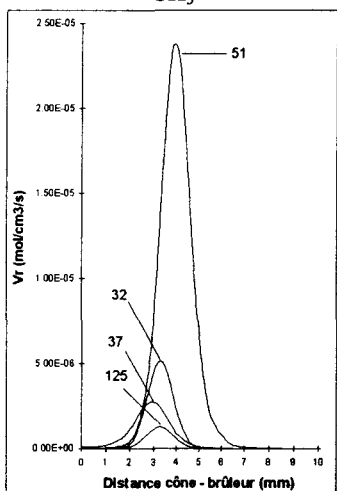
(b)

Réactions de formation de CH_3 à partir de CH_4



(c)

Réactions de consommation de CH_3



(d)

- 32: $HCO + CH_3 = CO + CH_4$
- 37: $CH_3 + H + M = CH_4 + M$
- 39: $CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$
- 40: $CH_4 + O = CH_3 + OH$
- 41: $CH_4 + H = CH_3 + H_2$
- 51: $CH_3 + O = CH_2O + H$
- 125: $CH_2O + CH_3 = HCO + CH_4$
- 136: $C_2H_5 + OH = CH_3 + CH_2O + H$
- 137: $C_2H_5 + O = CH_2O + CH_3$
- 141: $C_2H_5 + H = CH_3 + CH_3$
- 150: $C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$
- 227: $CH_3HCO = CH_3 + HCO$
- 234: $CH_3CO + M = CH_3 + CO + M$
- 257: $n-C_3H_7 = C_2H_4 + CH_3$

Figure III-78

Réactions de CH_2O :

Dans nos conditions, il est possible de distinguer deux étapes au cours de la formation de CH_2O (Figure III-79): jusqu'à 3 mm du brûleur environ, les sous systèmes en C_1 (r51) et C_2

Participation des sous systèmes C_1 et C_2 à la formation de CH_2O (mécanisme LCSR2), flamme $C_2H_6/O_2/Ar$, $\Phi = 1$

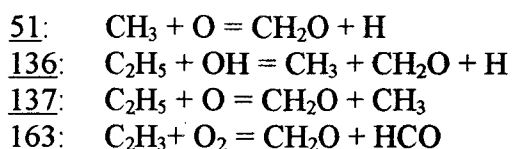
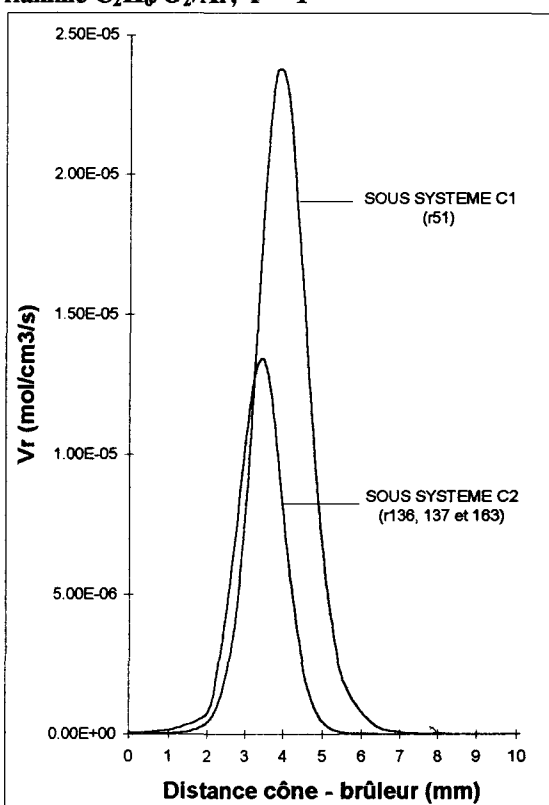


Figure III-79

(r136, r137 et r163) participent de façon identique à la formation du formaldéhyde. Au-delà de 3 mm, c'est le sous système en C_1 qui prédomine et, dans ce cas, le formaldéhyde est principalement formé par la réaction $CH_3 + O = CH_2O + H$ (r51).

La consommation de CH_2O conduit au radical formyle, principalement selon les réactions $CH_2O + H = HCO + H_2$ (r123), $CH_2O + OH = HCO + H_2O$ (r121) et $CH_2O + O = HCO + OH$ (r122).

Réactions de HCO:

Contrairement au formaldéhyde et au radical méthyle, la contribution de la voie d'oxydation en C_1 à la vitesse globale de formation de HCO est prépondérante sur toute la zone réactionnelle. Il ne faut cependant pas ignorer la participation (environ 25%) des espèces du sous système en C_2 à la formation du radical formyle (Figure III-80).

Participation des sous systèmes C_1 et C_2 à la formation de HCO (mécanisme LCSR2), flamme $C_2H_6/O_2/Ar$, $\Phi = 1$

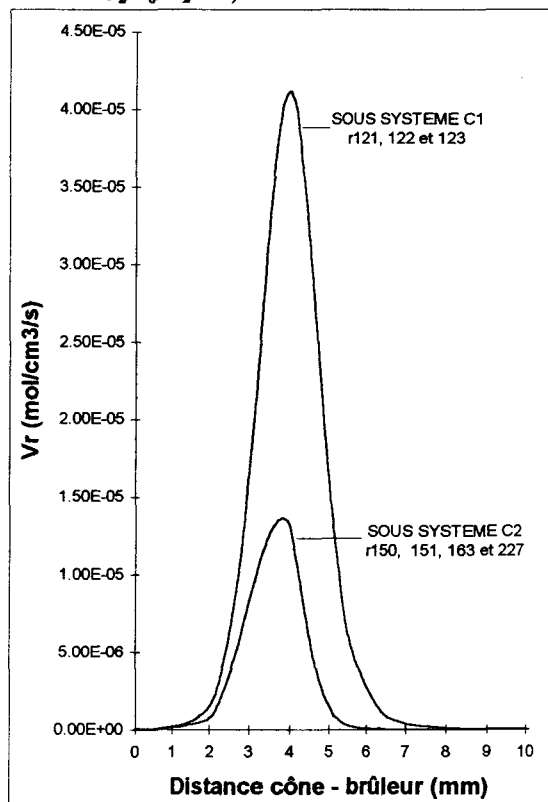
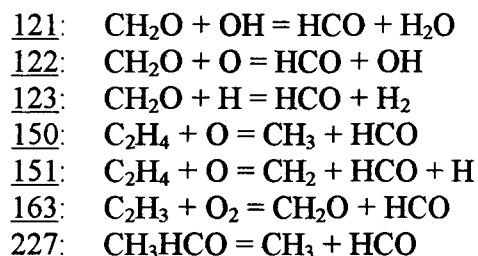
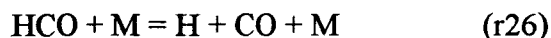


Figure III-80

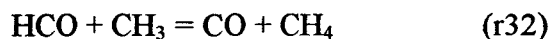
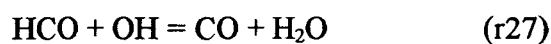
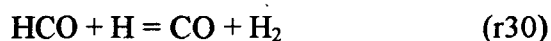


HCO est donc formé principalement à partir de CH_2O selon les réactions d'abstraction (r123), (r121) et (r122).

HCO conduit essentiellement à la formation de CO selon la réaction



et à un degré moindre, selon les réactions

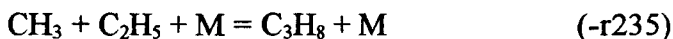


La réaction de décomposition (r26) est prépondérante. C'est d'ailleurs la réaction principale de formation de CO. La réaction (r32) représente la principale réaction de formation de CH_4 ; elle poursuit la voie d'oxydation en C_1 .

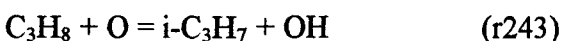
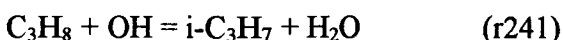
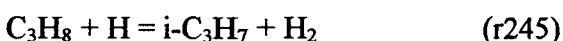
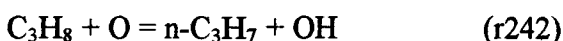
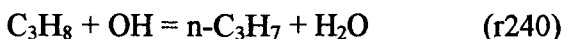
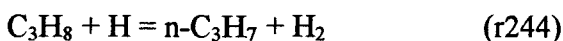
c) La voie d'oxydation en C_3 :

Réactions de C_3H_8 :

Le propane est formé par réaction de recombinaison radicalaire:

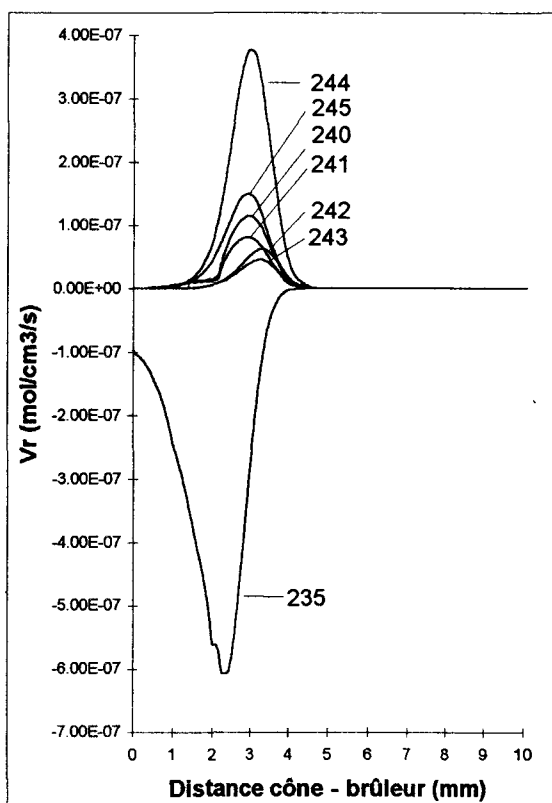


Il est consommé selon le schéma cinétique suivant qui conduit à la formation des radicaux iso- et n-propyle (Figure III-81):



Ce sont principalement les réactions avec l'atome d'hydrogène qui expliquent la formation des radicaux n-propyle et iso-propyle (r244 et r245), le radical n-propyle étant majoritairement formé.

Réactions principales de C_3H_8 (mécanisme LCSR2), flamme $C_2H_6/O_2/Ar$, $\Phi = 1$



- 235: $C_3H_8 + M = CH_3 + C_2H_5 + M$
- 240: $C_3H_8 + OH = n-C_3H_7 + H_2O$
- 241: $C_3H_8 + OH = i-C_3H_7 + H_2O$
- 242: $C_3H_8 + O = n-C_3H_7 + OH$
- 243: $C_3H_8 + O = i-C_3H_7 + OH$
- 244: $C_3H_8 + H = n-C_3H_7 + H_2$
- 245: $C_3H_8 + H = i-C_3H_7 + H_2$

Figure III-81

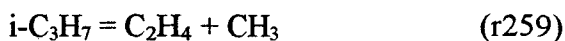
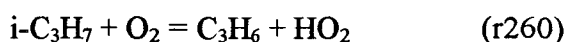
Réactions de n-C₃H₇:

La voie principale de formation du radical n-propyle est la réaction d'addition d'un atome d'hydrogène sur le propène $C_3H_6 + H = n-C_3H_7$ (- r275). La voie de formation à partir du propane (r244) est secondaire.

Il est consommé par réaction de décomposition thermique $n-C_3H_7 = C_2H_4 + CH_3$ (r257) qui produit l'éthylène et le radical méthyle.

Réactions de i-C₃H₇:

Contrairement au radical n-propyle, le radical isopropyle est formé exclusivement à partir du propane par les réactions d'abstraction d'hydrogène (r245), (r241) et (r243). Sa consommation conduit au schéma cinétique suivant

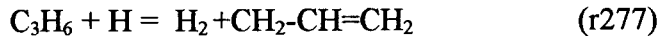
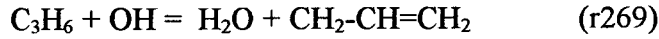


qui privilégie la voie de formation de C₃H₆ par rapport à celle de C₂H₄.

Globalement, la réaction de i-C₃H₇ avec l'oxygène moléculaire (r260) est nettement moins importante que sa décomposition (- r276) qui constitue l'étape principale de consommation. Cependant la réaction (r260) initie la consommation de i-C₃H₇ dans la région des gaz frais (vitesse maximale à 1,5 mm environ). La réaction de décomposition (r259) qui conduit aux sous systèmes en C₁ et C₂ exerce également un rôle significatif; la vitesse de cette réaction passe par une valeur maximale à 3,5 mm environ du brûleur, c'est-à-dire 1 mm après le maximum observé pour la réaction de décomposition (-r276).

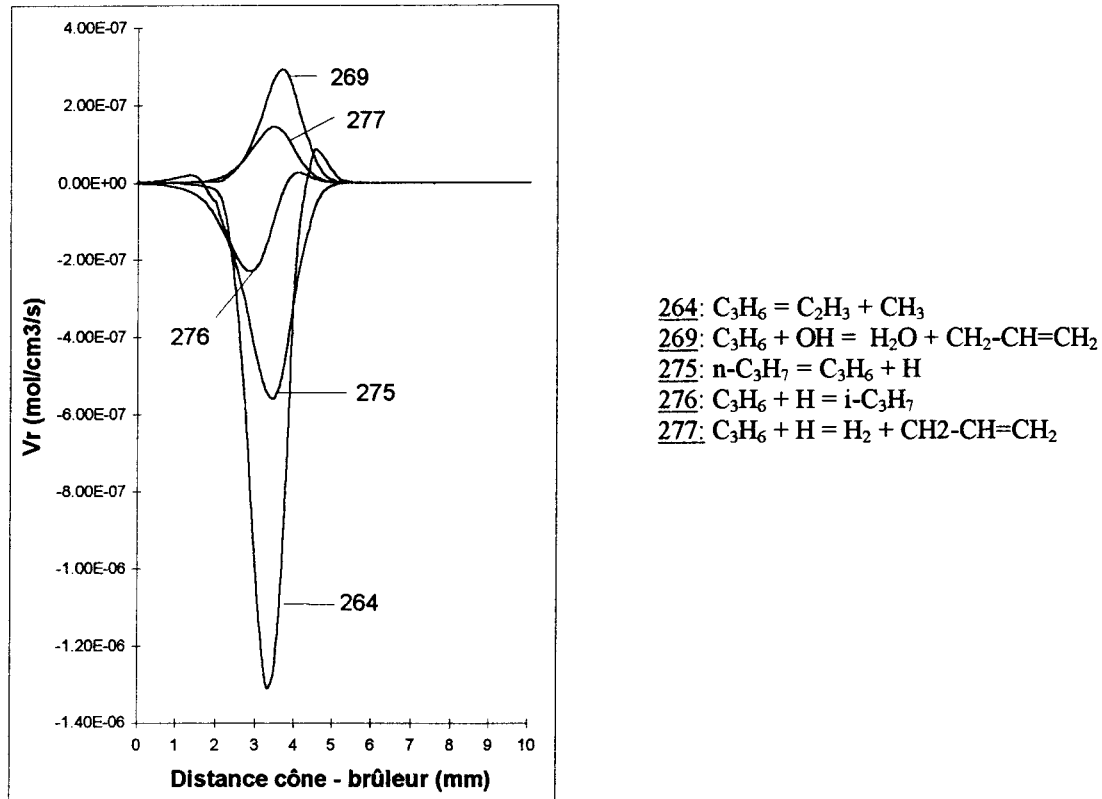
Réactions de C₃H₆:

Le propène est essentiellement produit par recombinaison des radicaux méthyle et vinyle $C_2H_3 + CH_3 = C_3H_6$ (-r264) et par décomposition du radical isopropyle $i-C_3H_7 = C_3H_6 + H$ (- r276). Les vitesses globales de consommation de C₃H₆, conduisant respectivement au radical n-propyle $C_3H_6 + H = n-C_3H_7$ (-r275) et au radical allyle (r269 et r277), contribuent de façon similaire à la consommation du propène (Figure III-82):



Le radical allyle conduit ensuite principalement à la formation de l'éthylène selon la réaction avec l'oxygène atomique (r290) et de façon moins importante à celle de l'acétylène selon la réaction de décomposition (r186).

Réactions principales de C_3H_6 (mécanisme LCSR2), flamme $C_2H_6/O_2/Ar$, $\Phi = 1$



2) Conclusion

De la même façon que pour la flamme stoechiométrique $CH_4/O_2/Ar$, l'analyse cinétique des vitesses des réactions nous a permis de dégager les chemins réactionnels principaux de la combustion de la flamme $C_2H_6/O_2/Ar$. Ceux-ci sont schématisés par la figure III-83. Un schéma plus complet correspondant à la chimie de l'acétylène est donné par la figure III-84. La figure III-85 représente le schéma global de la combustion du sous système en C_3 , en incluant l'importance relative des chemins réactionnels empruntés (signalée par la taille des flèches).

CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX POUR LA FLAMME $C_2H_6/O_2/Ar$
MECANISME LCSR2

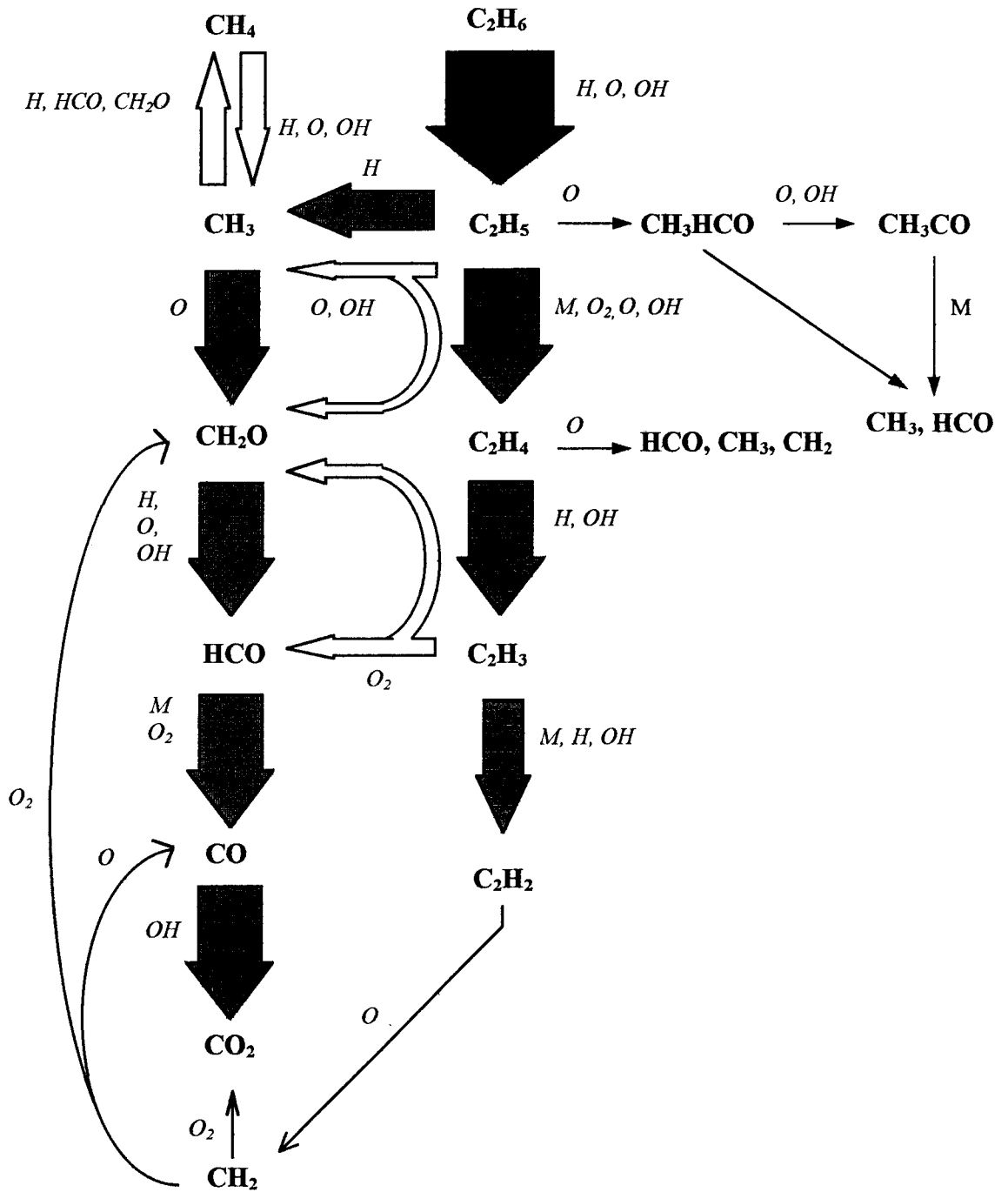


Figure III-83

CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX DE C_2H_2 POUR LA FLAMME $C_2H_6/O_2/Ar$, MECANISME LCSR2

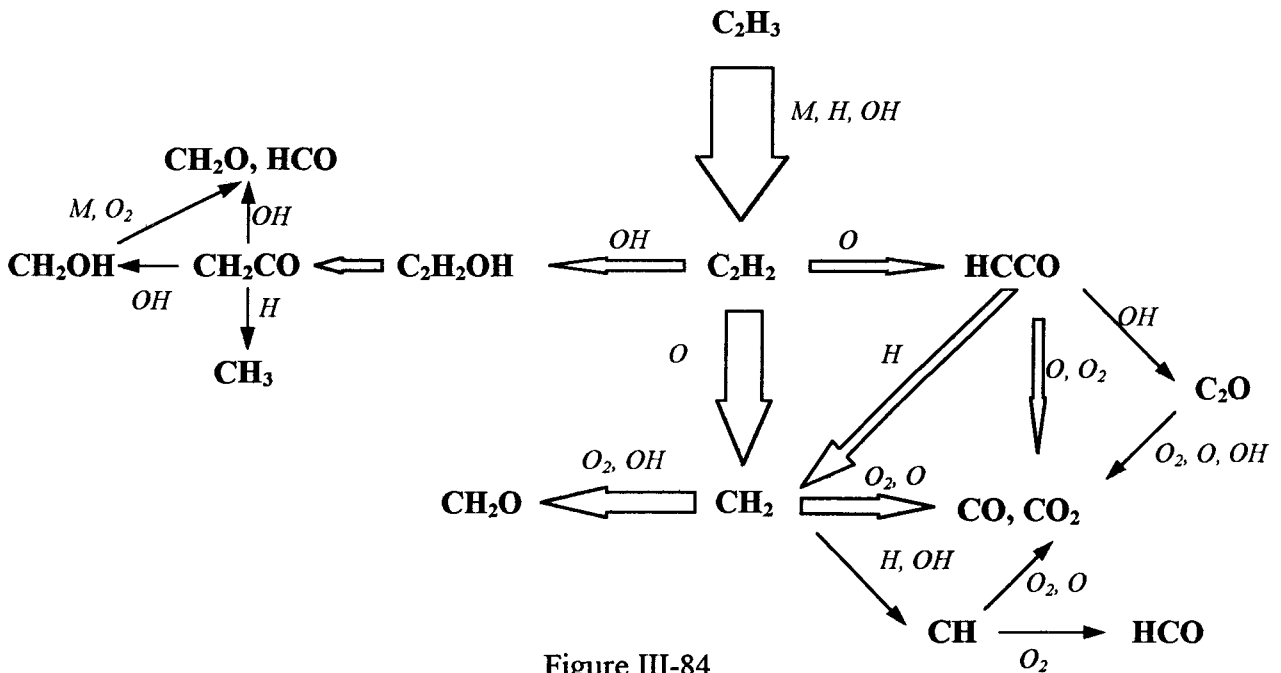


Figure III-84

Chemins réactionnels impliquant C_2H_2 et les espèces subséquentes (mécanisme LCSR2)

CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX LE LONG DE LA VOIE D'OXYDATION EN C_3 POUR LA FLAMME $C_2H_6/O_2/Ar$, MECANISME LCSR2

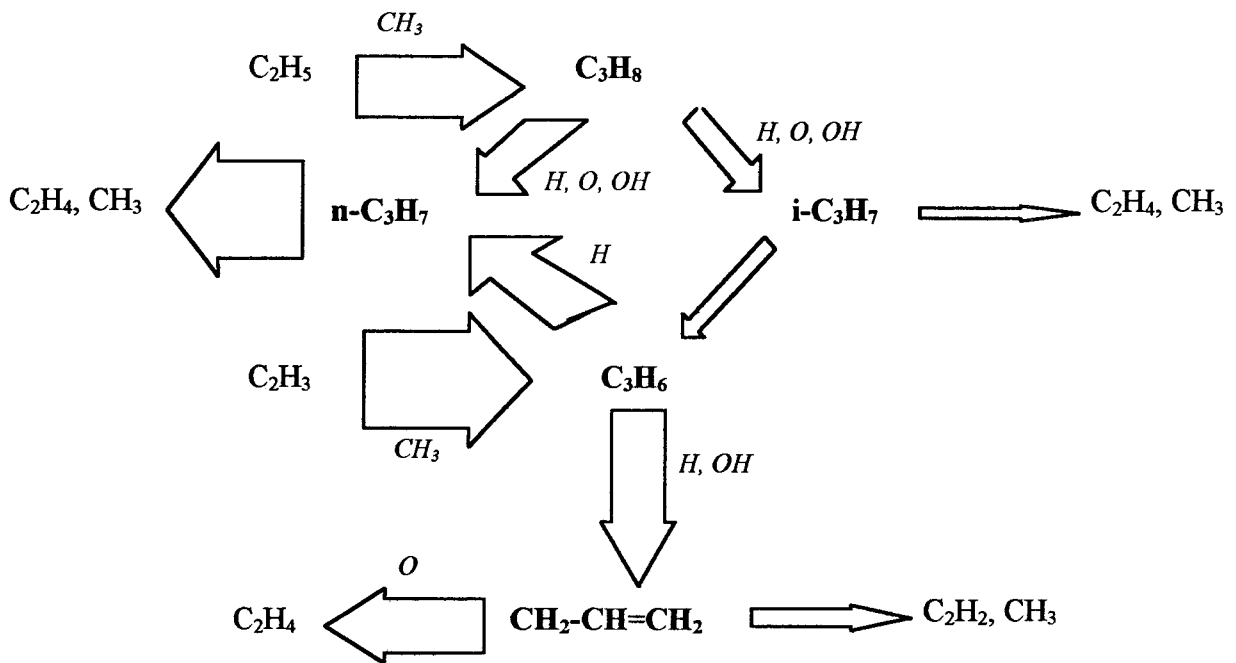


Figure III-85

La voie d'oxydation en C_3 .

C) COMPARAISON AVEC LE MODELE CINETIQUE DEVELOPPE PAR HENNESSY ET COL. (1986) - DISCUSSION

De la même façon que pour le modèle LCSR2, une étude cinétique des vitesses des réactions impliquées dans le mécanisme HENN a été entreprise dans le cas des flammes que nous avons étudiées expérimentalement (Annexe IV). Nous avons choisi le mécanisme HENN car il a été mis au point sur la base d'une étude expérimentale utilisant la même technique d'analyse (FM/SM) appliquée à des flammes similaires aux nôtres (flammes stoechiométriques CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar stabilisées à 20 Torr, Hennessy et col., 1986). Cette étude nous a permis d'identifier les chemins réactionnels principaux pour ce mécanisme. Ceux-ci sont représentés sur les figures III-86 et III-87, respectivement dans les flammes stoechiométriques CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar.

Il apparaît nettement que le schéma global de la combustion des flammes CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar est plus complet dans le cas du mécanisme LCSR2 (65 espèces chimiques, 454 réactions; Figures III-70 et III-83) que dans celui du mécanisme HENN (23 espèces chimiques, 67 réactions).

L'étude des systèmes H₂/O₂ et CO/CO₂ n'a pas été développée car les schémas réactionnels qui les gouvernent sont relativement bien compris, les profils simulés des espèces appartenant à ces sous systèmes étant peu différents selon les modèles utilisés (paragraphe V-B).

Notre travail s'est surtout porté sur l'étude du système C₁/C₂/C₃. La modélisation des flammes étudiées montre des différences notables entre les profils de certaines espèces en C₁ et C₂ selon le mécanisme. Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de tenter d'expliquer les différences de comportement entre ces deux modèles cinétiques.

**CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX POUR LA FLAMME $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\Phi = 1$
MECANISME HENN**

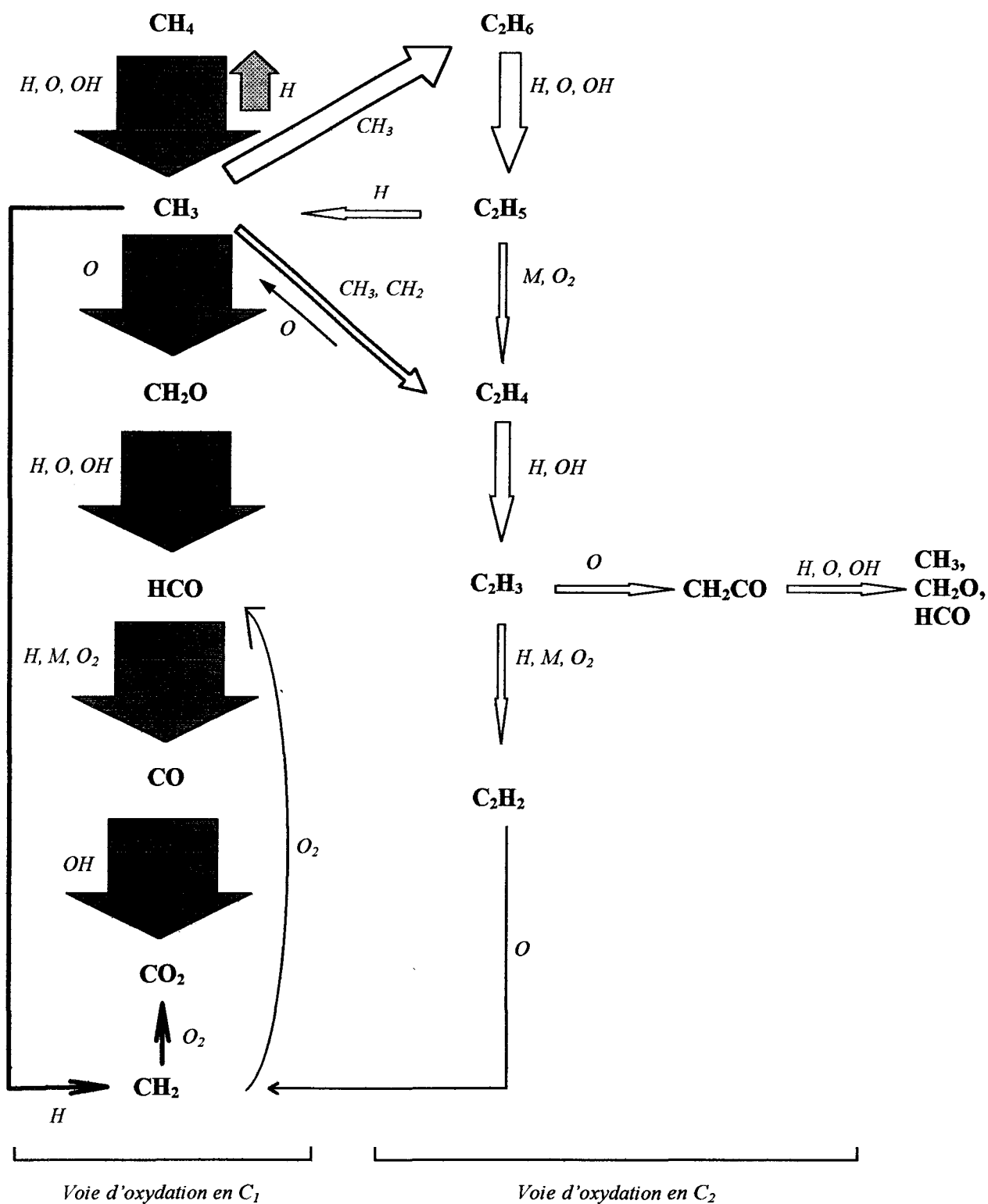


Figure III-86

CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX POUR LA FLAMME $C_2H_6/O_2/Ar$
MECANISME HENN

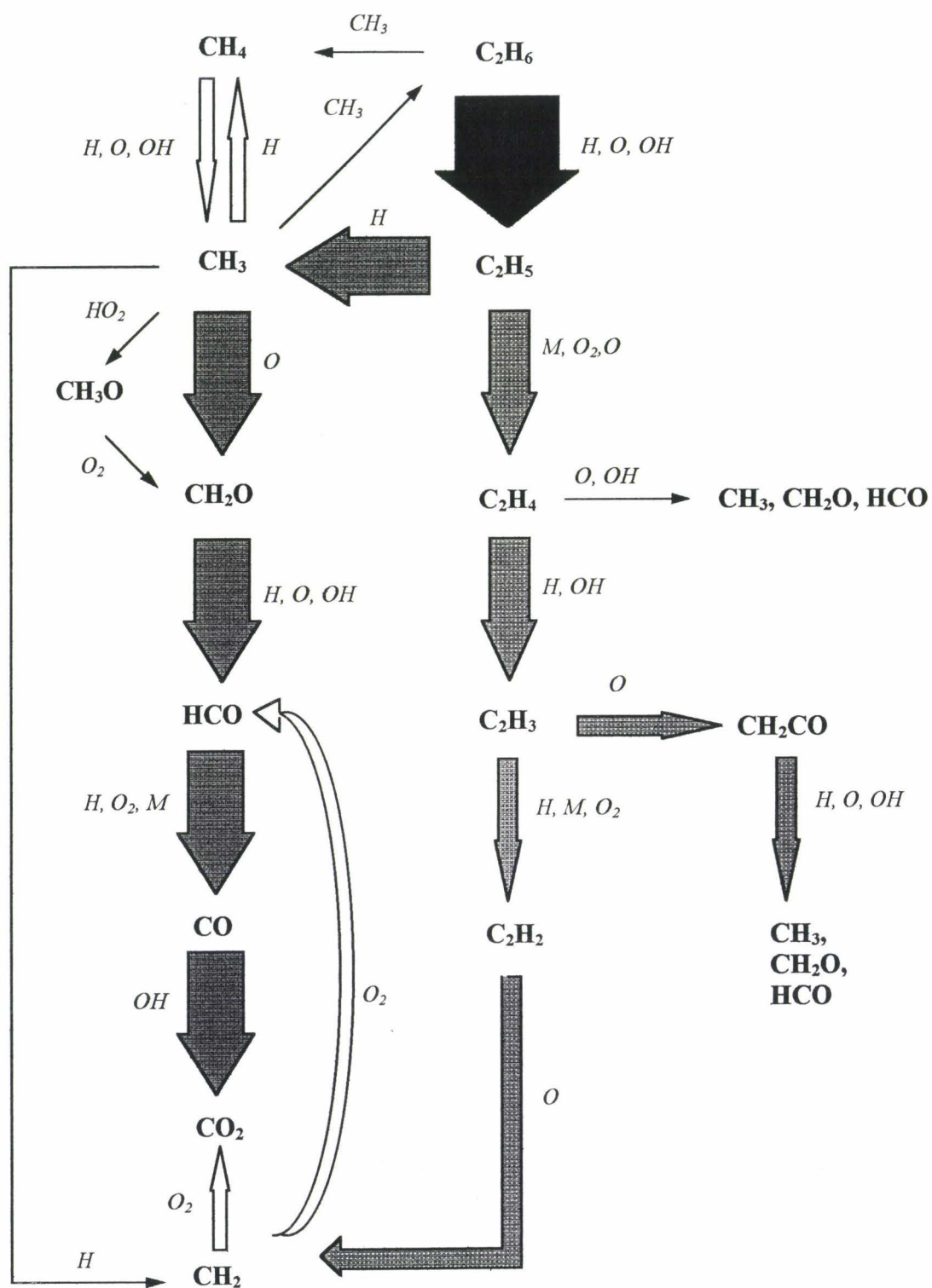


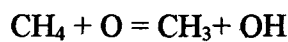
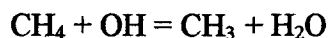
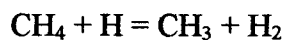
Figure III-87

1) Flammes CH₄/O₂/Ar:

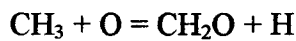
a) Le sous système en C₁:

Les chemins réactionnels principaux de la voie d'oxydation en C₁ sont bien reproduits par les deux modèles. Par ailleurs, ils sont en accord avec les théories développées au cours de l'étude bibliographique (paragraphe I). Ils concernent:

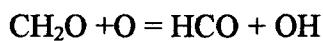
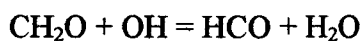
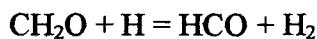
(1) les attaques radicalaires de CH₄ par H, O et OH:



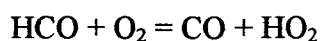
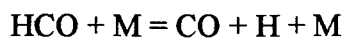
(2) la réaction de CH₃ avec l'oxygène atomique:



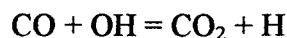
(3) les attaques radicalaires de CH₂O par H, O et OH:



(4) la décomposition thermique de HCO et la réaction avec l'oxygène moléculaire (flamme pauvre):

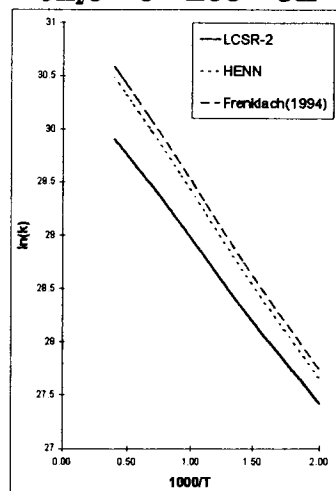
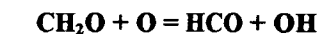


(5) l'oxydation de CO en CO₂:



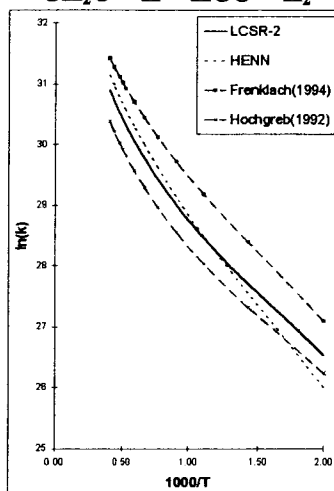
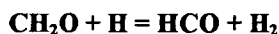
Le mécanisme LCSR2 surestime la fraction molaire expérimentale du formaldéhyde tandis que dans le cas du mécanisme HENN, l'accord expérience - simulation est satisfaisant (Figures III-50, 54, 58). Comme la vitesse globale de formation de CH₂O, essentiellement liée à la vitesse de la réaction CH₃ + O = CH₂O + H, est sensiblement identique pour les deux modèles (Figure III-67 et Annexe IV; figure A-IV-3), la différence doit être attribuée aux réactions de consommation du formaldéhyde. La figure III-88 compare l'évolution, en fonction de la température, des constantes de vitesse de chacune des réactions principales de consommation de CH₂O, impliquées dans les deux modèles LCSR2 et HENN. Les constantes

Etude cinétique de la consommation de CH_2O

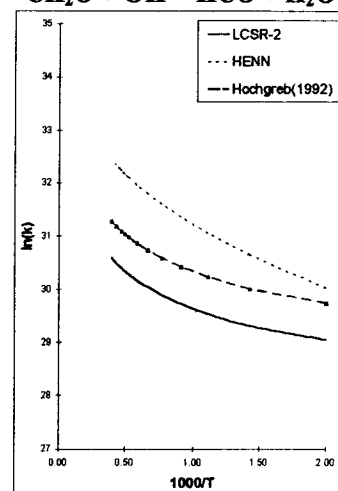
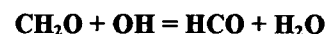


(a)

(la constante proposée par Hochgreb et Dryer est identique à celle utilisée par le modèle LCSR2)



(b)



(c)

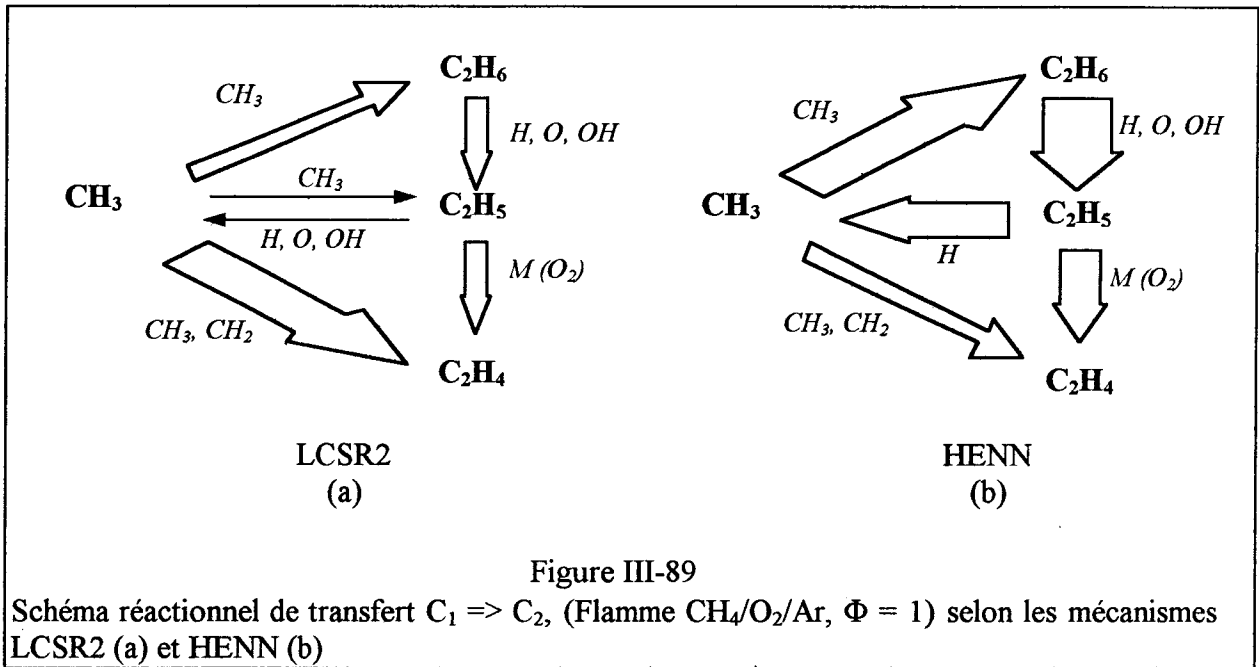
(la constante proposée par Frenklach et col. est identique à celle recommandée par Hochgreb et Dryer)

Figure III-88

recommandées récemment par Frenklach et col. (1994) et celles proposées par Hochgreb et Dryer (1992) sont également représentées. Dans ce dernier cas, les constantes sont issues d'une étude spécifique de l'oxydation du formaldéhyde dans une gamme étendue de conditions opératoires ($773\text{ K} < T < 2500\text{ K}$; $0,3\text{ atm} < P < 1,5\text{ atm}$; expériences en tube à écoulement, tube à choc, réacteur statique et en flamme pauvre). Une étude par modélisation, à partir du mécanisme LCSR2 et en utilisant la constante de vitesse de la réaction $CH_2O + OH = HCO + H_2O$ proposée par Hochgreb et Dryer ($k = 3,49 \cdot 10^9 \cdot T^{1,18} \cdot \exp(447/RT)$, Unités: moles, cm^3 , s, cal), ont montré une différence entre l'expérience et la simulation pour CH_2O de l'ordre de 2,4 dans la flamme stoechiométrique $CH_4/O_2/Ar$. Ainsi, la fraction molaire simulée du formaldéhyde se rapproche sensiblement de la fraction molaire expérimentale obtenue. Il reste néanmoins difficile de conclure sur la validité du choix de cette constante de vitesse étant donnée l'incertitude importante liée à la méthode de calibrage de CH_2O (facteur 2). C'est pourquoi une étude préalable du radical formyle peut s'avérer très instructive, notamment en utilisant la méthode d'ionisation multiphotonique (REMPI) que nous proposons au chapitre IV et qui doit nous permettre d'avoir accès à l'analyse expérimentale de cette espèce dans les flammes.

b) Le sous système en C_2 :

La figure III-89 reprend les schémas réactionnels de transfert de la voie d'oxydation en C_1 vers la voie d'oxydation en C_2 ($\text{C}_1 \Rightarrow \text{C}_2$) selon les mécanismes LCSR2 et HENN dans le cas de la flamme stoechiométrique.



Ce transfert implique les espèces CH_3 , CH_2 , C_2H_6 , C_2H_5 et C_2H_4 . Il comprend essentiellement les réactions de recombinaison des radicaux méthyle et méthylène qui forment:

- l'éthane: $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ (a)
- et l'éthylène: $\text{CH}_3 + \text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ (b)
- $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ (c)

Dans le cas du mécanisme LCSR2, les contributions relatives des réactions (a), (b) et (c) sont respectivement égales à:

- (a) 22 %, (b) 52 % et (c) 26 % pour la flamme stoechiométrique,
- (a) 17 %, (b) 51 % et (c) 32 % pour la flamme riche.

Dans ce cas, le schéma réactionnel de transfert $\text{C}_1 \Rightarrow \text{C}_2$ favorise la formation de C_2H_4 .

Pour le mécanisme HENN (Annexe IV), les contributions relatives sont respectivement égales à:

- (a) 80 %, (b) 5 % et (c) 15 % pour la flamme stoechiométrique,
- (a) 63 %, (b) 9 % et (c) 28 % pour la flamme riche.

Les observations suivantes nous font penser que, dans nos conditions expérimentales, le schéma réactionnel de transfert $C_1 \Rightarrow C_2$ du modèle LCSR2 reproduit plus fidèlement la chimie des flammes CH₄/O₂/Ar:

(1) Hennessy et col. (1986) ont trouvé que, dans leurs conditions expérimentales, le passage de la voie d'oxydation en C₁ vers la voie d'oxydation en C₂ privilégie la formation de C₂H₄.

(2) Les paramètres cinétiques des constantes de vitesse utilisées pour les réactions (a), (b) et (c) sont les mêmes dans les deux mécanismes. Il est donc probable que la différence entre les schémas $C_1 \Rightarrow C_2$ s'explique en grande partie par la différence entre les paramètres cinétiques des réactions le long de la voie d'oxydation en C₂.

Le mécanisme HENN favorise la réaction de C₂H₅ avec H: $C_2H_5 + H = CH_3 + CH_3$ qui conduit de nouveau à la voie d'oxydation en C₁. Dans le cas de LCSR2, cette réaction conduit à la formation ou à la consommation de C₂H₅ suivant la position, c'est-à-dire suivant la température locale dans la flamme. Malheureusement, le radical éthyle n'a pu être analysé expérimentalement dans les flammes CH₄/O₂/Ar. Il faut cependant noter que la constante de vitesse utilisée par Hennessy et col. (1986) pour la réaction de recombinaison de C₂H₅ avec H, est trois fois supérieure à celle recommandée par Warnatz (1986) qui a été utilisée dans LCSR2. Il est très probable que cette réaction exerce une influence très importante sur le schéma réactionnel de transfert $C_1 \Rightarrow C_2$.

D'autre part, l'étude des chemins réactionnels impliquant C₂H₄ montre que, avec LCSR2, l'éthylène est produit principalement à partir du sous système en C₁, quelle que soit la richesse de la flamme. Dans le cas de HENN, l'importance relative des voies d'oxydation dépend fortement de la richesse; dans la flamme stoechiométrique, l'éthylène est produit en majorité selon la voie d'oxydation en C₂ alors que dans la flamme riche, les sous système en C₁ et C₂ contribuent de façon identique à la formation de C₂H₄. Comme CH₃ est la seule des trois espèces principales à l'origine de la formation de C₂H₄ qui a pu être analysée expérimentalement, et que sa chimie est peu affectée par le transfert $C_1 \Rightarrow C_2$, il est difficile de conclure sur la validité des schémas réactionnels de formation de l'éthylène. Cependant, une valeur trop basse de l'énergie d'activation de la constante de vitesse utilisée dans le mécanisme HENN pour la réaction de décomposition thermique du radical éthyle $C_2H_5 + M = C_2H_4 + H + M$, pourrait expliquer le décalage observé entre les profils modélisé et expérimental de C₂H₄ dans le cas de la flamme stoechiométrique (Figure III-54). Dans la flamme riche, l'importance

relative de la réaction de décomposition de C₂H₅ diminue au profit des réactions de recombinaison des radicaux méthyle et méthylène (b) et (c), et dans ce cas, le décalage disparaît ce qui semble confirmer l'hypothèse formulée précédemment. Là encore, la réaction C₂H₅ + M = C₂H₄ + H + M exerce très probablement une influence prépondérante sur le schéma réactionnel de transfert C₁ => C₂.

c) Le sous système en C₃:

L'étude du sous système en C₃ porte uniquement sur le mécanisme LCSR2 puisqu'il n'existe pas dans le mécanisme HENN. Aucune espèce appartenant à ce sous système n'a été détectée dans les flammes CH₄/O₂/Ar car elles sont présentes en trop faible quantité pour être étudiées par FM/SM. Une étude expérimentale par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse/FM/SM, actuellement en cours d'adaptation au laboratoire, devrait néanmoins nous permettre d'accéder à l'évolution de ces espèces et d'infirmier ou de confirmer la validité du schéma réactionnel de la voie d'oxydation en C₃ tel que le décrit le mécanisme LCSR2.

La voie d'oxydation en C₃ débute avec la réaction de recombinaison C₂H₃ + CH₃ = C₃H₆. Elle aboutit finalement à la formation de l'éthylène selon deux chemins réactionnels principaux:

Le chemin réactionnel privilégié implique le radical n-propyle (C₃H₆ + H = n-C₃H₇) qui produit ensuite l'éthylène et le radical méthyle par décomposition (n-C₃H₇ = C₂H₄ + CH₃).

Une autre voie possible est la formation du radical allyle par attaques radicalaires de H et OH (C₃H₆ + H = H₂ + CH₂-CH=CH₂ et C₃H₆ + OH = H₂O + CH₂-CH=CH₂) qui réagit ensuite principalement avec l'oxygène atomique pour former également C₂H₄ (CH₂-CH=CH₂ + O = C₂H₄ + CO + H).

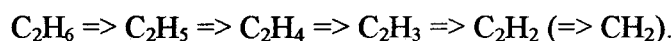
Le modèle LCSR2 prévoit donc une faible participation de C₃H₈ à la chimie de la voie d'oxydation en C₃; la fraction molaire maximale simulée de C₃H₈ est 5 fois inférieure à celle de C₃H₆ pour les flammes stoechiométrique et riche.

2) Flamme C₂H₆/O₂/Ar:

Globalement, nous retrouvons les mêmes espèces principales dans les flammes C₂H₆/O₂/Ar et CH₄/O₂/Ar mais leur importance relative dépend bien sûr du combustible.

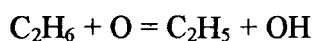
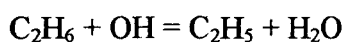
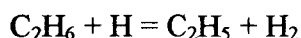
a) Le sous système en C₂:

La voie d'oxydation en C₂ est constituée essentiellement par la séquence:

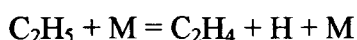


Les réactions prédominantes sont les mêmes dans les deux modèles. Elles concernent:

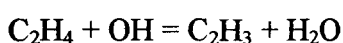
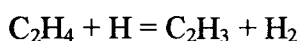
(1) l'attaque radicalaire de C₂H₆ par H, O et OH:



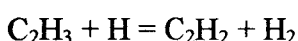
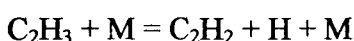
(2) la décomposition thermique du radical éthyle:



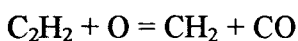
(3) les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur C₂H₄:



(4) la décomposition du radical vinyle et la réaction de C₂H₃ avec H:



(5) la réaction de C₂H₂ avec l'oxygène atomique:



Des décalages importants sont observés entre les profils expérimentaux et modélisés à partir du mécanisme HENN, dans le cas des espèces intermédiaires appartenant au sous système C₂ et en particulier C₂H₅. Au contraire, le profil de fraction molaire expérimental de cette espèce est très bien reproduit par le modèle LCSR2. Comme les paramètres cinétiques des constantes de vitesse utilisées pour les attaques radicalaires de C₂H₆ sont les mêmes dans les deux mécanismes, il faut ici encore, mettre en cause, au moins partiellement, les réactions C₂H₅ + H = CH₃ + CH₃ et C₂H₅ + M = C₂H₄ + H + M qui sont les réactions principales de consommation de C₂H₅ du mécanisme HENN.

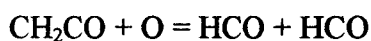
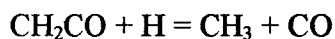
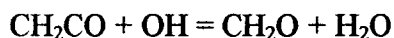
b) Le sous système en C₁:

Pour les deux mécanismes et, à richesse égale à 1, le passage C₂ => C₁ flamme C₂H₆/O₂/Ar est plus facile que le passage C₁ => C₂ flamme CH₄/O₂/Ar.

Dans le cas du modèle HENN (Figure III-87), le schéma réactionnel de transfert C₂ => C₁ fait intervenir principalement les espèces C₂H₅ et CH₃.

Le sous système en C₁ dépend essentiellement de la réaction C₂H₅ + H = CH₃ + CH₃ qui est l'étape la plus importante de consommation du radical éthyle, et la réaction principale de formation de CH₃. Ceci conduit, par modélisation, à une fraction molaire maximale pour le radical méthyle supérieure à celle de l'éthylène, ce qui n'est pas vérifié expérimentalement. La constante de vitesse utilisée par Hennessy et col. pour cette réaction est trois fois supérieure à celle recommandée par Warnatz (1986) et utilisée dans LCSR2.

Une autre voie possible de passage C₂ => C₁ fait intervenir le radical vinyle et l'espèce CH₂CO selon la séquence:



Cette séquence est surtout importante pour expliquer la chimie de C₂H₃ car elle contribue pour moitié à sa consommation. Cependant, elle participe peu à la formation des espèces CH₃, CH₂O et HCO.

Dans le modèle LCSR2 (Figure III-83), les contributions de HCO et surtout CH₂O à la voie de passage C₂ => C₁ ne sont pas négligeables; ainsi, par exemple, la voie d'oxydation en C₂ participe pour 30 % environ à la formation du formaldéhyde.

Comme dans le cas de HENN, la réaction C₂H₅ + H = CH₃ + CH₃ représente à la fois la voie principale entre les sous systèmes en C₁ et C₂ et la réaction principale de formation de CH₃. D'autre part, les réactions du radical éthyle avec O et OH, C₂H₅ + O = CH₂O + CH₃ et C₂H₅ + OH = CH₃ + CH₂O + H, conduisent aussi vers la voie d'oxydation en C₁. Ces réactions sont importantes pour expliquer la chimie de CH₂O. Contrairement au mécanisme HENN, le modèle LCSR2 prévoit néanmoins que la consommation de C₂H₅ privilégie légèrement la voie d'oxydation en C₂.

Une autre voie importante entre les sous systèmes en C₁ et C₂ est la réaction:

C₂H₃ + O₂ = CH₂O + HCO, qui participe de manière significative à la chimie de HCO et surtout CH₂O. Contrairement au mécanisme HENN, la consommation du radical vinyle continue de privilégier la voie d'oxydation en C₂.

La comparaison expérience-simulation pour les espèces C₂H₃, C₂H₄ et CH₃ étant meilleure dans le cas de LCSR2 que dans celui de HENN, nous pensons que, dans nos conditions expérimentales, le schéma réactionnel de transfert C₂ => C₁ de LCSR2 reproduit plus fidèlement la chimie de la flamme C₂H₆/O₂/Ar.

c) Le sous système en C₃ (mécanisme LCSR2):

Le schéma réactionnel proposé pour décrire la flamme C₂H₆/O₂/Ar est plus complexe que celui obtenu dans le cas de la flamme CH₄/O₂/Ar.

Si la réaction C₂H₃ + CH₃ = C₃H₆ reste le chemin principal entre les sous systèmes C₂ et C₃, il n'est plus possible d'ignorer la participation de C₃H₈. Contrairement à la flamme CH₄/O₂/Ar, le modèle prévoit C₃H₈ en quantité supérieure à C₃H₆, ce qui est vérifié expérimentalement. Le propane est formé par recombinaison des radicaux éthyle et méthyle: CH₃ + C₂H₅ = C₃H₈. Le propane conduit ensuite à la formation des radicaux isopropyle et surtout n-propyle. Les radicaux n-propyle produisent principalement l'éthylène et le radical méthyle par décomposition n-C₃H₇ = C₂H₄ + CH₃. Les radicaux isopropyle réagissent de la même façon mais il se produit en plus la réaction de décomposition i-C₃H₇ = C₃H₆ + H.

La comparaison expérience / modélisation est satisfaisante dans le cas de C₃H₆. Les paramètres cinétiques des réactions impliquant C₃H₈, notamment sa décomposition thermique, doivent être affinés afin d'éliminer le décalage observé entre l'expérience et la modélisation.

VI) CONCLUSION

● Nous avons entrepris l'étude par FM / SM de flammes laminaires de prémélange CH₄/O₂/Ar ($\Phi = 0,7; 1; 1,2$) et C₂H₆/O₂/Ar ($\Phi = 1$) stabilisées à 40 Torr.

Comme il s'agit des premières études entreprises au laboratoire en utilisant cette technique, nous avons pris soin de valider la méthode expérimentale adoptée en comparant nos résultats avec d'autres résultats issus de la littérature.

● Deux mécanismes mis au point pour reproduire la combustion des flammes étudiées et disponibles dans la littérature ont été testés (mécanismes HENN et LCSR1). Il a été nécessaire de modifier l'un d'entre eux (LCSR1) afin, notamment, de tenir compte de nos conditions de pression. D'autres réactions qui ne dépendent pas de la pression, ont également été modifiées sur la base de nos résultats expérimentaux et à partir d'une étude bibliographique en tenant compte des constantes de vitesse recommandées (mécanisme LCSR2). L'ensemble des modifications concerne le système C₁/C₂/C₃. Aucune étude particulière n'a été faite sur les systèmes CO/CO₂ et H₂/O₂, à l'exception de la réaction de recombinaison $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ qui dépend de la pression.

La comparaison entre les profils de fraction molaire expérimentaux et simulés est satisfaisante dans le cas du mécanisme LCSR2. Des désaccords sont néanmoins constatés pour le formaldéhyde dans le cas des flammes CH₄/O₂/Ar; ils peuvent être attribués à la réaction de consommation de CH₂O avec le radical hydroxyle: $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ dont la constante de vitesse semble sous estimée.

La comparaison expérience - modélisation est moins satisfaisante dans le cas du mécanisme HENN qui est beaucoup moins détaillé. Les désaccords concernent la position des hydrocarbures intermédiaires en C₁ et C₂ et leur proportions relatives; ils sont probablement dus aux paramètres cinétiques utilisés pour les réactions mettant en jeu le radical éthyle.

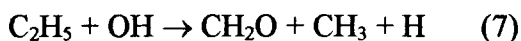
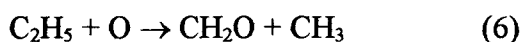
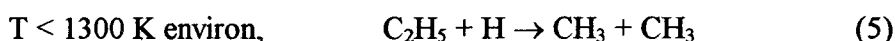
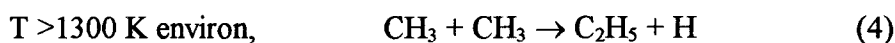
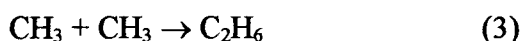
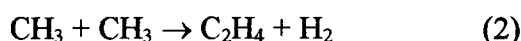
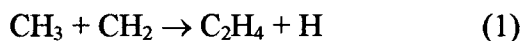
● L'analyse des chemins réactionnels a permis de dégager les réactions principales qui interviennent le long des voies d'oxydation en C₁, C₂ et C₃ dans nos conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont en accord avec l'étude bibliographique portant sur l'oxydation des hydrocarbures comportant jusqu'à trois atomes de carbone.

Au cours de cette étude, des incertitudes concernant les schémas réactionnels de transfert

$C_1 \Rightarrow C_2$ et $C_2 \Rightarrow C_1$ sont apparues.

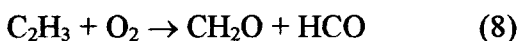
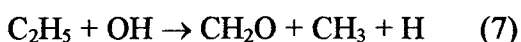
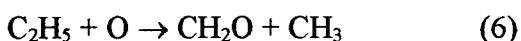
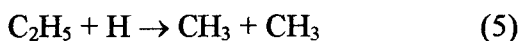
Qualitativement, nous avons trouvé que le passage de la voie d'oxydation en C_1 vers la voie d'oxydation en C_2 pour la flamme CH₄/O₂/Ar stoechiométrique est plus difficile que le passage inverse pour la flamme C₂H₆/O₂/Ar stoechiométrique.

Pour les flammes CH₄/O₂/Ar ($\Phi = 1$ et 1,2; $P = 40$ Torr), le schéma réactionnel de transfert $C_1 \Rightarrow C_2$ suivant a été mis en évidence:



Dans ce cas, c'est la réaction (1) qui est la plus influente suivies des réactions (2) et (3) qui sont d'importance égale.

Pour la flamme C₂H₆/O₂/Ar ($\Phi = 1$; $P = 40$ Torr), le schéma réactionnel de transfert $C_2 \Rightarrow C_1$ suivant a été mis en évidence:



Dans ce cas, c'est la réaction (5) qui est la plus importante suivie de la réaction (8).

Ce schéma fait intervenir deux espèces radicalaires de même masse, HCO et C₂H₅ (29 uma), que nous n'avons pas su étudier séparément par spectrométrie de masse associée à une ionisation par impact électronique. Dans ces conditions, la totalité du signal obtenu à 29 uma a été attribuée au radical éthyle, hypothèse confortée par la modélisation (facteur 8 en faveur de C₂H₅). Cependant, il serait important de faire la distinction entre C₂H₅ et HCO. Dans le chapitre suivant, nous développons une méthode expérimentale d'analyse par spectrométrie de masse associée à la photoionisation laser, qui devrait nous permettre, à l'avenir, de faire l'analyse séparée de HCO et C₂H₅.

D'autre part, la pression et le facteur de dilution (cf température locale de la flamme) jouent un rôle significatif sur les différents schémas réactionnels de transfert C₁ <=> C₂. Leur influence pourrait également faire l'objet d'une étude approfondie.

Le schéma réactionnel de transfert C₂ => C₃ suivant a été mis en évidence à partir du mécanisme LCSR2:



Dans ce cas, c'est la réaction (10) qui est la plus importante suivie de la réaction (9). Le retour vers la voie d'oxydation en C₂ se fait principalement selon les réaction (11) et (13).

L'étude de la flamme C₃H₈/O₂/Ar ($\Phi = 1$) devrait permettre d'établir le schéma réactionnel de transfert C₃ => C₂.

CHAPITRE IV
APPLICATION DE L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE
A L'ETUDE DE O₂ ET CH₃

Dans ce chapitre, nous décrivons la méthode de photoionisation résonante que nous avons mise en oeuvre pour l'étude des espèces O₂ et CH₃. L'intérêt de cette technique est qu'elle permet de résoudre les problèmes d'interférences en masse évoqués au chapitre précédent.

I) PRINCIPES ET APPLICATIONS

Avec une intensité de rayonnement laser suffisante, une molécule est susceptible d'absorber simultanément plusieurs photons. Lorsque l'énergie totale des photons absorbés est supérieure au potentiel d'ionisation de la molécule, l'espèce s'ionise.

La détection des ions produits permet d'accéder à des informations concernant la spectroscopie moléculaire. Elle permet également la mesure de la concentration de l'espèce ionisée dans un système en réaction (flammes, réacteurs à écoulement...). A ce titre, la photoionisation apporte notamment un complément intéressant à la Fluorescence Induite par Laser dans le cas des espèces qui ne fluorescent pas.

Historiquement, Johnson et col. (1975) ont obtenu les premiers résultats par photoionisation appliquée à NO. Petty et col. (1975) ont étudié I₂ à la même époque et avec la même technique.

A) PRINCIPES

1) Généralités

Il est possible de distinguer différents processus de photoionisation suivant que l'excitation de la molécule est divisée ou non en étapes d'absorption:

- On parle de processus non résonant (MultiPhoton Ionization) lorsque l'ionisation est produite par l'absorption simultanée de la totalité des photons nécessaires pour apporter une énergie d'excitation suffisante (c'est-à-dire supérieure au potentiel d'ionisation de la molécule). Dans ce cas, le rendement d'ionisation décroît avec le nombre de photons absorbés.

- Le processus résonant (Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization) est obtenu lorsque le chemin vers l'ionisation fait appel à un ou plusieurs états stables de la molécule. Dans ce cas, le rendement d'ionisation est supérieur à celui obtenu pour un processus non résonnant. On parle

de mécanisme (a+b) REMPI lorsque l'absorption simultanée de a photons vient peupler un état excité, et que l'absorption simultanée de b photons supplémentaires entraîne l'ionisation de la molécule. La figure IV-1 montre différents exemples de mécanismes REMPI.

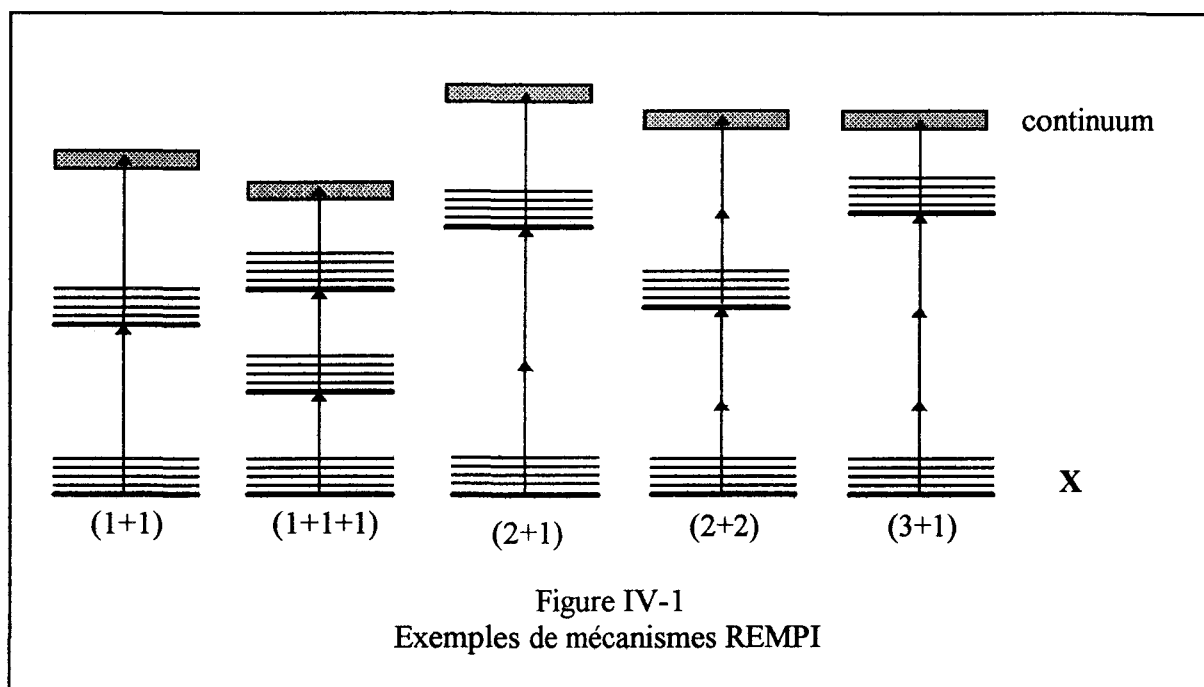


Figure IV-1
Exemples de mécanismes REMPI

L'étape d'excitation intermédiaire fait appel à un état Rydberg de la molécule: le nombre quantique principal n de l'électron excité est alors supérieur au nombre quantique principal maximal de la molécule à l'état fondamental. Par conséquent, l'état Rydberg se caractérise par un niveau d'énergie relativement élevé qui se rapproche du continuum d'ionisation de la molécule au fur et à mesure que n augmente. Lorsque différentes transitions ne se différencient que par le nombre quantique principal de l'électron excité, alors ces transitions appartiennent à la même série de Rydberg.

2) Traitement cinétique du mécanisme REMPI

Plusieurs processus sont susceptibles de venir concurrencer le mécanisme REMPI et de réduire ainsi le rendement d'ionisation. D'une manière générale, l'état Rydberg intermédiaire peut se dépeupler par:

- fluorescence vers un état d'énergie inférieure,
- relaxation non radiative (collisions),
- prédissociation en espèces de masse inférieure.

Il est généralement admis que le rendement d'ionisation obtenu dans le cas d'un mécanisme (a+b) REMPI est une fonction en I^a ou I^{a+b} de l'intensité laser incidente I (Gandhi et col., 1986, Hudgens, 1988). Nous verrons que ces cas se présentent uniquement dans certaines conditions (cas limites). En réalité, la cinétique de formation des ions peut être très complexe: elle est régie par un système d'équations différentielles couplées prenant en compte les différents processus d'interactions qui interviennent au cours du mécanisme REMPI, la nature du mécanisme REMPI et les conditions expérimentales d'excitation (formes temporelle et spatiale de l'impulsion laser notamment). Plusieurs auteurs ont proposé des solutions approchées du système d'équations différentielles (Lin et col., 1984; Zakheim et col., 1980). Dans ce qui suit, nous proposons un exemple de résolution dans le cas d'un mécanisme (2+1) REMPI. Pour cela, nous nous sommes inspirés des travaux de Lin et col. (1984) qui ont traité le cas d'un mécanisme (1+1) REMPI. Nous avons considéré que l'impulsion laser est du type créneau et nous avons négligé les processus de désexcitation collisionnelle de l'état Rydberg intermédiaire résonant. Lorsque l'excitation est réalisée au sein d'un faisceau moléculaire, cette dernière hypothèse est tout à fait réaliste. Par contre, nous avons considéré le cas d'une molécule dont l'état intermédiaire résonant peut se dépeupler par prédissociation de la molécule excitée. Nous verrons que cette possibilité est susceptible de se présenter au cours de l'excitation REMPI de l'oxygène moléculaire par exemple. Dans ces conditions, la figure IV-2 montre le schéma à quatre niveaux impliqué dans le mécanisme (2+1) REMPI.

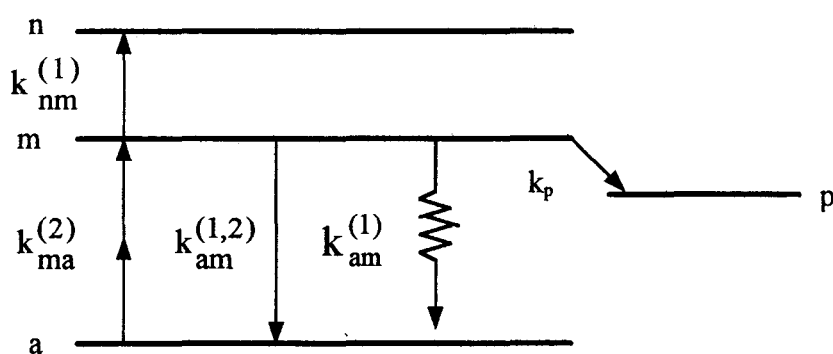


Figure IV-2

schéma à quatre niveaux avec:

a = niveau électronique fondamental; m = niveau intermédiaire résonant

n = continuum; p = niveau d'énergie des molécules prédissociées

$k_{ma}^{(2)}$ = taux d'absorption à deux photons $m \leftarrow \leftarrow a$ (s^{-1});

$k_{nm}^{(1)}$ = taux d'absorption à un photon $n \leftarrow m$ (s^{-1});

$k_{am}^{(1,2)}$ = taux de désexcitation par émission stimulée (s^{-1});

$k_{am}^{(1)}$ = taux de désexcitation par émission spontanée (s^{-1});

et k_p = taux de désexcitation par prédissociation (s^{-1})

Au cours de l'impulsion laser, l'évolution temporelle des densités de population pour l'état fondamental (ρ_a) et pour l'état intermédiaire (ρ_m) ainsi que celles de la densité d'ions formés (ρ_n) et de molécules prédissociées (ρ_p), sont données par:

$$\frac{d\rho_a(t)}{dt} = -k_{ma}^{(2)} \cdot \rho_a(t) + (k_{am}^{(1,2)} + k_{am}^{(1)}) \rho_m(t) \quad \text{relation (1)}$$

$$\frac{d\rho_m(t)}{dt} = k_{ma}^{(2)} \cdot \rho_a(t) - (k_{am}^{(1,2)} + k_{am}^{(1)} + k_{nm}^{(1)} + k_p) \cdot \rho_m(t) \quad \text{relation (2)}$$

$$\frac{d\rho_n(t)}{dt} = k_{nm}^{(1)} \cdot \rho_m(t) \quad \text{relation (3)}$$

$$\frac{d\rho_p(t)}{dt} = k_p \cdot \rho_m(t) \quad \text{relation (4)}$$

Soit N_0 la densité de population sur l'état fondamental avant l'impulsion laser ($t = 0$).

En posant $k_{am}^{(1,2)} + k_{am}^{(1)} = k_{am}$ et en considérant d'une part, la conservation de la matière: $\rho_a(t) + \rho_m(t) + \rho_n(t) + \rho_p(t) = N_0$ et d'autre part, les conditions initiales suivantes: $\rho_a(t = 0) = N_0$ et $\rho_m(t = 0) = \rho_n(t = 0) = \rho_p(t = 0) = 0$, on montre alors que la relation (2) admet comme solution générale:

$$\rho_m(t) = \frac{k_{ma}^{(2)} \cdot N_0}{\alpha_1 - \alpha_2} (e^{\alpha_1 t} - e^{\alpha_2 t}) \quad \text{relation (5)}$$

avec:

$$\alpha_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ - (k_{am} + k_p + k_{nm}^{(1)} + k_{ma}^{(2)}) \pm \left[(k_{am} + k_p + k_{nm}^{(1)} + k_{ma}^{(2)})^2 - 4k_{ma}^{(2)}(k_{nm}^{(1)} + k_p) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

relation (6)

Dans le cas d'un pulse créneau de durée τ_p , le rendement d'ionisation $R_n(\tau_p)$ est obtenu selon la relation:

$$R_n(\tau_p) = \frac{1}{N_0} \int_0^{\tau_p} d\rho_n(t)$$

La combinaison des relations (3) et (5) donne alors facilement:

$$R_n(\tau_p) = \frac{k_{nm}^{(1)} \cdot k_{ma}^{(2)}}{\alpha_1 - \alpha_2} \left(\frac{e^{\alpha_1 \tau_p} - 1}{\alpha_1} - \frac{e^{\alpha_2 \tau_p} - 1}{\alpha_2} \right) \quad \text{relation (7)}$$

Or par définition, le nombre de transitions (absorption, émission) impliquant un processus à n photons par unité de temps, est égal à:

$$k^{(n)} = \frac{\sigma^{(n)} \cdot I^n}{(\hbar\omega_r)^n}$$

avec:

I = intensité du laser (photons.cm⁻².s⁻¹),

$\sigma^{(n)}$ = section efficace de transition pour un processus à n photons (cm²ⁿ.sⁿ⁻¹),

ω_r = pulsation laser.

Il devient donc possible d'exprimer le rendement d'ionisation à partir de l'intensité laser incidente. Nous avons cherché à simplifier l'expression du rendement d'ionisation en formulant certaines hypothèses: La résolution mathématique de la relation (7) montre alors que:

-1- Si l'intensité laser est faible, telle que les processus d'émissions stimulée et spontanée sont négligeables et telle que les autres processus radiatifs ainsi que la prédissociation sont longs comparés à la durée du pulse laser, alors le signal REMPI est une fonction en I^3 de l'intensité laser. Dans ce cas, aucun niveau électronique n'est saturé (cas a).

-2- Si l'intensité laser est telle que l'émission stimulée n'est plus négligeable mais que l'émission spontanée peut être ignorée, et si $(\alpha_1 - \alpha_2)t \gg 1$, alors:

- dans le cas où l'étape d'ionisation à partir de l'état intermédiaire résonant est rapide comparée aux processus de prédissociation et d'absorption à deux photons, le signal REMPI est une fonction en I^2 de l'intensité laser (cas b).

- dans le cas où le processus d'absorption à deux photons est rapide comparé au processus de prédissociation et à l'étape d'ionisation, le signal REMPI est une fonction linéaire de l'intensité laser. Dans ce cas, l'état Rydberg est saturé (cas c).

Les cas a, b et c sont donc des solutions particulières qui ne suffisent pas à décrire toutes les possibilités d'évolution du signal REMPI en fonction de l'intensité laser. Par la suite, nous verrons un exemple d'excitation REMPI qui ne correspond à aucun de ces trois cas.

B) DOMAINES D'APPLICATION

La photoionisation peut être avantageusement employée lorsqu'on souhaite acquérir des connaissances sur les propriétés spectroscopiques d'une molécule. Nous verrons que cette technique est également utile pour l'analyse de systèmes en réaction.

1) Applications à la spectroscopie

Une propriété importante de la photoionisation est que l'étape d'absorption finale (c'est-à-dire l'ionisation) perturbe faiblement le spectre de l'état résonant (Hudgens, 1988). Cette technique peut donc être utilisée pour acquérir des données spectroscopiques sur les états excités d'une molécule, notamment sur les états non accessibles par absorption d'un seul photon. En effet, plus la symétrie de la molécule augmente, et plus le nombre d'états non accessibles par la spectroscopie à un photon est important. Par contre certains de ces états peuvent être mis en évidence par des transitions à deux ou trois photons. Prenons pour simplifier une molécule diatomique (cas a ou b de Hund): l'absorption à un photon suit la règle de transition $\Delta\Lambda = 0; \pm 1$. Dans le cas de l'absorption à n photons, la règle devient: $\Delta\Lambda = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \dots; \pm n$ ce qui permet donc d'accéder à un nombre supérieur d'états électroniques. De même, le spectre rotationnel est plus complet par absorption multiphotonique: seules sont accessibles les branches P, Q et R par absorption à un photon, selon la règle $\Delta N = 0; \pm 1$. Pour l'absorption à deux photons, la règle devient $\Delta N = 0; \pm 1; \pm 2$ et $\Delta N = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3$ pour un processus à trois photons. Par contre, les mêmes règles de transition vibroniques gouvernent l'absorption à un ou plusieurs photons (Herzberg, 1966).

2) Applications à l'étude de systèmes en réaction

La photoionisation peut être appliquée aussi bien à l'étude des espèces stables qu'à celle des espèces réactives. Cette propriété lui confère une utilité pour les études de Cinétique Élémentaire et de systèmes en combustion. Ainsi, le tableau IV-1 regroupe différentes espèces qui sont fréquemment rencontrées lors de la combustion d'hydrocarbures légers, et qui ont été étudiées par photoionisation. Dans ce cas, la technique expérimentale de photoionisation laser doit satisfaire, de façon plus importante que dans le cas d'études à caractère spectroscopique,

espèces	mécanismes d'excitation	λ (nm)	références
H	2+1(♥,♣) 2+1(♥,♣) 3+1(♥,♣)	224 et 266 243 364,7	Goldsmith (1982) Goldsmith (1984) Tjossem et col.(1983)
O	2+1(♥,♣)	226	Goldsmith (1984)
CH	2+1(♥,♣)	311,9	Tjossem et col. (1988)
HCO	2+1(♣,♣) 2+1(♥,♣)	368< λ <425 397,4	Tjossem et col. (1986) Bernstein et col. (1988)
C ₂ H ₅	2+1(♣,★) 2+2(♦,★)	410 400< λ <460	Sappey et col.(1987) Bartels et col.(1990)
C ₃ H ₅	?(♦,★)	498,5	Heinemann et col.(1988)
CH ₃	3+1(♠,❖) 2+1(♦,♣) 2+1(♠,❖) 1+1(❖)	450,8 286,3 333,7 215	DiGiuseppe et col. (1982) Meier et col. (1987) Hudgens et col. (1983) Danon et col. (1982)
CH ₂ OH	2+1(♦,❖)	486,7	Dulcey et col. (1986)
CH ₃ O	?(♦,★)	320,6	Long et col. (1986)
CH ₃ CO	2+1(♦,★)	407	Bartels et col. (1990)
CO	3+3(♥,♣)	454,3	Tjossem et col. (1984)
O ₂	2+1(♥,♣)	284< λ <288	Tjossem et col. (1988)

Tableau IV-1

Exemples d'espèces fréquemment rencontrées lors de la combustion d'hydrocarbures légers et qui ont été détectées par photoionisation. Les symboles ♥, ♦, ♣, et ♠ signifient que l'espèce est produite respectivement dans une flamme, un réacteur à écoulement, une cellule de photolyse et un four. Les symboles ♣, ★, et ❖ signifient que la détection est réalisée respectivement au moyen d'une sonde optogalvanique, d'un spectromètre à temps de vol et d'un spectromètre à filtre quadripolaire.

aux critères de sélectivité et de sensibilité. La mesure quantitative peut également être souhaitable.

a) Sélectivité de la méthode:

Ce sont essentiellement les performances en sélectivité qui rendent la technique attrayante car elles lui permettent, par exemple, de discriminer des isomères ou des espèces de même masse: Ainsi, Tembreul et col. (1985) ont étudié séparément quatre isomères du dichlorotoluène à quatre longueurs d'onde différentes. De la même façon, Boesl et col. (1993a), ont montré que CO peut être étudié indépendamment de N₂ à 434,3 nm.

b) Sensibilité de la méthode:

Les paramètres de sensibilité dépendent de l'espèce étudiée, du mécanisme REMPI et de la technique de détection. A titre d'exemple, Danon et col. (1982) estiment que la limite de détection pour les radicaux méthyle par (1+1) REMPI est de l'ordre de $3 \cdot 10^7$ radicaux.cm⁻³ dans leurs conditions opératoires (ionisation après prélèvement). Selon Boesl et col. (1993a), le rendement d'ionisation est typiquement de 10^{-2} pour un mécanisme (1+1) REMPI et de 10^{-5} pour un mécanisme (2+1) REMPI.

c) La mesure quantitative:

La mesure quantitative par REMPI a fait l'objet de peu d'études et reste aujourd'hui encore, une limite de cette méthode. La complexité des processus qui interviennent au cours de l'excitation, et la difficulté de prendre en compte les variations des paramètres expérimentaux, essentiellement liées à l'excitation laser, en sont les principales causes.

Deux approches différentes ont néanmoins été employées:

Une première approche consiste à résoudre le système d'équations qui dérive du traitement cinétique des processus intervenant au cours de l'excitation. La résolution d'un tel système est réalisée pour des expressions simplifiées de la population des niveaux électroniques impliqués dans le mécanisme, en fonction des conditions expérimentales et de l'espèce détectée.

● Ainsi, Cool (1984) a étudié NO selon un mécanisme (2+1) REMPI. L'expression théorique des densités de population sur les niveaux électroniques en fonction du temps, tient compte de la nature du mécanisme, des processus d'absorption et d'émission, de la prédissociation et du quenching. L'impulsion laser est supposée rectangulaire et d'intensité constante et uniforme.

Pour NO et dans les conditions expérimentales développées par Cool, les équations obtenues se simplifient grandement. Il résulte que les seules informations nécessaires pour déduire la densité de NO à partir du signal REMPI sont:

- la section efficace d'absorption entre l'état fondamental et l'état Rydberg résonant,
- les caractéristiques de l'impulsion laser (longueur d'onde, intensité et durée de l'impulsion, volume focalisé),
- les caractéristiques du système de détection.

Cette méthode est donc limitée aux espèces dont les propriétés sont bien connues (section efficace d'absorption, taux de prédissociation.....). D'autre part, elle nécessite de faire des hypothèses souvent éloignées de la réalité (impulsion laser rectangulaire, intensité laser constante et uniforme).

La seconde approche revient à calibrer la réponse du système d'analyse pour les espèces détectées, en fonction d'une ou plusieurs espèces étalon. Dans ce cas, les étalons sont introduits simultanément au mélange étudié de telle façon que les variations de la transmission du filtre de masse et de la sensibilité du détecteur n'affectent pas la mesure quantitative. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser un spectromètre à temps de vol.

● Ainsi, Boesl et col. (1993a et 1993b), ont étudié la composition de gaz issus d'un pot d'échappement, par photoionisation et spectrométrie de masse à temps de vol (REMPI/TOF/MS). L'influence des variations du régime moteur sur la composition des gaz nécessite une analyse quantitative rapide telle que la mesure soit effectuée en moins de 100 ms. Pratiquement, cela revient à réaliser une mesure quantitative des différentes espèces prélevées à partir d'un seul tir laser. D'autre part, la possibilité de saturation partielle des processus d'excitation et les effets de relaxation à partir de l'état intermédiaire résonant rendent la mesure très sensible aux variations d'intensité laser, qui sont importantes d'un tir à l'autre. Boesl et col. (1993a et 1993b) ont cependant montré qu'il est possible de s'affranchir de ces problèmes, en développant une méthode expérimentale basée sur l'utilisation de deux étalons internes pour le calibrage de chacune des espèces prélevées. Dans ce cas, les étalons doivent posséder un

spectre d'excitation suffisamment large, de façon à couvrir un domaine spectral adapté à l'ionisation des espèces; il ne doit pas y avoir d'interférence en masse entre les étalons et les espèces; les processus (n+m) REMPI doivent être similaires à celui de l'espèce calibrée.

Cette méthode présente l'avantage d'être indépendante des variations de la transmission et de l'efficacité de détection du système d'analyse, mais aussi des variations de l'intensité laser. Ainsi, les résultats issus d'un calibrage par CPG de certaines espèces montrent une dispersion inférieure à 10%, pour des fractions molaires allant de 10 ppm à 4%. De plus, la méthode peut être avantageusement utilisée pour l'étude de systèmes en régime non stationnaire au point de prélèvement, la fréquence des mesures étant seulement limitée par le taux de répétition du laser. Par contre, on ne peut pas accéder à la mesure quantitative des espèces radicalaires qui sont très importantes pour l'analyse de structure de flammes.

- Plus récemment, Bermudez et Pfefferle (1995) ont étudié l'oxydation du benzène en réacteur agité. La détection est produite par ionisation par bombardement électronique et spectrométrie de masse à filtre quadripolaire, ou par photoionisation et spectrométrie de masse à temps de vol. Les concentrations des espèces détectées par photoionisation sont alors déterminées à partir de l'intensité des signaux REMPI obtenus pour ces espèces et pour le benzène d'une part, et à partir de la concentration en benzène obtenue par impact électronique d'autre part. De cette façon, il est possible d'accéder à la mesure quantitative des espèces stables et des espèces radicalaires. Par contre, cette méthode suppose de bien connaître le comportement du spectromètre à temps de vol pour chacune des espèces détectées par photoionisation (en particulier les paramètres d'efficacité de collection ionique et le rendement de conversion ions-électrons secondaires du détecteur). D'autre part, elle nécessite également de connaître l'efficacité d'ionisation des espèces. Celle-ci est déduite de la littérature ou supposée égale à celle du benzène, ce qui est susceptible d'induire des erreurs. Enfin la méthode proposée requiert l'utilisation de deux spectromètres, ce qui rend son application coûteuse.

En conclusion, la méthode proposée par Boesl et col. (1993a et 1993b) semble être celle qui entraîne le moins d'erreurs sur la mesure. Malheureusement, elle ne permet pas d'accéder à toutes les informations nécessaires. En particulier, les espèces radicalaires ne peuvent pas être étudiées. Dans ce cas, la méthode développée par Bermudez et Pfefferle (1995) peut être employée.

II) LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Il existe principalement deux techniques expérimentales suivant que la détection est produite « in situ » ou après prélèvement par un jet effusif ou un faisceau moléculaire.

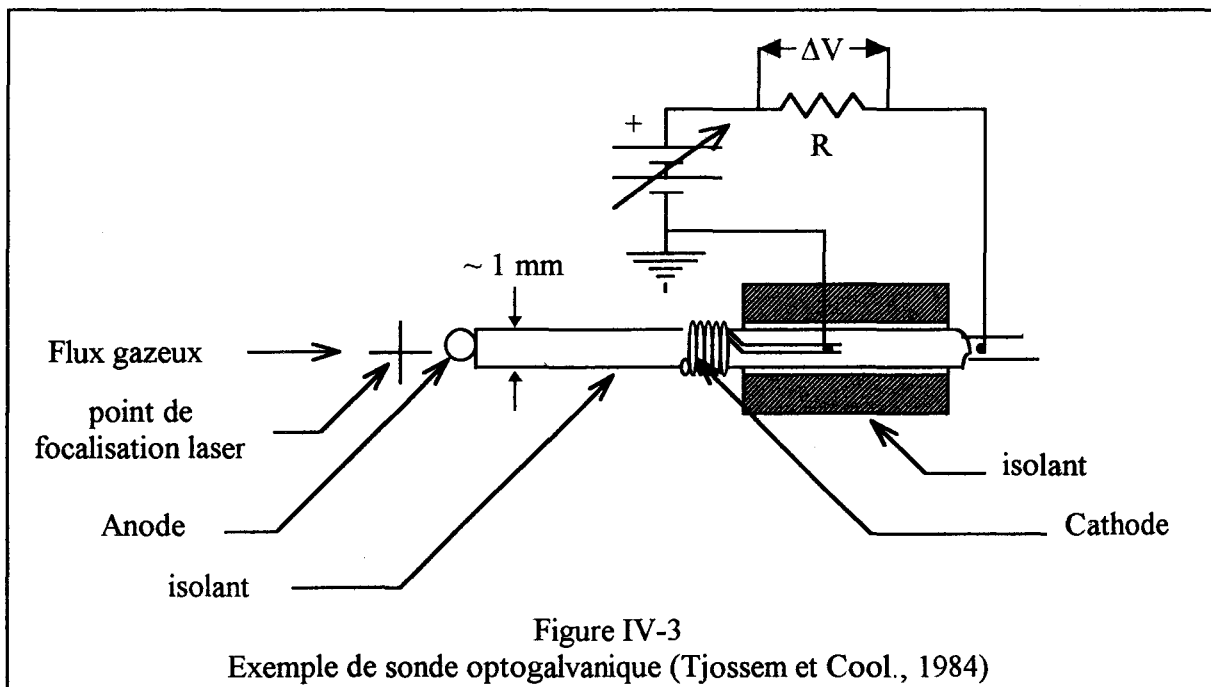
Dans le cas où les molécules sont ionisées directement au sein du volume réactionnel, les électrons formés sont collectés par une sonde optogalvanique.

Lorsque l'étape d'ionisation est précédée d'un prélèvement par jet effusif ou jet moléculaire, la détection est produite par un spectromètre à temps de vol ou par un spectromètre à filtre quadripolaire.

A) DETECTION « IN SITU » PAR SONDE OPTOGALVANIQUE

Un exemple de sonde optogalvanique est donné par la figure IV-3 (Tjossem et Cool, 1984). L'amplitude de la charge produite sur l'anode est proportionnelle (Cool, 1984):

- à la différence de potentiel entre le point de collection des électrons (l'anode) et le volume sondé par le faisceau laser,
- et au nombre d'électrons formés (c'est-à-dire au nombre d'ions présents dans le volume de mesure).



Cette technique expérimentale offre une bonne sensibilité mais elle pose plusieurs problèmes:

-1- Généralement, la sonde est placée à quelques millimètres du point de focalisation laser de façon à minimiser les effets de recombinaison ions-électrons (Cool, 1984). Il convient donc que la section de la sonde perpendiculaire à l'écoulement gazeux soit la plus faible possible afin de réduire les perturbations hydrodynamiques.

D'autre part, Smyth et col. (1990) ont montré que, en conditions de flamme, la différence de potentiel appliquée par la sonde optogalvanique est susceptible de varier selon la position dans la flamme, car la conductivité électrique du milieu n'est pas uniforme sur toute la zone réactionnelle. Cette observation est issue de la comparaison entre le signal de fluorescence à partir de l'état $B^1\Sigma^+$ de CO (absorption à deux photons) et le signal REMPI à partir du même état (mécanisme (2+1)REMPI), dans une flamme de diffusion CH₄/Air. Les auteurs ont ainsi trouvé que le coefficient d'efficacité de collection des électrons varie de façon importante d'un point à l'autre de la flamme.

-2- Comme il n'y a pas de séparation en masse et que, en conditions de flamme par exemple, le nombre d'espèces présentes est important, une même longueur d'onde est susceptible d'ioniser plusieurs espèces suivant un processus résonant ou non résonant. Ainsi Goldsmith (1982) a étudié l'ionisation de H en différents points d'une flamme H₂/Air à pression atmosphérique, au moyen d'une sonde optogalvanique (mécanisme (2+1) REMPI). L'auteur montre que, dans ses conditions expérimentales, NO participe également au signal obtenu dans les gaz brûlés, selon un mécanisme (1+1) REMPI.

-3- Enfin, la mesure qualitative est difficile dans le cas où les processus concurrents au mécanisme REMPI dépendent de la température du milieu sondé. C'est le cas par exemple, du radical CH₃ (Heinze et col., 1994).

Malgré ces différents problèmes, c'est essentiellement cette technique de détection qui est employée dans les flammes.

B) DETECTION APRES PRELEVEMENT

La technique REMPI peut aussi être couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire ou jet effusif et détection par Spectrométrie de Masse. Dans ce cas, il peut s'agir d'un spectromètre de masse à filtre quadripolaire ou d'un spectromètre de masse à temps de vol. Nous décrivons ici les principes et les potentiels de cette dernière technique, le couplage

REMPI / spectromètre de masse à filtre quadripolaire choisi pour notre étude étant détaillé dans le paragraphe IV.

La figure IV-4 montre un dispositif expérimental de spectrométrie de masse à temps de vol et ionisation multiphotonique, appliqué aux études de Cinétique Chimique. Ce dispositif est mis en oeuvre à l'Institut de Chimie-Physique de Göttingen (Heinemann-Fiedler et Hoyer mann, 1988). Les ions produits par le rayonnement laser sont introduits dans le tube du spectromètre de masse; le temps nécessaire pour parcourir la distance L entre la plaque d'entrée du tube et le détecteur est théoriquement:

$$t_i = L \left(\frac{2e \cdot V}{m_i} + v_i^2 \right)^{-\frac{1}{2}}$$

avec:

- e = charge élémentaire
- m_i = masse de l'espèce i
- V = champ électrique dans l'axe du tube
- v_i = vitesse de l'espèce i à l'entrée du tube

Les ions arrivent donc en ordre dispersé sur le détecteur en fonction de leur masse m_i. En réalité, on a: $t_i = c\sqrt{m_i} + b$, où b représente le retard dû essentiellement au trigger et à la déviation du faisceau ionique par rapport à l'axe du tube du spectromètre. L'échelle en masses est alors calibrée en fonction du temps, par exemple à partir d'une espèce dont le spectre est bien connu et qui présente au moins deux pics (par fragmentation), de façon à obtenir un système de deux équations où les inconnues sont b et c.

Avec cette technique de séparation, un seul tir laser suffit pour obtenir les signaux REMPI de toutes les espèces qui s'ionisent à la longueur d'onde employée. Ainsi le signal moyenné est obtenu plus rapidement que dans le cas d'une séparation par filtre quadripolaire.

Etant donnée la différence de nature des trajectoires du faisceau ionique respectivement dans le tube du spectromètre à temps de vol (trajectoire rectiligne) et au sein du système de barreaux du filtre quadripolaire (oscillations), la transmission obtenue dans le premier cas est très probablement supérieure à celle obtenue dans le second cas. Cette propriété tend à améliorer la limite de détection. Le critère de résolution en masse limite cependant les performances en sensibilité: en effet, la résolution est d'autant meilleure que la fréquence d'acquisition par la chaîne d'acquisition est grande, puisque l'échelle en masses est calibrée à partir de l'échelle en temps. Dans ces conditions, il est nécessaire de travailler avec des amplificateurs ultra-rapides

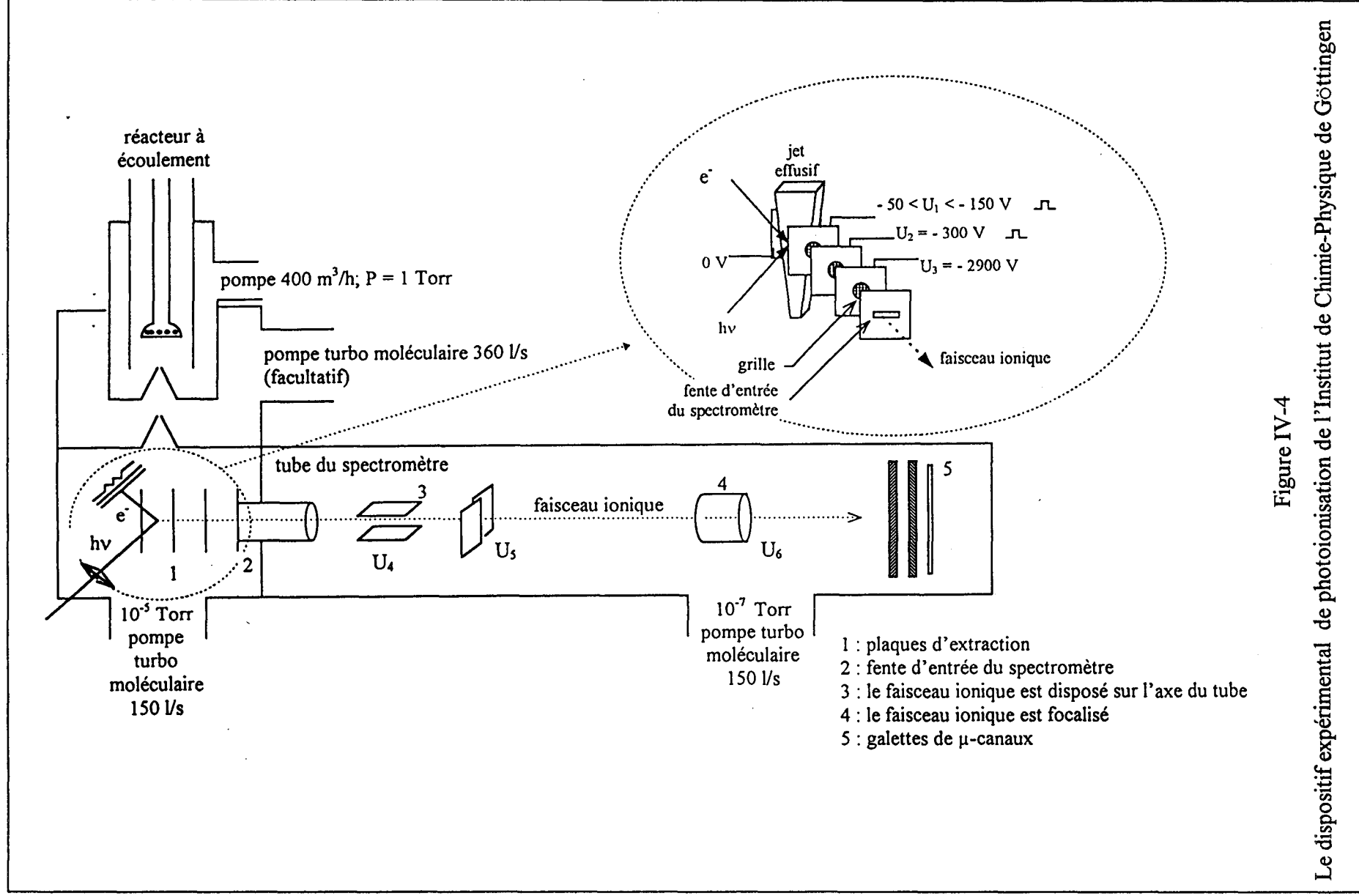


Figure IV-4

Le dispositif expérimental de photoionisation de l'Institut de Chimie-Physique de Göttingen

(temps de réponse de quelques nanosecondes) qui présentent des gains d'amplification relativement faibles.

Il est possible d'améliorer la résolution en disposant un réflectron dans le tube du spectromètre à temps de vol. Cette technologie est notamment utilisée à l'Institut de Chimie-Physique de Darmstadt pour l'étude de différentes flammes conduisant à la formation des suies (Ahrens et col., 1994).

C) CONCLUSION

Le choix de la technique de détection est directement lié à la nature de l'étude envisagée. La détection après prélèvement est parfaitement adaptée à l'étude des propriétés spectroscopiques des espèces. A titre d'exemple, la figure IV-5 montre les spectres d'excitation du radical formyle obtenus dans le cas d'une détection in-situ et dans le cas d'une détection après prélèvement (Bernstein et col., 1988).

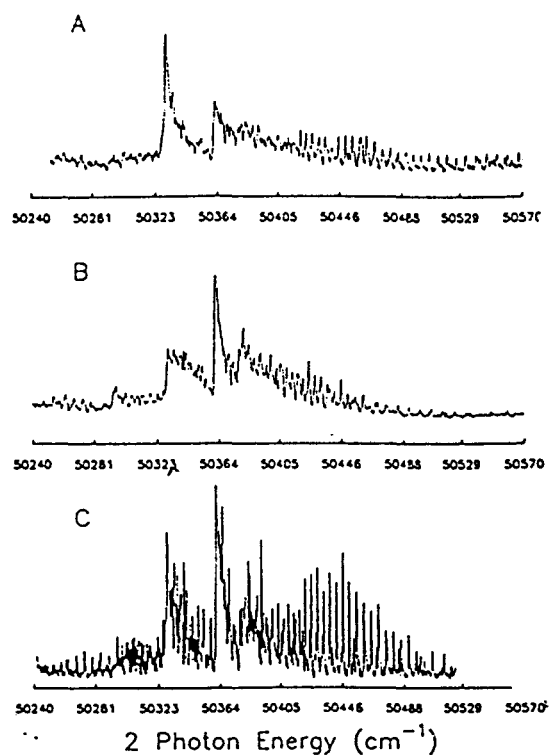


Figure IV-5

Spectre d'excitation de HCO par (2+1)REMPI (Bernstein et col., 1988)

A: ionisation dans une flamme $CH_4/O_2/Ar$ (25 Torr)

B: ionisation dans une cellule de photolyse (10 Torr)

C: ionisation au sein d'un faisceau moléculaire

Il apparaît que les branches P et Q sont parfaitement résolues uniquement lorsque la détection est réalisée après le prélèvement par faisceau moléculaire. Il est également souhaitable de disposer d'un dispositif de séparation en masse dans le cas de l'étude de milieux complexes, où plusieurs espèces sont susceptibles de s'ioniser à la même longueur d'onde. C'est le cas notamment des flammes comportant des hydrocarbures lourds (tels que les composés aromatiques). Pour des systèmes plus simples, la détection in-situ par sonde optogalvanique paraît attrayante du fait de sa relative facilité de mise en oeuvre. Il convient alors de vérifier:

- 1- qu'une seule espèce s'ionise à la longueur d'onde utilisée,
- 2- qu'il n'y a pas de variation de la conductivité électrique le long de la zone réactionnelle, ce qui aurait pour conséquence de modifier le coefficient d'efficacité de collection des électrons par la sonde (c'est-à-dire le facteur de réponse du système de détection).

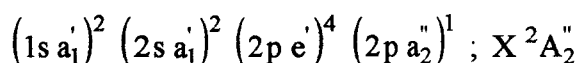
III) APPLICATION A L'ETUDE DE O₂ ET CH₃:

Nous présentons une bibliographie relative à O₂ et CH₃ car ces deux espèces font l'objet de notre étude. Nous chercherons à faire le point sur la spectroscopie concernant ces espèces puis nous verrons quelles en sont les applications pour leur étude en conditions de flammes et par photoionisation. Quelques notions de spectroscopie moléculaire seront brièvement introduites au préalable. Il est également possible de se référer à différents ouvrages qui traitent de la spectroscopie moléculaire (Herzberg, 1966 et 1963).

A) LE RADICAL METHYLE

1) Notions préalables:

CH₃ est une molécule plane appartenant au groupe D_{3h}. La configuration électronique de l'état fondamental est déduite du diagramme de corrélation avec l'atome de fluor F (Figure IV-6). Nous obtenons ainsi pour l'état fondamental la configuration:



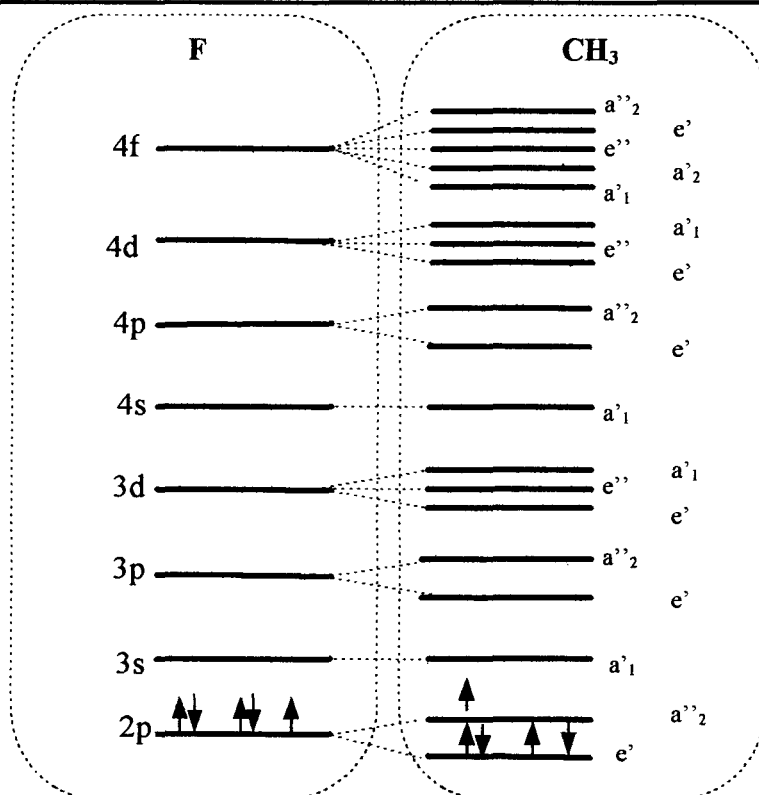


Figure IV-6
diagramme de corrélation de F et CH_3 (Hudgens, 1988)
(l'état fondamental est représenté)

Chacun des niveaux d'énergie supérieure représentés figure IV-6 correspond à un état Rydberg. L'espèce de symétrie correspondant à la molécule excitée est identique à l'espèce de symétrie de la plus haute orbitale moléculaire occupée.

Dans le cas de l'absorption à un photon, seules sont accessibles les espèces de symétrie ${}^2A_1'$ et ${}^2E''$. Par contre, l'absorption à 2 ou 3 photons permet également d'accéder aux espèces ${}^2A_2'$, ${}^2A_2''$ et ${}^2E'$.

L'activité vibrationnelle de CH_3 se décompose selon quatre modes normaux de vibration (ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4). Par convention,

- ν_1 correspond au mode normal d'élongation symétrique (mode totalement symétrique),
- ν_2 correspond au mode normal de déformation (« Out of Plane Bending Mode »),
- ν_3 et ν_4 appartiennent à l'espèce de symétrie E' . Ils peuvent se décomposer en deux autres modes normaux sous l'effet de la double dégénérescence de E' .

Nous verrons que c'est essentiellement le mode ν_2 qui est actif.

On appelle (Figure IV-7):

* Origine 0_0^0 d'un état électronique inférieur vers un état électronique supérieur, la transition telle que $v'_i = v''_i = 0$ (v'_i et v''_i sont les nombres quantiques de vibration, respectivement pour les niveaux d'énergie supérieur et inférieur, lorsque le mode ν_i est actif).

Sa position spectrale est indépendante du mode de vibration normal actif. Elle peut être prédite par la formule de Rydberg :

$$\nu = EI - \frac{R}{(n - \delta)^2}$$

avec:

- ν = nombre d'onde (cm⁻¹),
- EI = énergie d'ionisation (cm⁻¹),
- R = constante de Rydberg = 109737 cm⁻¹,
- n = nombre quantique principal de l'électron excité,
- δ = défaut quantique ou correction de Rydberg:
 - pour une orbitale s: $\delta \sim 1$
 - pour une orbitale p: $\delta \sim 0,6$
 - pour une orbitale d: $\delta \sim 0,1$
 - pour une orbitale f: $\delta \sim 0,0$

* bandes chaudes $\Delta v_i = 0$ d'un état électronique inférieur vers un état électronique supérieur, les transitions telles que $\Delta v_i = 0$ avec v'_i et $v''_i \neq 0$. Pour une transition vibronique, la position spectrale des bandes chaudes est fonction du mode normal actif.

- Les bandes chaudes $\Delta v_1 = 0$ $1_1^1 ; 1_2^2 ; \dots$ correspondent aux transitions

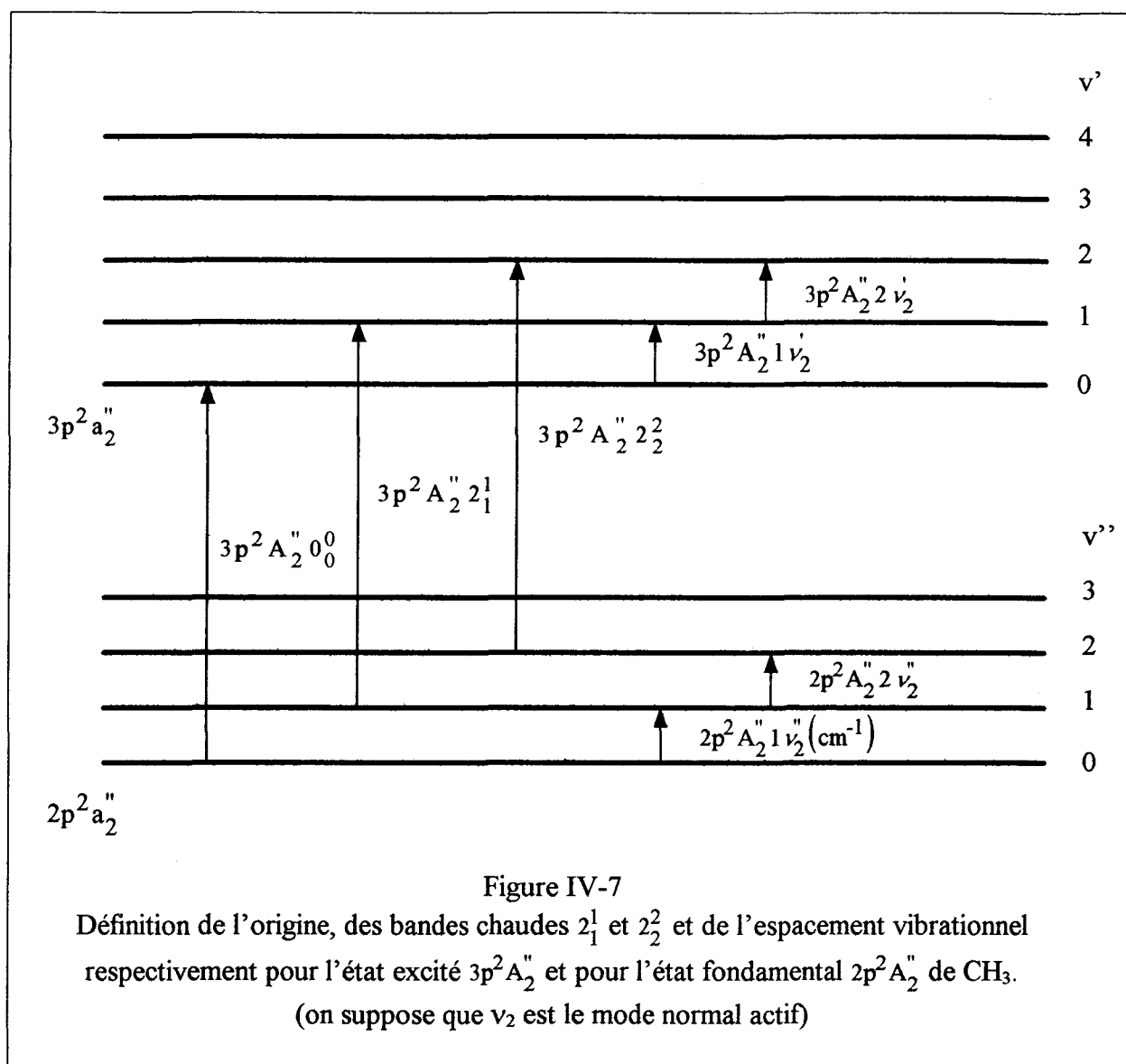
$v'_1 = 1 ; 2 ; \dots \leftarrow v''_1 = 1 ; 2 ; \dots$ selon le mode normal ν_1 .

- Les bandes chaudes $\Delta v_2 = 0$ $2_1^1 ; 2_2^2 ; \dots$ correspondent aux transitions

$v'_2 = 1 ; 2 ; \dots \leftarrow v''_2 = 1 ; 2 ; \dots$ selon le mode normal ν_2 .

* espacement vibrationnel $1\nu_1 ; 2\nu_1 ; \dots$ le nombre d'onde entre les niveaux vibrationnels

$0 \leftarrow 1 ; 1 \leftarrow 2 \dots$ au sein d'un même état électronique, lorsque le mode ν_1 est actif (même définition lorsque le mode ν_2 est actif mais avec la notation $1\nu_2 ; 2\nu_2 ; \dots$).



Comme ν_1 est un mode de vibration totalement symétrique, les règles de transition sont:

$$\Delta \nu_1 = 0; \pm 1; \pm 2 \dots$$

ν_2, ν_3 et ν_4 appartiennent à des espèces de symétrie non totalement symétriques (A_2'' et E').

Dans ce cas les règles de transition deviennent : $\Delta \nu_i = 0; \pm 2; \pm 4 \dots$ avec $i = 2, 3$ ou 4 .

Enfin, l'activité rotationnelle de CH_3 répond aux règles de transition d'une toupie symétrique oblate.

2) Etudes spectroscopiques:

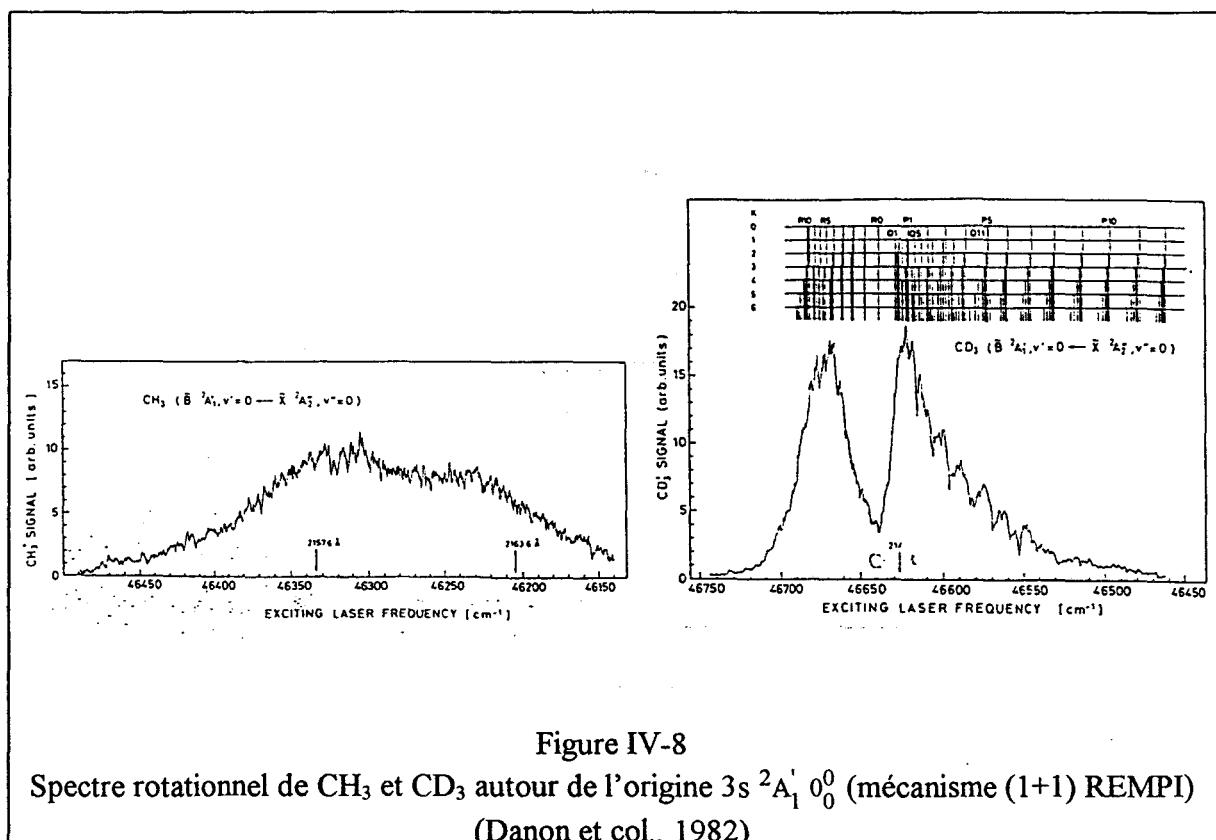
Nous présentons ici quelques travaux déterminants qui ont contribué à une meilleure connaissance des états excités de CH_3 . Ces travaux illustrent d'autre part le potentiel de la technique REMPI pour les études à caractère spectroscopique.

CH_3 est produit soit à partir de la photodissociation de CH_3I (Danon et col.), soit par pyrolyse (Digiuseppe et col., Hudgens et col.). L'ionisation est réalisée selon différents mécanismes REMPI, au moyen d'un laser à impulsion accordable dont l'énergie est voisine de 10 mJ. Les ions sont détectés à chaque fois grâce à un spectromètre de masse quadripolaire.

a) Travaux de Danon et col. (1982):

Le mécanisme d'ionisation est en (1+1) REMPI à deux couleurs: l'état résonant ($3s\ ^2A_1'$) est atteint à 215 nm et l'ion est formé à 266 nm.

Les auteurs ont étudié le spectre rotationnel de CH_3 et CD_3 (formé à partir de CD_3I) autour de l'origine $3s\ ^2A_1' 0_0^0$. Le spectre est bien mieux résolu dans le cas de CD_3 (Figure IV-8). A partir de cette étude, les durées de vie de CH_3 et CD_3 dans l'état $3s\ ^2A_1' 0_0^0$ sont estimées à 0,12 et 1,2 psec.



b) Travaux de Digiuseppe et col (1982):

Le mécanisme d'ionisation est en (3+1) REMPI. L'analyse spectrale a révélé les origines des états 3d ²E''; 4d ²E'' et 4s ²A₁' ainsi que la structure vibrationnelle de l'état 3d ²E''. La gamme en longueurs d'onde est comprise entre 410 et 460 nm. Aucune activité selon le mode d'élongation symétrique ν₁ n'a été détectée. Le tableau IV-2 regroupe les longueurs d'onde associées aux différentes transitions et le tableau IV-3 donne les espacements vibrationnels obtenus pour l'état 3d ²E'' selon le mode ν₂ (1; 2; 3 ν₂[']). L'incertitude sur la mesure des espacements vibrationnels est estimée à ± 40 cm⁻¹. Dans ces conditions, la structure vibrationnelle de l'état 3d ²E'' semble harmonique alors que Yamada et col. (1981) ont montré que la structure vibrationnelle de CH₃ à l'état fondamental présente une anharmonicité négative (ce qui signifie que l'espacement vibrationnel augmente avec l'énergie). D'autre part, les espacements vibrationnels de l'état 3d ²E'' sont proches de la valeur obtenue par Dyke et col. (1976) pour l'ion CH₃⁺ (1 ν₂['] = 1380 cm⁻¹).

transitions	CH ₃	
	λ (nm)	2hν (cm ⁻¹)
3d ² E'' 0 ₀ ⁰	450,8	66 530
2 ₁ ¹	445,8	67 276
2 ₀ ²	432,9	69 281
2 ₁ ³	428,4	70 008
4s ² A ₁ ' 0 ₀ ⁰	421,9	71 086
4d ² E'' 0 ₀ ⁰	415,9	72 110

Tableau IV-2

Transitions observées par (3+1)REMPI pour CH₃ (Digiuseppe et col., 1982)

Espacements vibrationnels pour l'état 3d ² E'' (cm ⁻¹)	
1 ν ₂ [']	1349
2 ν ₂ [']	1401
3 ν ₂ [']	1329

Tableau IV-3

Calcul des espacements vibrationnels associés à l'état 3d²E'' (Digiuseppe et col., 1982)

c) Travaux de Hudgens et col. (1983)

Deux séries de Rydberg, $np \ ^2A_2''$ et $nf \ ^2E'$, ont été mises en évidence selon des mécanismes (2+1) REMPI ($284 < \lambda < 336$ nm). Le tableau IV-4 regroupe les différentes transitions observées, ainsi que leur positions spectrales. La bande $3p \ ^2A_2'' \ 2_2^0$ a été détectée par Smyth et col. (1985) au moyen d'une sonde optogalvanique disposée dans une flamme de diffusion méthane - air atmosphérique.

L'origine de chaque état est identifiée par le déplacement isotopique qui, pour une origine, doit être relativement faible (≤ 86 cm⁻¹, Tableau IV-4). Les séries p et f sont assignées selon la formule de Rydberg appliquée à un mécanisme (2+1) REMPI:

$$\frac{2}{\lambda} = \text{PI} - \frac{R}{(n - \delta)^2}$$

avec $\text{PI} = 79\,389,11$ cm⁻¹ (potentiel d'ionisation de CH₃).

Ainsi la position des origines à 333,4 et 286,3 nm pour CH₃ et 333,9; 286,5; 271,5; et 264,7 nm pour CD₃, est compatible avec $n = 3; 4; 5$ et 6 pour un défaut quantique δ égal à 0,6. De même, la position des origines à 275,75 et 266,7 nm pour CH₃, 276,05 et 267,0 nm pour CD₃, semble indiquer qu'il s'agit des états électroniques $4f \ ^2E'$ et $5f \ ^2E'$ ($n=4; 5; \delta \sim 1$).

La structure vibrationnelle de l'état $3p \ ^2A_2''$ est bien mise en évidence: c'est essentiellement le mode ν_2 qui est actif, mais une transition est aussi affectée au mode d'élongation symétrique ν_1 ($3p \ ^2A_2'' \ 1_0^1$ à 317,9 nm). Le tableau IV-5 regroupe les espacements vibrationnels observés pour l'état $3p \ ^2A_2''$. Pour cet état également, la structure vibrationnelle semble harmonique dans le cas du mode de vibration actif ν_2 et les résultats obtenus sont compatibles avec les espacements vibrationnels observés par Dyke et col. (1976) pour l'ion CH₃⁺.

Hudgens et col. (1983) se sont également intéressés à la structure rotationnelle de l'origine $3p \ ^2A_2'' \ 0_0^0$. L'étude porte uniquement sur CD₃ car le spectre obtenu dans le cas de CH₃ ne présente pas une structure suffisamment résolue. La structure rotationnelle de CH₃ pour l'origine $3p \ ^2A_2'' \ 0_0^0$ a cependant été étudiée par Chen et col. (1986). Pour ces deux études, la simulation du spectre rotationnel est réalisée en postulant la température rotationnelle au sein

transition	CH ₃		CD ₃		déplacement isotopique (cm ⁻¹)
	λ (nm)	2hv (cm ⁻¹)	λ (nm)	2hv (cm ⁻¹)	
3p ² A ₂ " 2 ₂ ⁰	340,8	58 962			
0 ₀ ⁰	333,4	59 972	333,9	59 886	- 86
2 ₁ ¹	329,4	60 700	330,7	60 466	- 234
2 ₂ ²			327,8	60 995	
2 ₀ ²	319,1	62 660	322,75	61 955	- 705
1 ₀ ¹	317,9	62 886	322,9	61 917	- 969
2 ₁ ³	315,6	63 355	320,0	62 473	- 882
2 ₀ ⁴	306,2	65 300	312,7	63 941	- 1359
4p ² A ₂ " 0 ₀ ⁰	286,3	69 837	286,5	69 789	- 48
5p ² A ₂ " 0 ₀ ⁰			271,5	73 645	
6p ² A ₂ " 0 ₀ ⁰			264,7	75 557	
4f ² E' 0 ₀ ⁰	275,75	72 508	276,05	72 431	- 77
5f ² E' 0 ₀ ⁰	266,7	74 961	267,0	74 885	- 76

Tableau IV-4
Transitions observées par (2+1) REMPI pour CH₃ et CD₃
(Hudgens et col., 1983)

	CH ₃ (cm ⁻¹)	CD ₃ (cm ⁻¹)
1 ν ₁	2914	2031
1 ν ₂	1334	1032
2 ν ₂	1350	1037
3 ν ₂	1305	971
4 ν ₂	1336	1015

Tableau IV-5
Espacements vibrationnels de l'état 3p²A₂"
selon les modes normaux ν₁ et ν₂ pour CH₃ et CD₃
(Hudgens et col., 1983)

du faisceau moléculaire ou du jet effusif. Il est donc possible d'estimer la température rotationnelle lorsqu'un accord satisfaisant entre la simulation et l'expérience est atteint. L'analyse rotationnelle d'une transition REMPI peut donc être avantageusement utilisée par l'expérimentateur soucieux de caractériser le prélèvement dont il dispose. Ainsi, dans le cas de Chen et col. (1986), la température rotationnelle dans le jet est estimée à 40 K alors que dans le cas des travaux de Hudgens et col. (1983), elle est estimée à 300 K.

d) *synthèse*

La figure IV-9 regroupe les différentes séries de Rydberg observées par REMPI, selon les trois mécanismes (1+1), (2+1) et (3+1) REMPI.

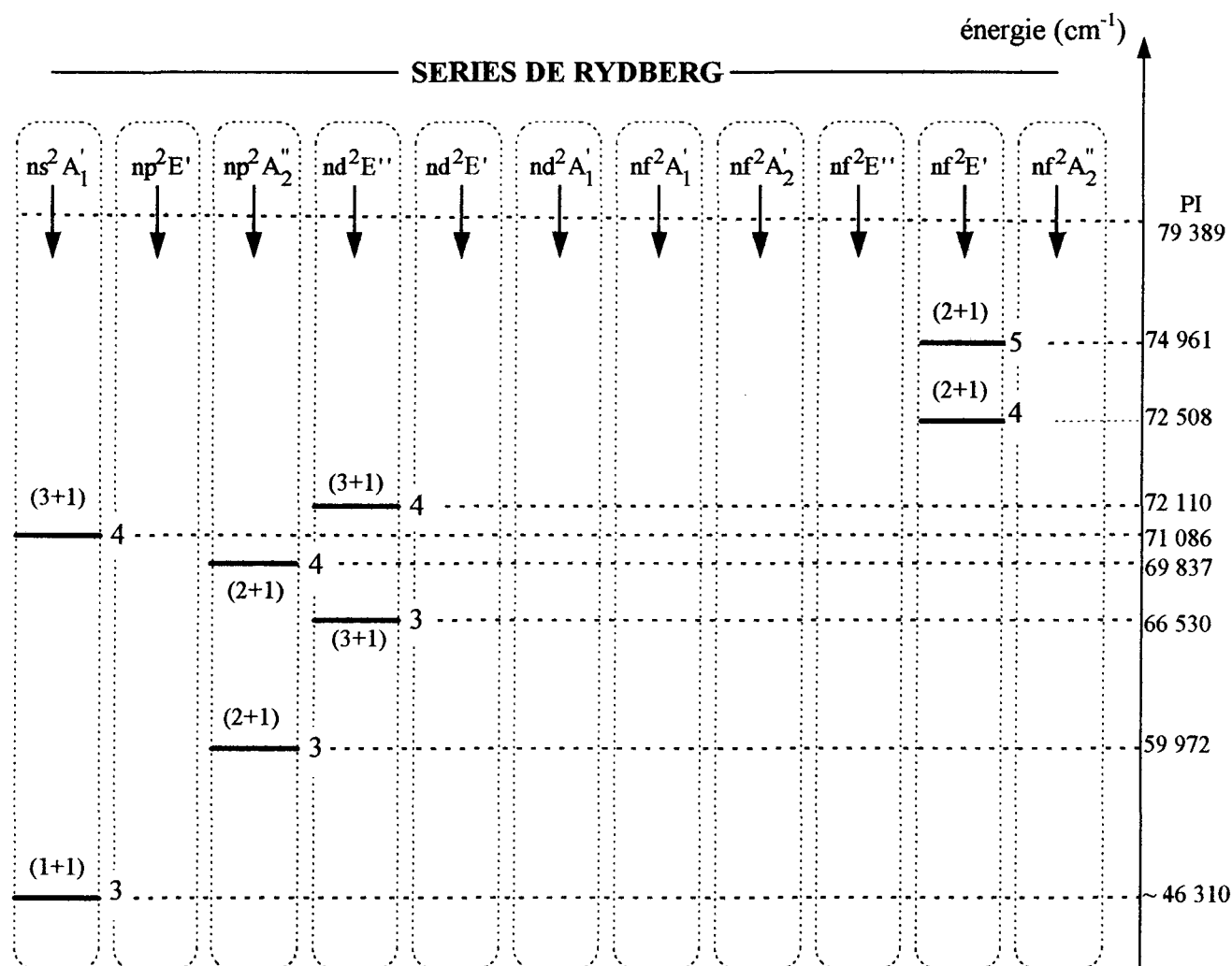


Figure IV-9
Position des origines observées par photoionisation
et le mécanisme REMPI associé (Danon et col., 1982; Digiuseppe et col., 1982
et Hudgens et col., 1983)

2) Application à l'étude de CH_3 en condition de flammes

A notre connaissance, toutes les études réalisées sur CH_3 en conditions de flammes ont été effectuées au moyen d'une détection in-situ par sonde optogalvanique. Nous décrivons ici les principales études entreprises.

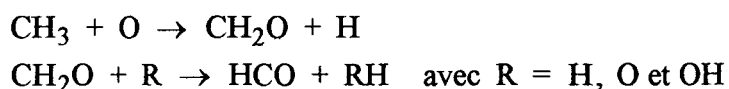
Smyth et col. (1985) ont étudié le profil de CH₃ dans une flamme de diffusion CH₄/Air (1 atm) à 333,5 nm (transition $3p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow \leftarrow X^2A_2''$, mécanisme (2+1) REMPI). L'ionisation est produite avec des impulsions laser d'énergie comprise entre 100 et 500 μ J. Les auteurs ont étudié le spectre d'excitation de CH₃ autour de 333 nm. Aucune transition selon le mode normal de vibration actif $\nu_2 n$ n'est observée pour des longueurs d'onde inférieures à celle correspondant à l'origine 0_0^0 . L'influence de la polarisation du faisceau laser est également étudiée: un rapport 0,7 est obtenu pour le signal REMPI suivant que le faisceau laser est polarisé circulairement ou linéairement. Enfin les auteurs dressent un profil de CH₃ en fonction de la position dans la flamme. La fraction molaire au maximum du profil est estimée à $5,5 \cdot 10^{-4}$ en supposant que la réaction de recombinaison radicalaire $CH_3 + CH_3 = C_2H_6$ est équilibrée (température de flamme = 1700K, la concentration de C₂H₆ est déterminée expérimentalement).

Meier et col. (1987) ont étudié CH₃ par (2+1) REMPI à 333,4 et 286,3 nm (transitions $3p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow \leftarrow X^2A_2''$ et $4p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow \leftarrow X^2A_2''$ respectivement). Les radicaux méthyle sont produits par décharge dans un réacteur à écoulement et dans une flamme laminaire de prémélange CH₄/O₂ à 40 mbar ($\Phi = 1,2$). L'énergie des impulsions laser est de 15 à 20 mJ à 286,3 nm, et de 2 à 2,5 mJ à 333,4 nm.

Les auteurs présentent un spectre d'excitation de CH₃ autour de 333 nm en conditions de flamme et en réacteur à écoulement. La largeur de raie obtenue dans le premier cas est bien supérieure à celle observée pour le réacteur à écoulement. Pour la flamme, l'incertitude sur la mesure est de l'ordre de $\pm 15\%$ avec un rapport signal/bruit égal à 10/1. Dans la flamme également, l'obtention du profil de CH₃ à 286,3 nm s'est avérée impossible du fait de l'ionisation simultanée de O₂ selon un mécanisme (2+1) REMPI, mis en évidence ensuite par Tjossem et col. (1988).

Cool et col. (1988) ont dressé les profils de CH₃ à 333,5 nm et HCO à 397 nm dans le cas de flammes de prémélange CH₄/O₂/Ar et C₂H₄/O₂/Ar stoechiométriques à basse pression. L'ionisation est obtenue à partir d'impulsions d'énergie 5,5 et 3 mJ pour CH₃ et HCO respectivement.

L'étude qualitative des profils comparés de CH₃ et HCO montre que la progression de la fraction molaire du radical formyle coïncide avec la consommation du radical méthyle. Selon les auteurs, cette observation est compatible avec le schéma réactionnel:



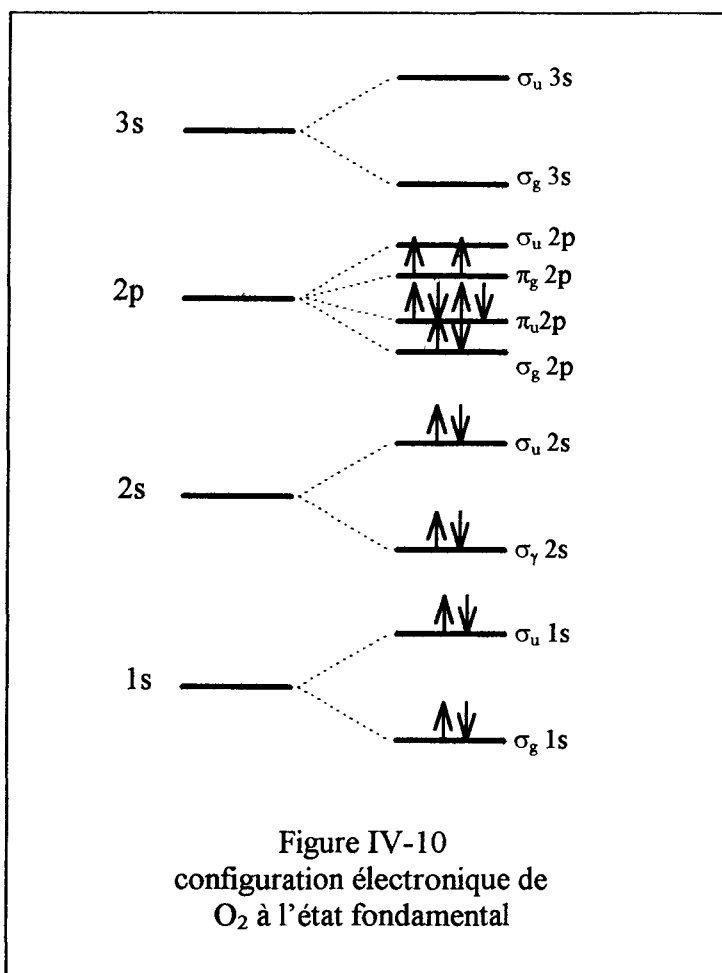
Bernstein et col. (1993) ont étudié le signal REMPI de CH₃ à 333,45 nm dans des flammes laminaires de prémélange CH₄/O₂/Ar, C₂H₆/O₂/Ar et C₂H₄/O₂/Ar à 20 et 17 Torr. L'ionisation est produite au moyen d'impulsions laser d'énergie 1 mJ.

Les profils de CH₃ sont calibrés par comparaison avec les résultats modélisés de la flamme CH₄/O₂/Ar. Dans ce cas, le modèle utilisé est largement inspiré des travaux de Miller et Bowmann (1989). Un accord moyen entre l'expérience et la modélisation est obtenu dans le cas de la flamme d'éthylène. Ceci montre d'une part la difficulté à prendre en compte les perturbations thermiques induites par la sonde optogalvanique et, d'autre part, la difficulté à définir les schémas réactionnels de transfert C₁ \rightleftharpoons C₂ discutés au chapitre précédent.

B) L'OXYGENE MOLECULAIRE

1) Etudes spectroscopiques:

L'espèce de symétrie d'une molécule diatomique peut être rapidement déduite de la configuration électronique de la molécule grâce aux tableaux compilés dans l'annexe V (Herzberg, 1963). La méthode consiste à ne considérer que la dernière orbitale occupée dans le cas d'une molécule à l'état fondamental, ou les orbitales non totalement occupées dans le cas d'une molécule excitée. Par définition, des électrons sont dits « équivalents » s'ils possèdent les mêmes nombres quantiques, sauf pour le nombre quantique de spin ($\pm 1/2$), et la même symétrie « g » ou « u » (c'est-à-dire s'ils occupent la même orbitale). La configuration électronique de l'oxygène moléculaire à l'état fondamental est $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2$ (encore noté K K $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2$; Figure IV-10). La dernière orbitale occupée est $(\pi_g 2p)$ qui possède deux électrons équivalents (type π^2 , Annexe V). D'autre part, la configuration électronique de O₂ à l'état fondamental laisse apparaître 8 électrons impairs (ainsi nommés car ils occupent des orbitales de symétrie « u »). Dans ces conditions, la configuration de O₂ à l'état fondamental correspond aux 3 espèces de symétrie $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_g^-$ et $^1\Delta_g$. L'espèce $^3\Sigma_g^-$ représente l'état fondamental. Les états $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$



sont respectivement situés à 0,98 et 1,63 eV au-dessus de l'état fondamental (Herzberg, 1963, p345).

La figure IV-11 donne les courbes de potentiel de O_2 , O_2^- et O_2^+ à l'état fondamental et pour différents états excités selon Gilmore (1965). Seuls sont représentés les états de valence, c'est-à-dire les états pour lesquels le nombre quantique principal maximal n reste inchangé en fonction de la configuration électronique ($n=2$). La série de Rydberg qui converge vers $b^4\Sigma_g^- O_2^+$ est probablement celle qui a été la plus étudiée (Coddling et col., 1965; Tanaka et Takamine, 1942; Namioka et col., 1962; Yoshino et Tanaka, 1968). Yoshino et Tanaka (1968) ont également étudié la série qui converge vers $B^2\Sigma_g^- O_2^+$, probablement par excitation d'un électron ($\sigma_g 2p$) sur les orbitales ($np\sigma$) selon Coddling et Madden (1965). Enfin Coddling et Madden (1965) ont étudié les séries $K K (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2 n\sigma 3\Sigma_u^-$

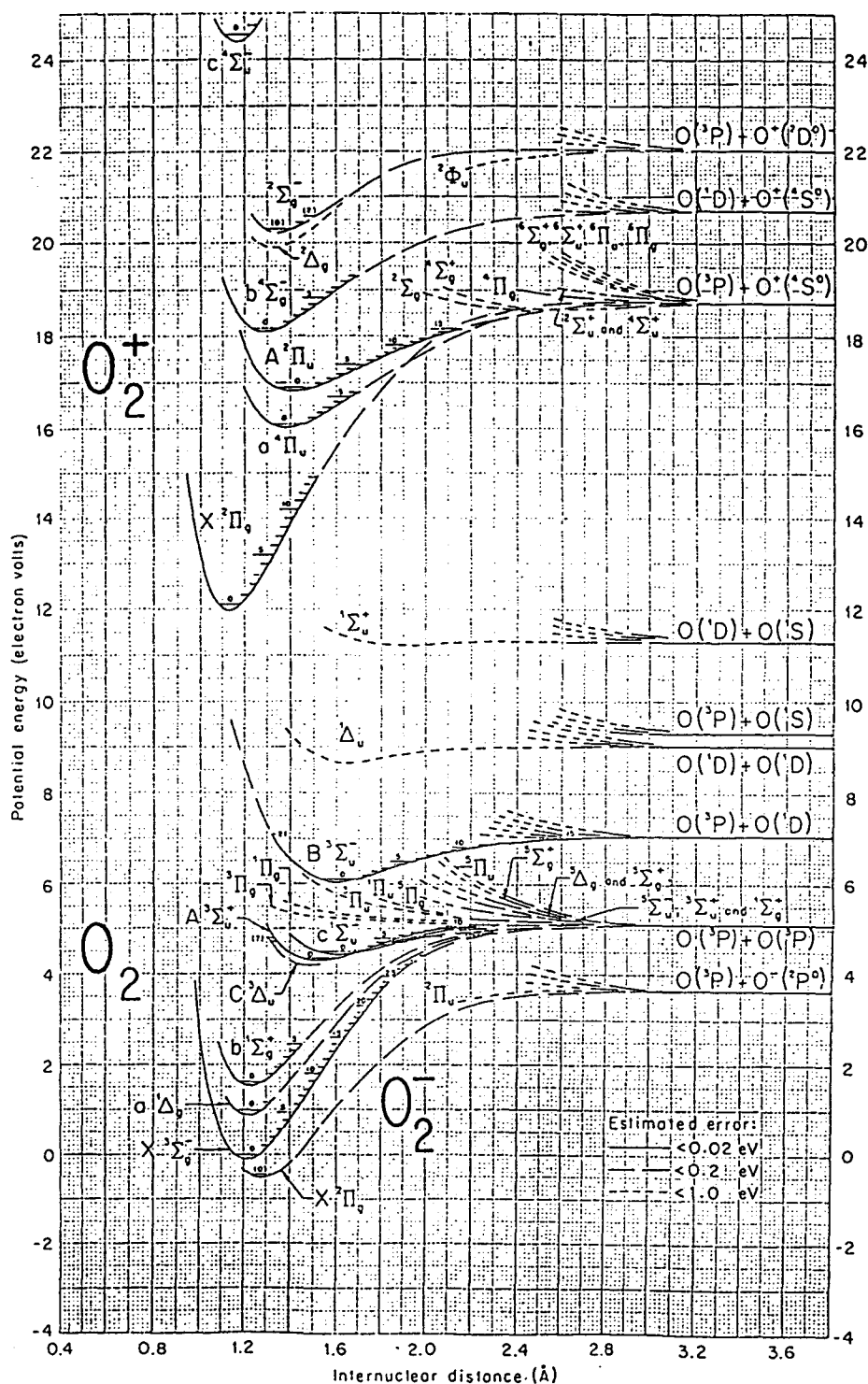


Figure IV-11
 courbes de potentiel de O_2^+ ; O_2 et O_2^-
 (Gilmore 1965)

et $K K (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s) (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2 n d \pi^3 \Pi_u$, qui convergent toutes les deux vers $c^4 \Sigma_u^- O_2^+$.

Chacune des séries citées précédemment, a été mise en évidence par absorption à un photon. En particulier, les séries de Rydberg qui convergent vers l'état fondamental $X^2\Pi_g$ de O_2^+ n'ont pu être étudiées car elles font appel à des états Rydberg qui ne satisfont pas la règle de symétrie $g \leftrightarrow u$ valable pour l'absorption à un photon (règle de Laporte). Par contre, cette règle ne s'applique pas dans le cas de l'absorption multiphotonique.

Cartwright et col. (1973) ont calculé l'énergie des origines pour les séries de Rydberg issues de l'excitation d'un électron ($\pi_g 2p$) qui convergent vers l'état fondamental $X^2\Pi_g$ de O_2^+ . Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau IV-6 dans le cas où l'excitation conduit à la formation des orbitales ($\sigma_g ns$), ($\pi_u np$) et ($\sigma_u np$) avec $3 \leq n \leq 5$ (les espèces de symétrie correspondant à la configuration de la molécule excitée peuvent être déduites à partir de l'annexe V). Cartwright et col. (1973) ont également étudié expérimentalement les bandes $(3s\sigma_g)^3\Pi_g$ ($\nu = 0; 1; 2; 3; \nu' = 0$) par excitation à impact électronique. Les auteurs ont trouvé que l'espacement vibrationnel entre les niveaux $\nu = 1$ et $\nu = 2$ est anormalement élevé comparé à ceux obtenus entre les niveaux $\nu = 0$ et $\nu = 1$ de $(3s\sigma_g)^3\Pi_g O_2$ d'une part, et entre les niveaux $\nu = 1$ et $\nu = 2$ de $X^2\Pi_g O_2^+$ d'autre part. Cette observation a amené les auteurs à envisager la perturbation de l'état Rydberg $(3s\sigma_g)^3\Pi_g$ (noté $^3\Pi_g(\mathbf{R})$) par croisement de la courbe de potentiel de l'état Rydberg, entre les niveaux d'énergie $\nu = 1$ et $\nu = 2$, avec la courbe de potentiel de l'état de valence $^3\Pi_g$ (noté $^3\Pi_g(\mathbf{V})$, Figure IV-11). Ce résultat est important car l'interaction Rydberg-Valence est ensuite susceptible d'entraîner la prédissociation de la molécule d'oxygène excitée.

L'interaction Rydberg-Valence mentionnée par Cartright et col. (1973) a aussi été observée par excitation REMPI:

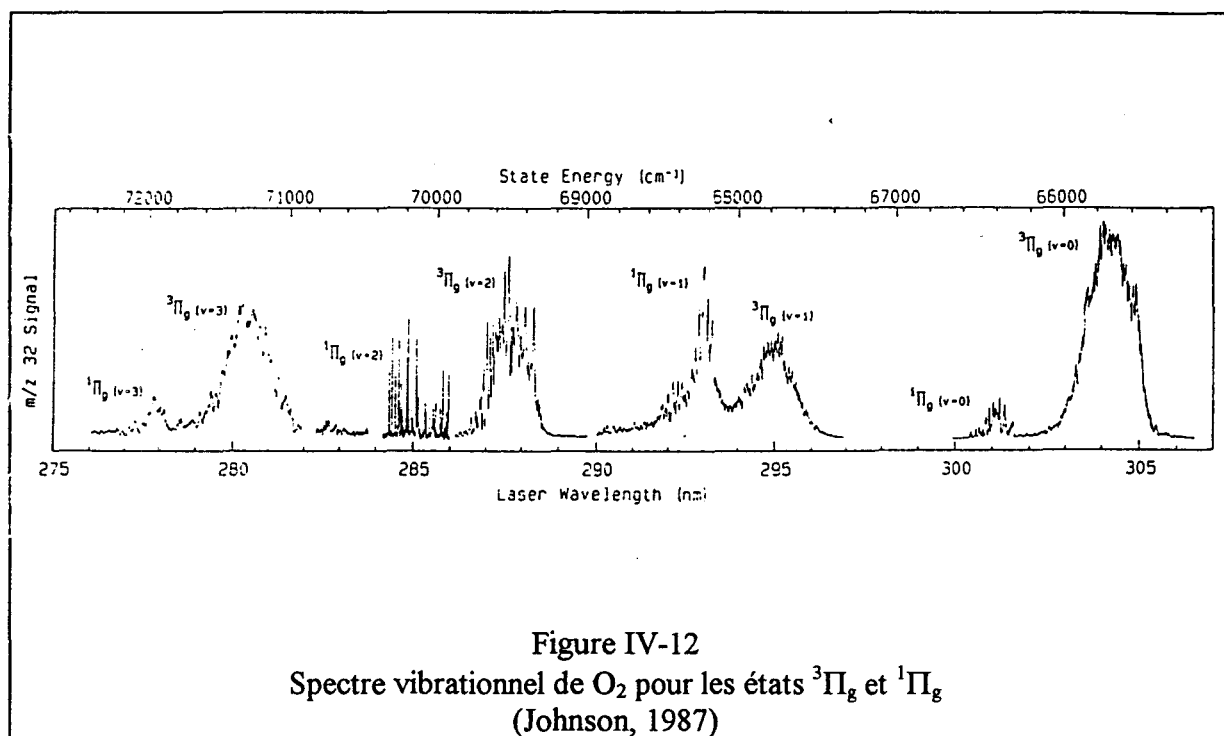
Sur et col. (1986) ont étudié la transition $(3s\sigma_g)^3\Pi_g$ ($\nu = 2$) $\leftarrow\leftarrow X^3\Sigma_g^-$ ($\nu' = 0$) de O_2 , ainsi que les transitions $(3s\sigma_g)^1\Pi_g$ ($\nu = 0; 1; 2; 3$) $\leftarrow\leftarrow X^3\Sigma_g^-$ ($\nu' = 0$), par (2+1) REMPI. Dans tous les cas, les auteurs trouvent que la transition est perturbée par les états de valence $^3\Pi_g(\mathbf{V})$ et $^1\Pi_g(\mathbf{V})$ respectivement.

orbitales excitées	états triplet (eV)		états singulet (eV)	
3s σ_g	$^3\Pi_g$	8,23	$^1\Pi_g$	8,34
3p σ_u	$^3\Pi_u$	9,98	$^1\Pi_u$	9,10
3p π_u	$^3\Sigma_u^+$	9,41	$^1\Sigma_u^+$	9,63
	$^3\Delta_u$	9,34	$^1\Delta_u$	9,54
3d σ_g	$^3\Sigma_u^-$	9,44	$^1\Sigma_u^-$	9,26
	$^3\Pi_g$	10,39	$^1\Pi_g$	10,41
3d π_g	$^3\Sigma_g^+$	10,60	$^1\Sigma_g^+$	10,64
	$^3\Delta_g$	10,58	$^1\Delta_g$	10,62
	$^3\Sigma_g^-$	10,60	$^1\Sigma_g^-$	10,57
	$^3\Pi_g$	10,61	$^1\Pi_g$	10,62
4s σ_g	$^3\Pi_u$	10,96	$^1\Pi_u$	11,10
4p σ_u	$^3\Sigma_u^+$	10,86	$^1\Sigma_u^+$	10,93
	$^3\Delta_u$	10,84	$^1\Delta_u$	10,91
4p π_u	$^3\Sigma_u^-$	10,85	$^1\Sigma_u^-$	10,82
	$^3\Pi_g$	11,17	$^1\Pi_g$	11,18
4d σ_g	$^3\Sigma_g^+$	11,24	$^1\Sigma_g^+$	11,26
	$^3\Delta_g$	11,23	$^1\Delta_g$	11,25
	$^3\Sigma_g^-$	11,24	$^1\Sigma_g^-$	11,23
	$^3\Pi_g$	11,27	$^1\Pi_g$	11,27
5s σ_g	$^3\Pi_u$	11,32	$^1\Pi_u$	11,32
5p σ_u	$^3\Sigma_u^+$	11,33	$^1\Sigma_u^+$	11,33
	$^3\Delta_u$	11,32	$^1\Delta_u$	11,33
5p π_u	$^3\Sigma_u^-$	11,32	$^1\Sigma_u^-$	11,32

Tableau IV-6

Energie des origines de différents états de Rydberg de O₂, calculée par Cartwright et col. (1973).

De la même façon, Johnson et col. (1987) ont parcouru le spectre vibrationnel de O₂ dans l'état $(3s\sigma_g) ^3\Pi_g$ et $(3s\sigma_g) ^1\Pi_g$, également selon un mécanisme (2+1)REMPI. Le spectre obtenu est donné par la figure IV-12. Seule la transition vers l'état $^1\Pi_g$ ($v' = 2$) présente une structure résolue, ce qui laisse envisager que, dans les autres cas, la molécule d'oxygène excitée se prédissoocie selon un processus d'interaction Rydberg-Valence.



2) Applications à l'étude de O_2 en conditions de flammes:

A notre connaissance, les seuls travaux de détection par REMPI de O_2 dans une flamme, ont été entrepris par Tjossem et col. (1988). La détection est réalisée par une sonde optogalvanique, dans des flammes CH_4/Air et C_2H_4/Air atmosphériques, entre 284 et 288 nm (transition $(3s\sigma_g)^3\Pi_g (v' = 2) \leftarrow \leftarrow X^3\Sigma_g^- (v'' = 0)$).

Aucun profil de O_2 le long de la flamme n'est donné, car les auteurs ont trouvé que l'oxygène moléculaire excité $(3s\sigma_g)^3\Pi_g O_2^*$ est facilement désactivé par collision avec l'oxygène moléculaire à l'état fondamental $X^3\Sigma_g^-$ (effet d'« auto-quenching »). Ainsi le signal observé pour O_2 pur est anormalement faible par rapport au signal observé pour des mélanges O_2/N_2 et O_2/Ar . Par conséquent, la mesure de O_2 par REMPI et détection in-situ par sonde optogalvanique, est aussi fonction de la composition et de la température locale de la flamme et non de la seule concentration en O_2 au point de mesure.

IV) ETUDE PAR PHOTOIONISATION AU LC3

A) LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1) Le système de prélèvement

Le système de prélèvement est sensiblement identique à celui utilisé dans le cas de l'ionisation par bombardement électronique (Chapitre II). Pour des questions de sensibilité du spectromètre de masse, nous avons néanmoins été amenés à augmenter le diamètre d'extraction de la sonde en quartz (300 μ m) de façon à augmenter la densité d'espèces au sein du faisceau moléculaire. Une pompe turbo-moléculaire a également été supprimée au niveau de la première enceinte de prélèvement. Les pressions obtenues dans ces conditions sont regroupées dans le tableau IV-7.

	groupe de pompage	pression
enceinte de combustion	1 pompe à palettes	40 Torr
1 ^{ère} enceinte de prélèvement	1 pompe turbo-moléculaire (450 l/s) + 1 pompe sèche à membranes	6 10 ⁻⁴ Torr
2 ^{ème} enceinte de prélèvement	1 pompe turbo-moléculaire (180 l/s) + 1 pompe sèche à membranes	1,5 10 ⁻⁵ Torr
enceinte d'analyse	1 pompe turbo-moléculaire (180 l/s) + 1 pompe sèche à membranes	4,4 10 ⁻⁸ Torr

Tableau IV-7

2) Le système d'ionisation et d'acquisition

a) La source laser

L'ionisation est produite par rayonnement laser issu d'un laser à colorant (Quantel TDL 50) pompé par YAG (Quantel YG 781C10) (Figure IV-13). Le laser YAG émet dans le vert à 532 nm après amplification et doublage en fréquence de l'infrarouge (1,064 μ m).

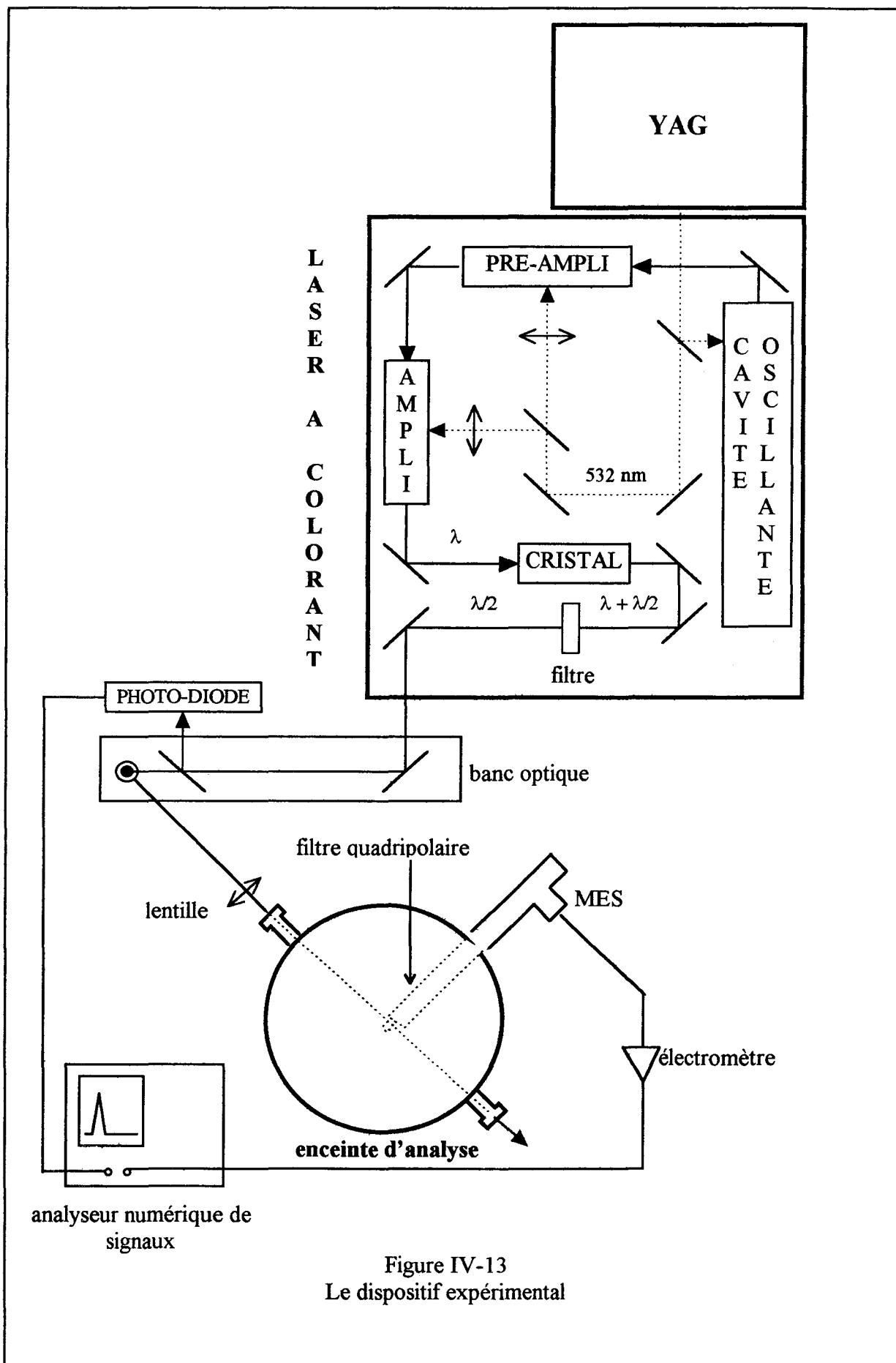


Figure IV-13
Le dispositif expérimental

La cavité oscillante du laser à colorant génère des impulsions dont la longueur d'onde est fonction des colorants utilisés. En sortie d'oscillateur, le faisceau est amplifié (2 étages) puis doublé en fréquence par un cristal. Le laser à colorant est également équipé d'un système « auto-tracking » comportant une bi-photo-diode, permettant d'accorder la position du cristal au cours du déplacement du réseau intra-cavité. Un filtre est ensuite interposé de façon à rejeter la première harmonique. La durée de l'impulsion est typiquement de l'ordre de 7 ns pour une énergie par impulsion comprise entre 5 et 10 mJ et un taux de répétition de 10 Hz. Enfin la largeur spectrale est de l'ordre de 0,1 cm⁻¹.

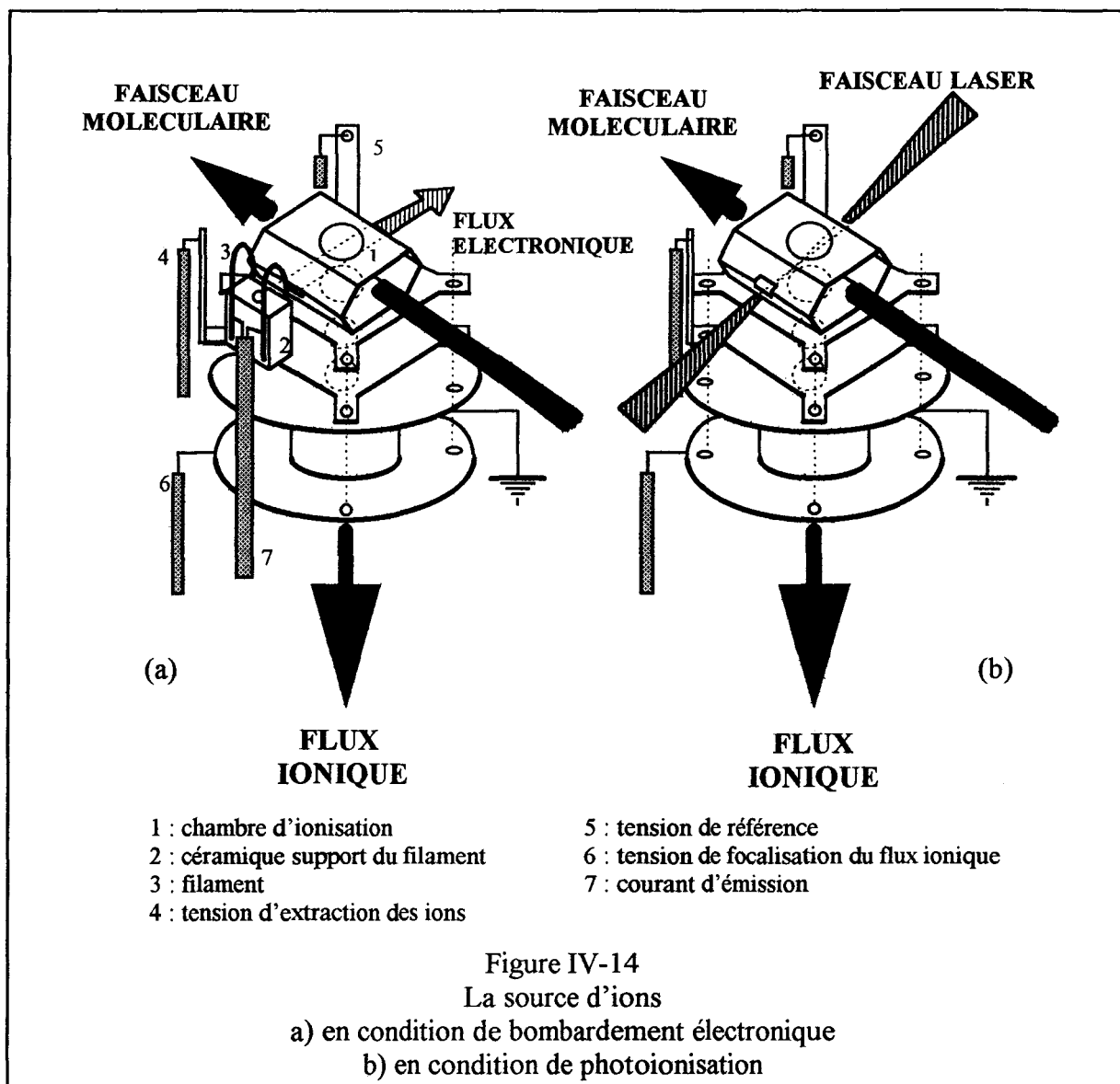
b) Le banc optique

Le faisceau doublé en fréquence est ensuite conduit jusqu'à la chambre d'ionisation du spectromètre de masse: cette opération nécessite l'utilisation de trois prismes à 90° (Suprasil UV Grade) car la chambre d'analyse est difficilement accessible. Avant de pénétrer dans l'enceinte d'analyse, le faisceau laser est focalisé par une lentille plan-convexe de distance focale 150 mm (Suprasil UV Grade). La lentille est insérée dans un barillet qui peut être translaté suivant l'axe du faisceau laser au moyen d'un filetage concentrique. La correction de la position de la lentille suivant les deux autres axes est obtenue au moyen de deux systèmes de déplacement micrométrique montés en équerre. Le faisceau laser pénètre ensuite dans l'enceinte d'analyse à travers un hublot en saphir monté sur bride (taux de transmission : 80% entre 220 et 4000 nm).

c) La chambre d'ionisation

La géométrie de la source d'ions est modifiée de façon à permettre au faisceau laser d'évoluer librement: les filaments utilisés pour le bombardement électronique et leur céramique support sont retirés. La fente d'entrée, normalement empruntée par le flux électronique, a été agrandie (Figure IV-14).

Le point d'interaction entre le faisceau laser et le faisceau moléculaire doit correspondre parfaitement avec le point d'extraction du flux ionique, ce qui suppose de pouvoir régler finement le chemin emprunté par le faisceau laser.



Les ions sont formés à une cadence de 10 Hz, pendant la durée de l'impulsion laser. La différence du temps de transit des ions au sein du filtre quadripolaire est bien supérieure à la durée de l'impulsion laser, si bien que la durée des impulsions de courant générées par le multiplicateur d'électrons secondaires (temps de montée = 10 ns), est de l'ordre de quelques microsecondes.

d) Détection et traitement des données

La durée des impulsions de courant délivré par le MES est compatible avec l'utilisation de l'électromètre (BALZERS EP112) employé lorsque l'ionisation est produite par bombardement électronique (ionisation continue). Finalement, le signal visualisé par l'analyseur numérique de signaux Tektronix DSA 602 A (1 GHz) se présente sous la forme d'impulsions

de l'ordre de 20 μ s à mi-hauteur. Comme des mesures ultérieures, réalisées respectivement à partir du pic temporel et de l'aire des signaux REMPI, ont conduit à des résultats similaires, la chaîne de détection semble donc être bien adaptée à l'étude.

Une très grande dispersion des signaux REMPI a été observée d'un tir laser à l'autre. Elle provient d'une part du bruit du détecteur lié au faible flux ionique, et d'autre part, des variations, tir à tir, de l'énergie impulsionnelle et probablement du volume d'interaction entre le faisceau laser et le faisceau moléculaire. En effet, les impulsions délivrées par les lasers à colorant sont sujettes à de fortes instabilités de la répartition spatiale en énergie. De plus, le faisceau laser traverse une zone de très fort gradient d'indice, lié à la très basse pression qui règne dans l'enceinte d'analyse. Cette variation d'indice affecte sensiblement la trajectoire du faisceau laser et il est à prévoir que les inhomogénéités spatiales de l'impulsion laser s'y trouvent amplifiées. A titre d'exemple, la figure IV-15 montre la variation d'un tir à l'autre de l'intensité du signal REMPI obtenu pour O₂ à 287,7 nm. Des fluctuations semblables ont également été observées par Boesl et col. (1993b). Dans ces conditions, il est nécessaire de moyenniser le signal REMPI sur un nombre suffisant de tirs de façon à obtenir une reproductibilité satisfaisante du signal. Cette opération et le traitement statistique des données expérimentales sont réalisés automatiquement par l'analyseur numérique.

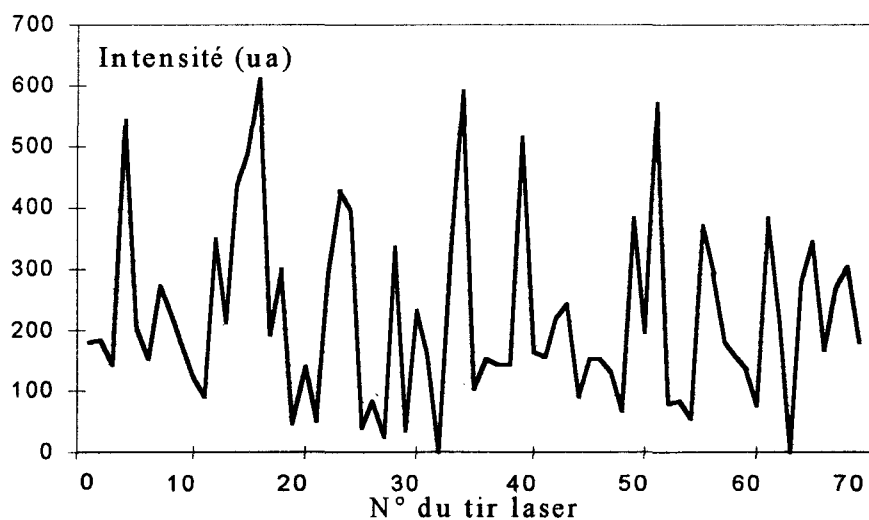


Figure IV-15
variations de l'intensité REMPI tir après tir observées sur O₂ à 287,7 nm

e) Le dispositif d'atténuation en énergie

L'analyseur numérique de signaux est déclenché par le signal d'une photodiode qui permet aussi la mesure instantanée de l'énergie de l'impulsion laser. La photodiode intercepte

4% de l'intensité laser grâce à une lame séparatrice disposée sur le banc optique (Figure IV-13). De cette façon, l'intensité du signal délivré par la photodiode est directement proportionnelle à l'intensité laser du faisceau transmis par la lame.

L'étude de l'évolution du signal REMPI en fonction de l'intensité laser est alors réalisée grâce à différentes lames atténuatrices et grâce à un atténuateur d'énergie continu, disposés avant la lame séparatrice. La fonction de l'atténuateur continu est de couvrir les domaines en énergie délimités par les lames atténuatrices. Il se compose de deux lames en quartz suprasil (UV Grade) d'épaisseur 4 mm, d'inclinaisons variables et exactement opposées. L'atténuation en énergie est obtenue en augmentant l'inclinaison des lames car on augmente alors l'intensité du faisceau réfléchi par celles-ci, aux dépens de l'intensité du faisceau transmis. Au cours de cette opération, les caractéristiques géométriques de l'atténuateur permettent d'éviter toute déviation du chemin optique, de sorte que le point de focalisation laser au niveau de la source d'ions du spectromètre de masse reste inchangé.

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude porte sur O₂ et CH₃ en conditions de flammes laminaires de prémélange CH₄/O₂/Ar à différentes richesses. Le tableau IV-8 regroupe les compositions initiales pour les différentes flammes utilisées. A chaque fois, le débit volumique total est de 334,3 l/h et la pression dans l'enceinte de combustion est de 40 Torr. Dans nos conditions expérimentales, la densité moléculaire maximale de O₂ et CH₃ au niveau de la source d'ions est estimée à $4 \cdot 10^{12}$ et $7,5 \cdot 10^{10}$ molécules.cm⁻³ respectivement (Annexe VI).

CH ₄ /O ₂ /Ar	%CH ₄	%O ₂	%Ar
Φ = 0,8	8	20,2	71,8
Φ = 0,9	8,7	19,5	71,8
Φ = 1	9,4	18,8	71,8
Φ = 1,1	10	18,2	71,8
Φ = 1,18	10,5	17,7	71,8

Tableau IV-8
compositions initiales des flammes utilisées

1) L'oxygène moléculaire

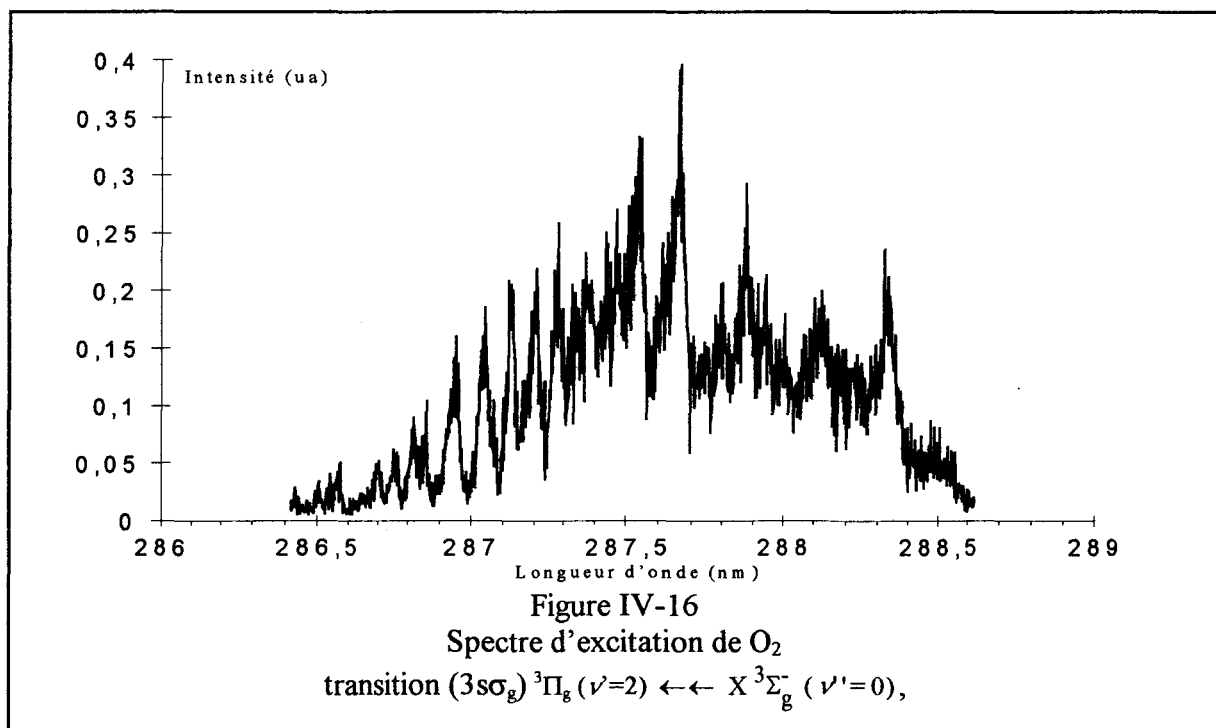
Dans un premier temps, la technique REMPI a été mise au point à partir de O₂ qui présente l'avantage d'être une espèce stable dont on peut facilement faire varier la concentration sur une large gamme et vérifier ainsi la linéarité de la chaîne de mesure.

a) Spectre d'excitation REMPI de O₂

Le balayage continu en longueur d'onde est réalisé entre 286 et 288,5 nm. Seul O₂ est introduit dans l'enceinte de combustion où règne une pression de 66 Torr. L'énergie par pulse est de 10 mJ environ.

La figure IV-16 montre que le spectre d'excitation obtenu pour la transition

$(3\sigma_g)^3\Pi_g (\nu'=2) \leftarrow\leftarrow X^3\Sigma_g^- (\nu'=0)$, ne présente pas une structure résolue. Une explication probable est la prédissociation à partir de l'état de Rydberg résonant par interférence avec l'état de valence $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p) (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^3; ^3\Pi_g$ (Cartwright et col., 1973; Sur et col., 1986; Johnson et col., 1987). Le processus de prédissociation entraîne une diminution de la durée de vie de l'état intermédiaire résonant, dont la conséquence est une augmentation de la largeur des raies de transition. Le maximum du signal REMPI est observé à 287,7 nm environ. A cette longueur d'onde, le rapport Signal/Bruit, estimé à partir du spectre d'excitation, est égal à 25/1.



b) Etude en énergie

L'évolution du signal REMPI à 287,7 nm en fonction de l'intensité délivrée par la photodiode est observée dans la flamme CH₄/O₂/Ar stoechiométrique et lorsque seul O₂ est introduit dans l'enceinte de combustion (40 Torr). A titre d'exemple, la figure IV-17 montre les résultats obtenus dans le dernier cas. Chaque point est une moyenne sur 500 tirs laser. Les pentes du logarithme de l'intensité du signal REMPI en fonction du logarithme de l'intensité laser sont respectivement égales à $3,06 \pm 0,2$ et $2,99 \pm 0,1$ pour la flamme et pour O₂ pur. Ces résultats sont compatibles avec un mécanisme (2+1) REMPI (voir traitement cinétique, paragraphe I-A-2; cas a).

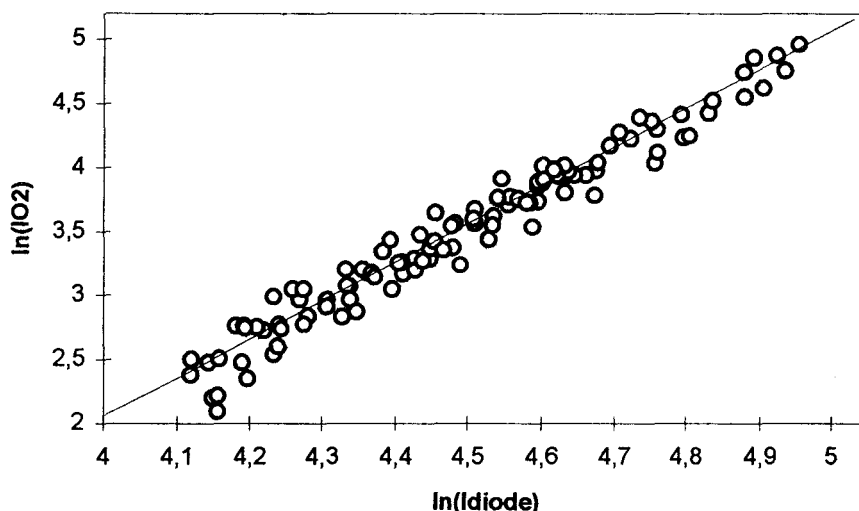


Figure IV-17

Etude en fonction de l'énergie pour la transition $(3s\sigma_g)^3\Pi_g (\nu=2) \leftarrow \leftarrow X^3\Sigma_g^- (\nu'=0)$ du signal REMPI dû à O₂ pur, pente = $2,99 \pm 0,1$, coefficient de corrélation = 0,9795

c) Profil expérimental

La figure IV-18 montre l'évolution du signal REMPI que nous avons observé à 287,7 nm, en fonction de la concentration en O₂ pour différents mélanges (O₂ + Ar). La linéarité obtenue indique que le processus de désactivation de l'état $(3s\sigma_g)^3\Pi_g$ par « auto-quenching » observé par Tjossem et col. (1988) dans le cas d'une détection in-situ, est logiquement éliminé lorsque l'ionisation est produite après prélèvement par faisceau moléculaire. Ainsi, les conditions de détection (in-situ ou après prélèvement) exercent un rôle très important sur le

mécanisme REMPI. Tjossem et col. ont montré que lorsque le processus « d'auto-quenching » intervient de façon significative au cours du mécanisme REMPI, il est impossible de suivre l'évolution de la concentration de l'espèce excitée.

Dans nos conditions expérimentales de prélèvement, l'étude du profil relatif de O_2 est possible puisqu'aucun processus de désactivation par quenching n'est apparent. La figure IV-19 montre le profil relatif obtenu dans la flamme $CH_4/O_2/Ar$ stoechiométrique. L'énergie par pulse est de 10 mJ. Chaque point de mesure est une moyenne sur 500 tirs laser ce qui permet d'atteindre une reproductibilité du signal moyenné comprise entre 6 et 7 % à 500 μm de la surface du brûleur.

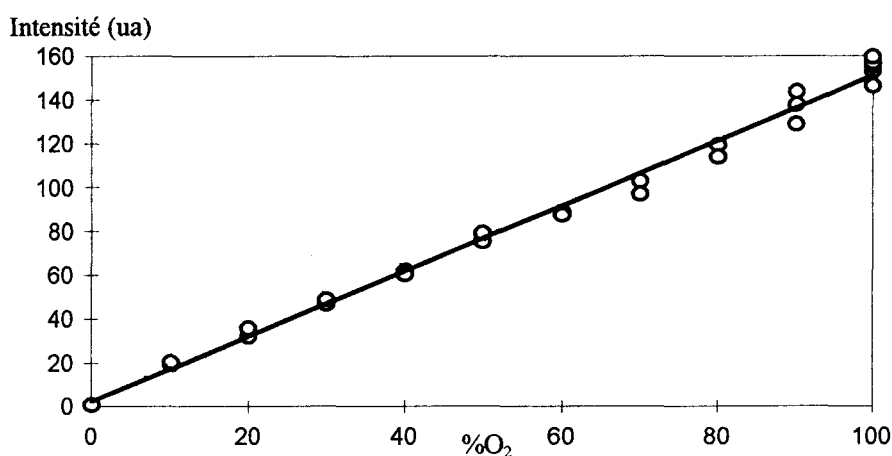


Figure IV-18
Evolution du signal REMPI de O_2 en fonction de sa concentration
coefficient de corrélation = 0,99

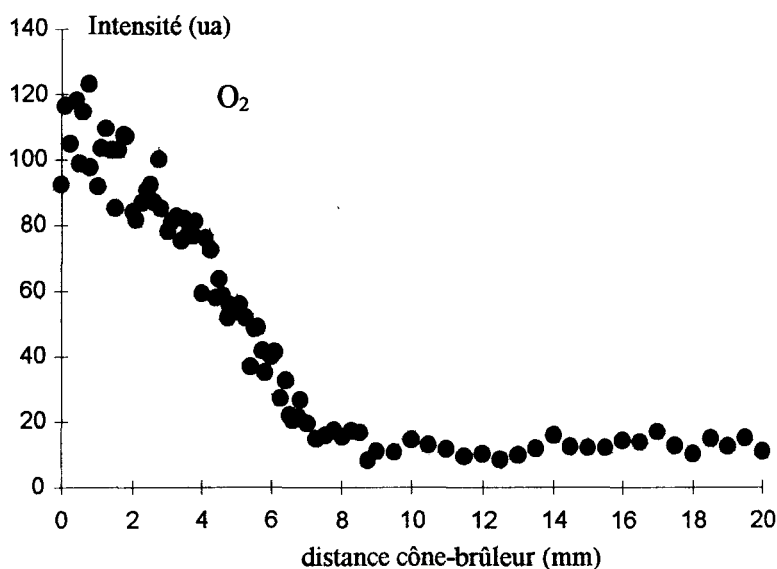


Figure IV-19
Profil relatif de O_2 dans la flamme $CH_4/O_2/Ar$ stoechiométrique

2) Le radical méthyle

Nous avons vu qu'il est possible d'ioniser CH₃ selon un mécanisme en (1+1) REMPI (Danon et col., 1982), en (2+1) REMPI (Hudgens et col., 1983) ou en (3+1) REMPI (Digiuseppe et col., 1982). Le mécanisme en (1+1) REMPI est probablement celui qui offre le meilleur rendement d'ionisation car un seul photon suffit à exciter la molécule. Malheureusement, ce mécanisme est difficile à mettre en oeuvre car il fait appel à deux longueurs d'onde différentes. Inversement, le mécanisme en (3+1) REMPI proposé par Digiuseppe et col. est probablement celui qui offre le rendement d'ionisation le plus faible. Nous avons donc choisi d'étudier CH₃ selon les mécanismes en (2+1) REMPI qui font intervenir les transitions $4p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow \leftarrow X^2A_2''$ et $3p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow \leftarrow X^2A_2''$ (Hudgens et col., 1983) et qui, dans notre cas, sont les mieux adaptés à l'étude de CH₃. La première transition se produit aux environs de 286 nm, c'est-à-dire à une longueur d'onde voisine de celle qui est employée pour observer la transition

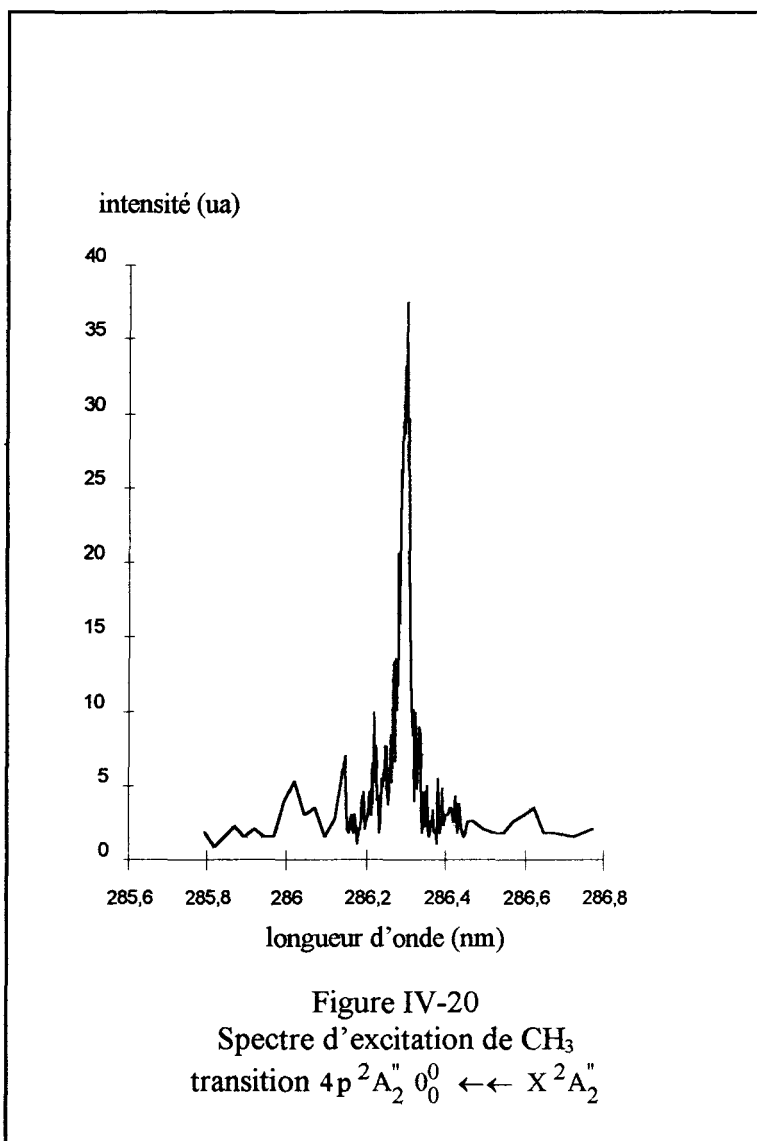
$(3s\sigma_g)^3\Pi_g (\nu=2) \leftarrow \leftarrow X^3\Sigma_g^- (\nu'=0)$ de O₂. Il a donc été possible de détecter O₂ et CH₃ avec le même colorant et les mêmes réglages optiques. Cette propriété a été exploitée afin de faciliter la détection de CH₃ autour de 286 nm, à partir des réglages effectués pour O₂ qui est plus facile à détecter que CH₃ en conditions de flammes, car cette espèce y est présente en plus forte concentration.

a) Transition $4p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow \leftarrow X^2A_2''$

a-1) Spectre d'excitation REMPI

Le balayage est réalisé entre 285,8 et 286,8 nm dans la flamme CH₄/O₂/Ar stoechiométrique. La figure IV-20 présente le spectre d'excitation obtenu. L'énergie par pulse est de 5 mJ environ et chaque point est une moyenne sur 500 tirs laser (cette méthode est préférée au balayage continu à cause de la dispersion du signal tir à tir). Entre 286,2 et 286,4 nm, la mesure est prise tous les 0,0025 nm. De part et d'autre de cet intervalle, la mesure est prise tous les 0,025 nm.

Le spectre d'excitation présente un maximum à 286,3 nm. A cette longueur d'onde, le rapport Signal/Bruit évalué à partir du spectre d'excitation, est égal à 20/1. Contrairement à O₂, le spectre d'excitation présente une structure résolue.



a-2) Etude en énergie

La figure IV-21 montre l'évolution de l'intensité du signal REMPI dû à CH_3 en fonction de l'intensité du signal délivré par la photodiode. Les mesures sont effectuées dans la flamme $CH_4/O_2/Ar$ stoechiométrique. Chaque point est une moyenne sur 500 tirs laser. La pente du logarithme de l'intensité du signal REMPI en fonction du logarithme de l'intensité laser, est égale à $2,97 \pm 0,2$, ce qui est compatible avec un mécanisme (2+1) REMPI (voir traitement cinétique, paragraphe I-A-2).

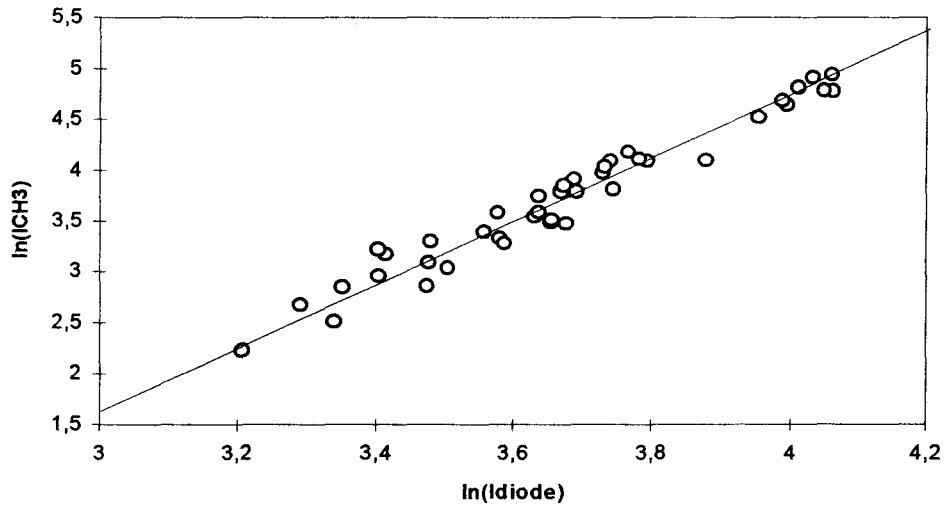
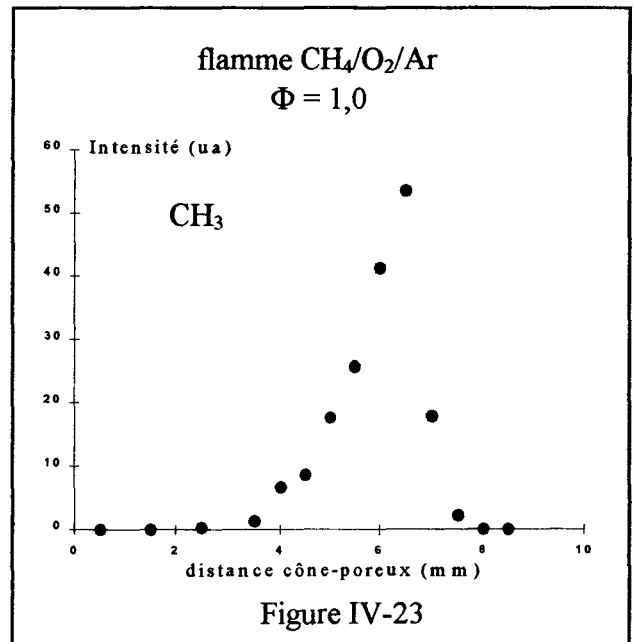
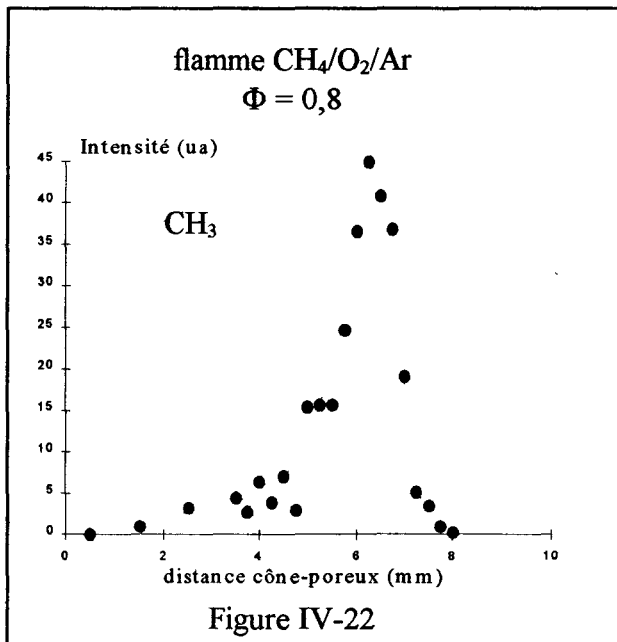


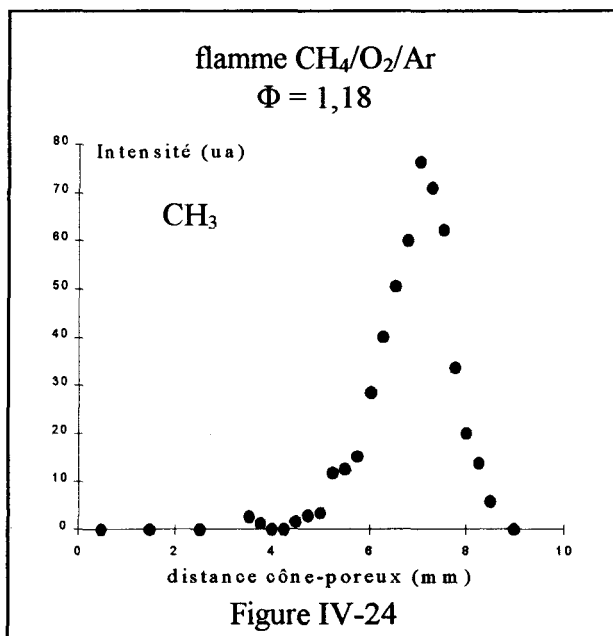
Figure IV-21

Etude en fonction de l'énergie du signal REMPI dû à CH_3 pour la transition $4p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow X^2A_2''$, pente = $2,97 \pm 0,2$, coefficient de corrélation = 0,978

a-3) Profils expérimentaux

Les profils relatifs sont dressés dans les flammes $CH_4/O_2/Ar$ pour un facteur de richesse compris entre 0,8 et 1,18 (Figures IV-22, IV-23 et IV-24). L'énergie par pulse est de 5 mJ environ, c'est-à-dire sans atténuation du faisceau laser. Chaque point est une moyenne sur 500 tirs laser.



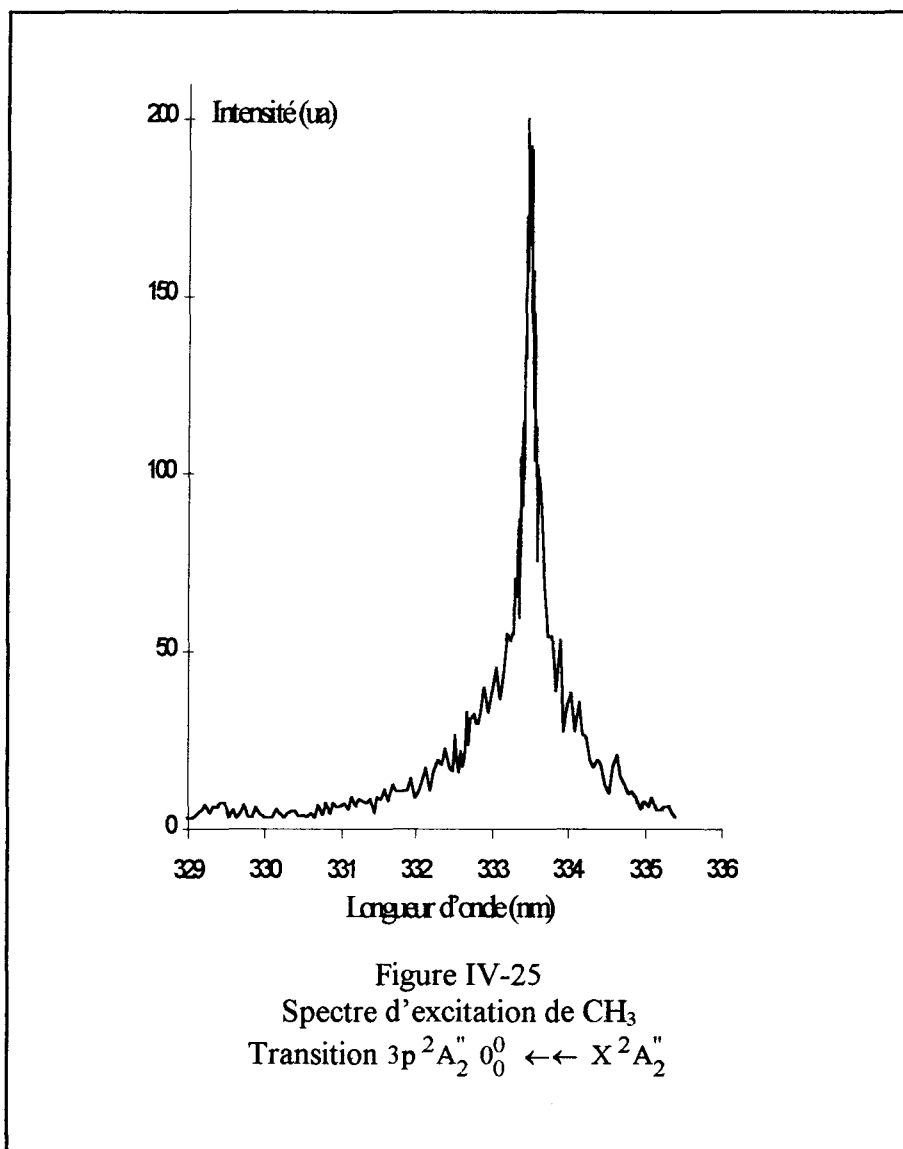


b) Transition $3p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow \leftarrow X^2A_2''$

b-1) Spectre d'excitation REMPI

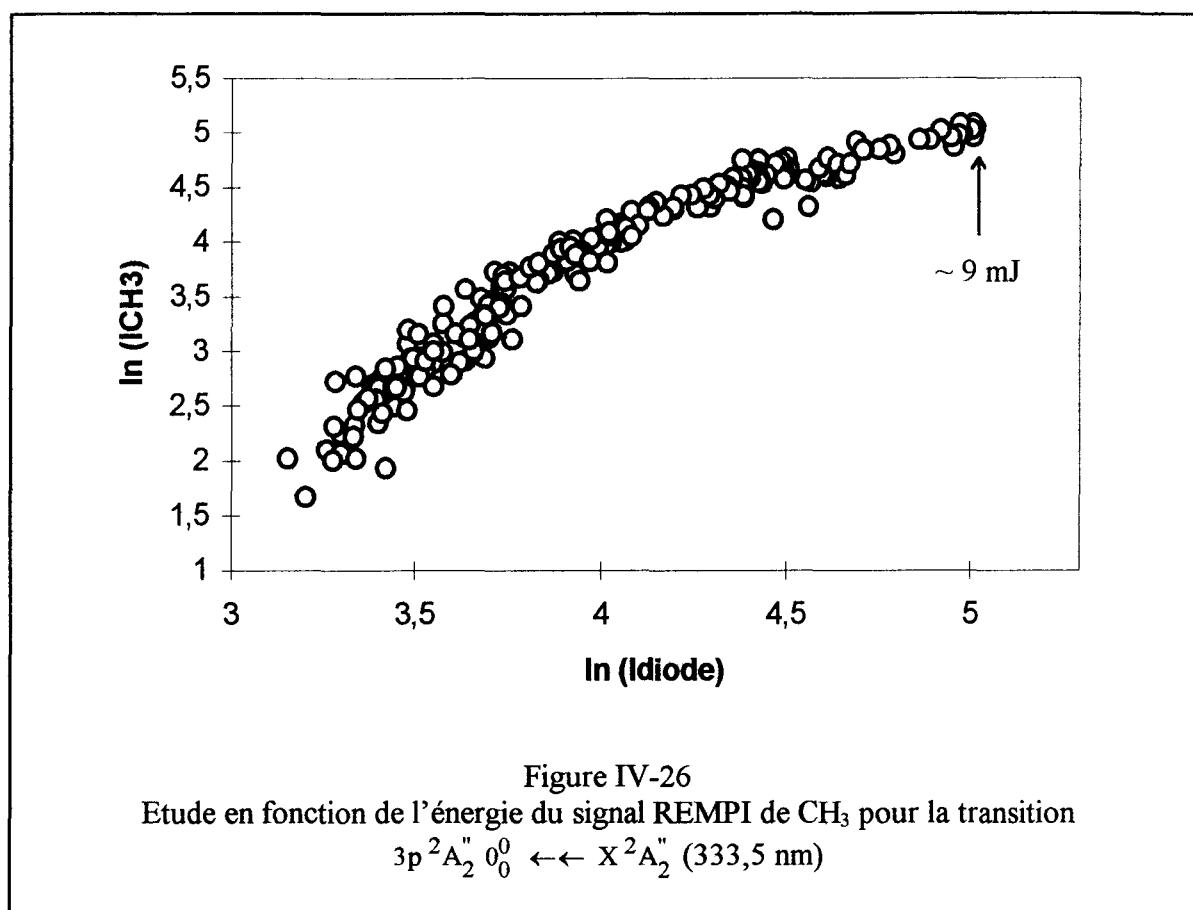
Le domaine de longueurs d'onde couvert est compris entre 329 et 335,5 nm. Le signal est observé dans la flamme CH₄/O₂/Ar stoechiométrique. L'énergie par pulse est de 9 mJ environ et chaque point de mesure est une moyenne sur 500 tirs laser. La mesure est prise tous les 0,0025 nm aux alentours du maximum observé. Elle est prise tous les 0,05 nm ailleurs. La figure IV-25 montre le spectre d'excitation obtenu. Le maximum correspondant à l'origine de la transition $3p^2A_2'' \leftarrow \leftarrow X^2A_2''$ est détecté à 333,5 nm. A cette longueur d'onde, le rapport Signal/Bruit évalué à partir du spectre d'excitation est égal à 50/1.

Dans nos conditions expérimentales, les conditions de sensibilité du spectromètre de masse ne permettent pas de mettre en évidence la transition $3p^2A_2'' 2_1^1 \leftarrow \leftarrow X^2A_2''$ observée par Hudgens et col. à 329,4 nm (1983) et nous n'avons pas tenté d'analyser la structure vibrationnelle de l'état $3p^2A_2''$ à d'autres longueurs d'onde.



b-2) Etude en énergie

La figure IV-26 montre que l'évolution de l'intensité du signal REMPI en fonction de l'intensité laser ne correspond à aucun des cas développés dans le traitement cinétique des processus d'interaction (paragraphe I-A-2; cas a, b ou c). Il est cependant possible de décrire l'évolution du signal comme une succession de droites dont les pentes sont comprises entre 1,4 et 2,8. Ceci suggère que dans la gamme d'énergie étudiée (entre 1,5 et 9 mJ par impulsion environ), les différents processus d'interaction qui interviennent au cours du mécanisme REMPI ont une contribution relative très sensible à l'énergie laser. Dans leurs conditions expérimentales de détection in-situ, Meier et col. (1987) trouvent une pente égale à

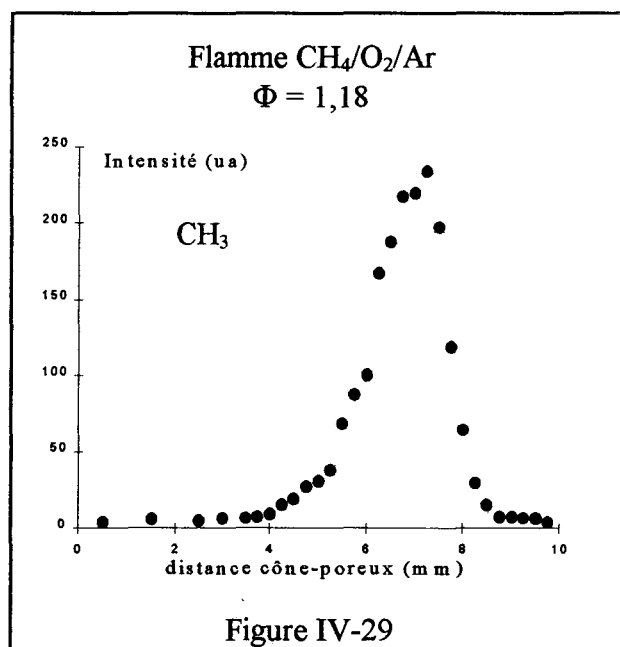
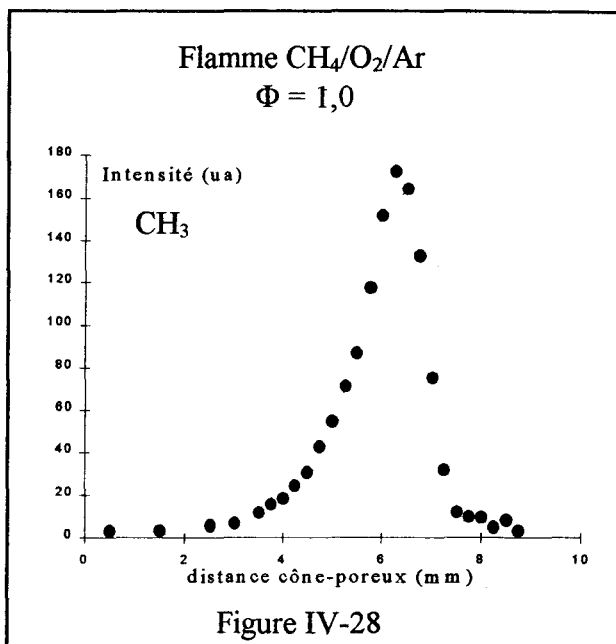
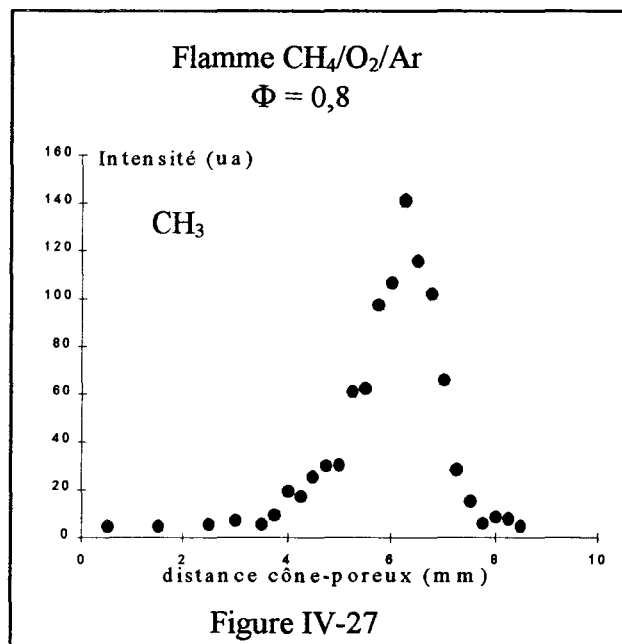


$2,97 \pm 0,07$ pour les expériences en réacteur à écoulement, et $3,02 \pm 0,11$ pour les expériences en condition de flamme laminaire de prémélange CH_4/O_2 stabilisée à basse pression (les auteurs ne précisent pas la gamme d'énergie). Ceci montre une fois de plus que le mécanisme REMPI est très sensible aux conditions de détection.

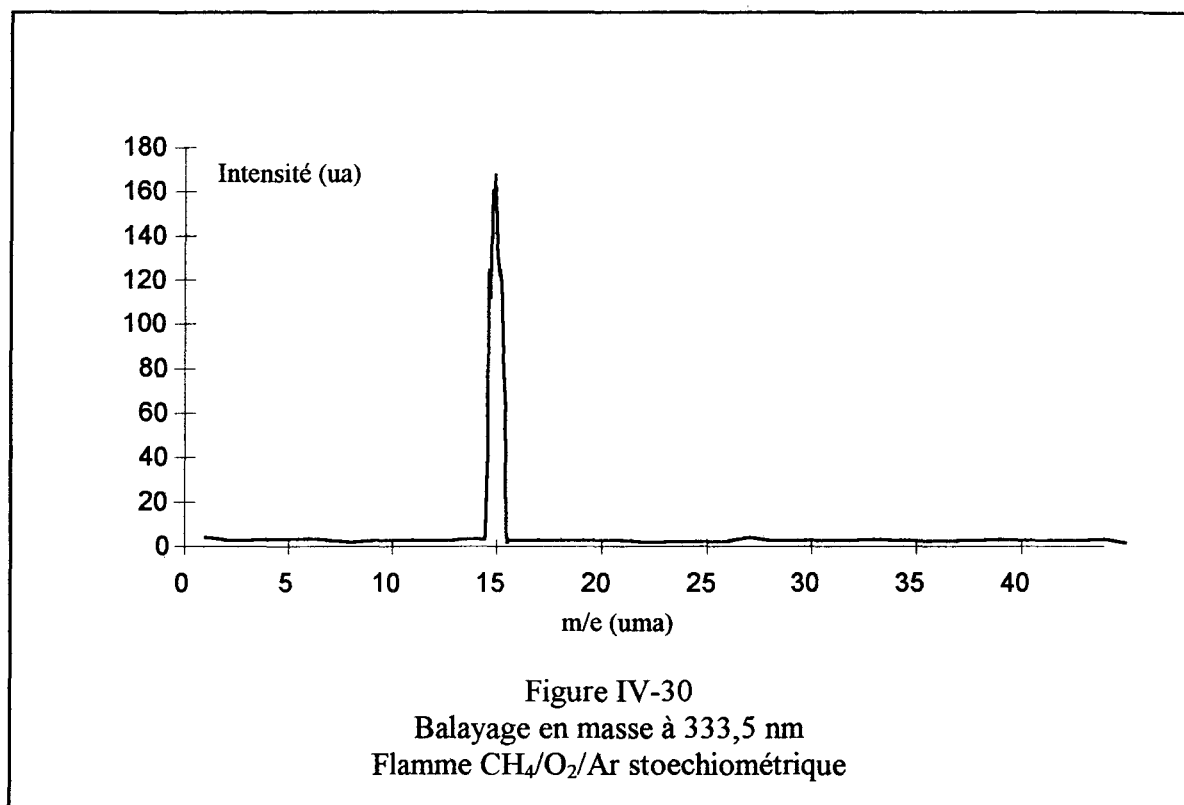
b-3) Profils expérimentaux

Les profils relatifs de CH_3 sont dressés dans les flammes $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 0,8; 1$ et $1,18$). L'énergie par pulse est de 9 mJ. Chaque point est une moyenne sur 500 tirs laser.

Les résultats obtenus sont donnés sur les figures IV-27, IV-28 et IV-29. Pour la flamme stoechiométrique, la reproductibilité du signal moyenné est égale à 11,5 % au maximum du profil relatif.



A notre connaissance, toutes les études relatives au profil de CH_3 en conditions de flamme utilisent la transition $3p^2A_2'' \leftarrow X^2A_2''$. Dans chaque étude, la détection est produite au moyen d'une sonde optogalvanique. Par conséquent, il nous a semblé intéressant de vérifier que, dans nos conditions expérimentales, aucune autre espèce prélevée n'est susceptible d'être ionisée à 333,5 nm. La figure IV-30 montre le balayage en masse entre 0 et 45 uma dans la flamme $CH_4/O_2/Ar$ stoechiométrique: le seul signal détecté est produit à 15 uma.



3) Validation de la méthode expérimentale

Afin de valider notre méthode expérimentale, nous avons comparé les profils obtenus par REMPI avec ceux obtenus lorsque l'ionisation est produite par bombardement électronique (Figures IV-31, IV-32, IV-33 et IV-34). Dans les deux cas, les profils sont dressés dans les mêmes conditions de prélèvement. Pour l'impact électronique, la pression résiduelle dans l'enceinte d'analyse est de plus abaissée grâce au panneau cryogénique. Le profil de CH_3 , obtenu pour l'ionisation par bombardement électronique, est établi à 11 eV afin d'éviter la fragmentation d'espèces de masse supérieure. Le profil de O_2 est établi à 25,5 eV.

Comme la sensibilité de détection est différente suivant la méthode d'ionisation, il est nécessaire de normaliser les signaux entre eux: Dans le cas de O_2 , les signaux sont normalisés à 500 μm de la surface du brûleur. Dans le cas de CH_3 , les signaux REMPI obtenus à 286,3 nm et 333,5 nm sont normalisés par rapport au signal obtenu par bombardement électronique, au maximum des profils relatifs pour la flamme $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 1,18$). Les facteurs de normalisation, respectivement à 286,3 et 333,5 nm pour la flamme riche, sont ensuite appliqués aux profils REMPI dans le cas des flammes $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 0,8$) et $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 1$).

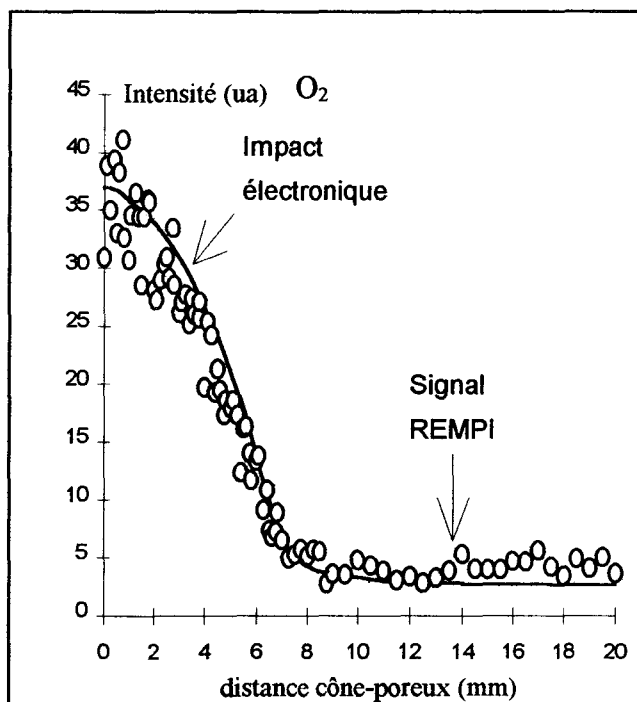


Figure IV-31
 Profils de O_2 par photoionisation (○) et par bombardement électronique (trait)
 Flamme $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 1$)

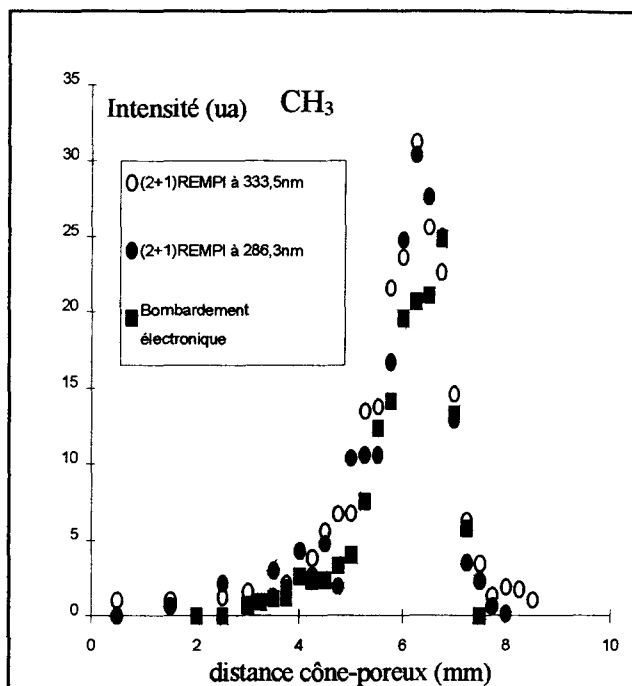


Figure IV-32
 Profils de CH_3 par photoionisation et par bombardement électronique
 Flamme $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 0,8$)

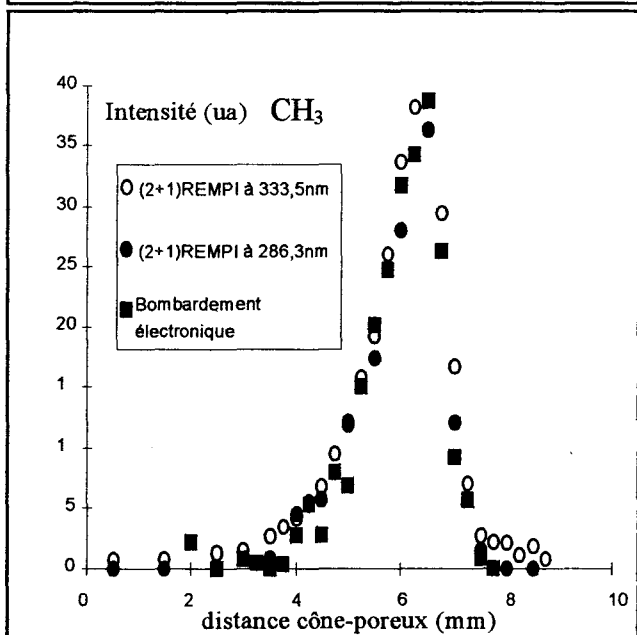


Figure IV-33
 Profils de CH_3 par photoionisation et par bombardement électronique
 Flamme $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 1$)

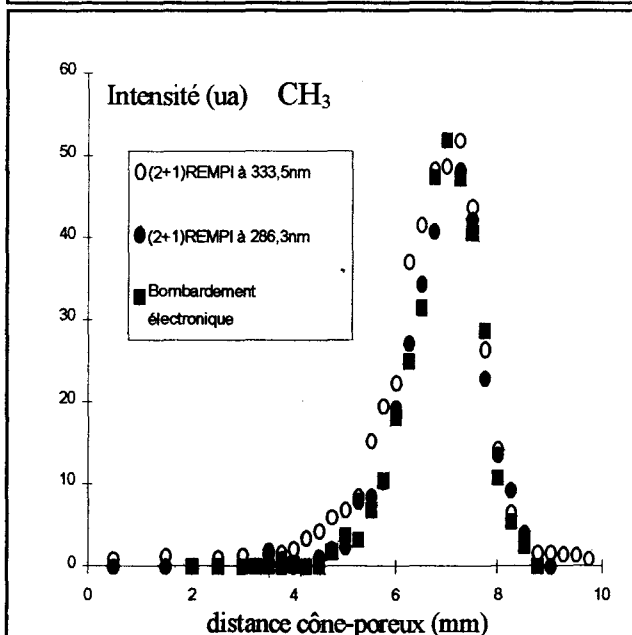


Figure IV-34
 Profils de CH_3 par photoionisation et par bombardement électronique
 Flamme $CH_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 1,18$)

La dispersion du profil REMPI dans le cas de O₂ est supérieure à celle du profil obtenu lorsque l'ionisation est produite par bombardement électronique. Cependant, l'évolution globale de O₂ le long de la zone réactionnelle est bien respectée, ce qui confirme que le processus de quenching de l'état intermédiaire résonant est bien absent du mécanisme REMPI.

Les profils REMPI de CH₃ sont similaires pour les deux longueurs d'onde employées, quel que soit le facteur de richesse. Les maximums des profils REMPI de CH₃ à 286,3 et 333,5 nm dans le cas de la flamme pauvre, sont supérieurs au maximum observé dans le cas de l'ionisation par bombardement électronique. Par contre ils reproduisent parfaitement les résultats obtenus pour l'impact électronique, dans le cas de la flamme stoechiométrique. Qualitativement, les profils de CH₃ sont identiques quelle que soit la technique d'ionisation dans le cas de la flamme riche.

La figure IV-35 montre l'évolution du maximum du signal de CH₃ en fonction de la richesse, dans le cas de l'ionisation par bombardement électronique et dans le cas des mécanismes REMPI à 286,3 et 333,5 nm. Les signaux sont normalisés entre eux à $\Phi = 1,18$. Pour l'excitation à 333,5 nm, les résultats obtenus dans le cas des flammes CH₄/O₂/Ar ($\Phi = 0,9$ et $1,1$) sont également représentés. Nous remarquons que l'évolution en fonction de la richesse est identique quelle que soit la technique d'ionisation utilisée, sauf dans le cas de la flamme pauvre à $\Phi = 0,8$ pour laquelle le signal REMPI est plus important que celui obtenu par impact électronique.

D'une manière générale, nous avons observé que la sensibilité de détection de O₂ et CH₃ est bien meilleure lorsqu'on utilise l'impact électronique. Le caractère continu de l'ionisation et le volume d'ionisation, nettement plus important dans le cas de l'utilisation de l'impact électronique, conduisent en effet à une sensibilité plus grande.

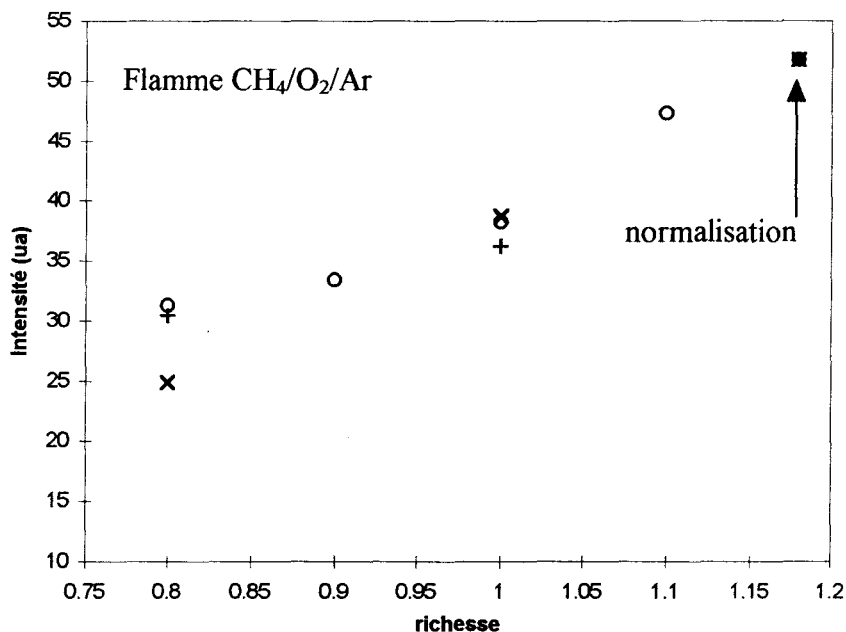


Figure IV-35

Evolution du signal maximal de CH₃ en fonction de la richesse à 286,3 nm (+), à 333,5 nm (○) et par bombardement électronique (x)

V) CONCLUSION

Nous avons mis au point et présenté les premiers résultats obtenus au laboratoire en utilisant la technique de photoionisation laser au sein d'un faisceau moléculaire prélevé dans une flamme.

L'étude porte sur l'oxygène moléculaire et sur le radical méthyle, notamment en conditions de flammes. L'ionisation est réalisée au sein du faisceau moléculaire issu de la flamme et les ions produits sont ensuite séparés par un spectromètre de masse à filtre quadripolaire.

• Les spectres d'excitation REMPI concernant les transitions:

- $(3s\sigma_g)^3\Pi_g(\nu'=2) \leftarrow\leftarrow X^3\Sigma_g^-(\nu'=0)$ de O₂,

- $4p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow\leftarrow X^2A_2''$ et $3p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow\leftarrow X^2A_2''$ de CH₃,

sont établis. Les résultats obtenus sont parfaitement compatibles avec ceux issus de la littérature:

- Le spectre d'excitation de O₂ présente une structure non résolue à cause de l'interaction entre l'état Rydberg intermédiaire résonant et un état de valence entraînant la prédissociation de la molécule de O₂ excitée.

- Les spectres d'excitation de CH₃ présentent un maximum à 286,3nm et à 333,5nm respectivement pour les transitions $4p\ ^2A_2''\ 0_0^0 \leftarrow X\ ^2A_2''$ et $3p\ ^2A_2''\ 0_0^0 \leftarrow X\ ^2A_2''$.

• Nous avons également présenté un traitement cinétique des processus qui interviennent au cours d'un mécanisme (2+1) REMPI. En faisant certaines hypothèses, il est possible de prévoir l'évolution du signal REMPI en fonction de l'énergie de l'impulsion laser. Dans ce cas, l'expérience reproduit bien la théorie pour O₂ à 287,7 nm et CH₃ à 286,3 nm. L'évolution du signal REMPI de CH₃ à 333,5 nm en fonction de l'intensité laser, pourrait faire l'objet d'une étude plus approfondie.

• Les profils relatifs de O₂ et CH₃ sont établis dans la flamme CH₄/O₂/Ar pour différentes richesses:

- Le profil de O₂ est établi dans la flamme CH₄/O₂/Ar stoechiométrique à 287,7 nm. A notre connaissance, il s'agit du premier profil de O₂ établi en conditions de flamme et par photoionisation. Les problèmes de quenching rencontrés par Tjossem et col. (1988) sont évités grâce au prélèvement par faisceau moléculaire.

- Les profils relatifs de CH₃ à 286,3 et 333,5 nm sont dressés dans les flammes CH₄/O₂/Ar de richesse $\Phi=0,8; 1; 1,18$ et $\Phi = 0,8; 0,9; 1; 1,1; 1,18$ respectivement. A notre connaissance, nous présentons le premier profil relatif de CH₃ obtenu à 286,3 nm et en condition de flamme. L'interférence due à l'ionisation de O₂ est évitée grâce à l'utilisation du filtre de masse quadripolaire et les profils obtenus respectivement à 286,3 nm et 333,5 nm sont similaires. Aucune interférence en masse n'est observée à 333,5 nm, dans le cas de la flamme CH₄/O₂/Ar stoechiométrique ce qui rend possible l'utilisation d'une sonde optogalvanique à cette longueur d'onde. Il convient néanmoins de vérifier, dans ce cas, que la conductivité électrique du milieu sondé est uniforme sur toute la zone réactionnelle. L'ionisation après prélèvement permet de s'affranchir de ce problème.

• Enfin, la technique expérimentale d'ionisation par mécanisme REMPI est validée en comparant les profils obtenus avec ceux établis en condition d'ionisation par bombardement électronique.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Une technique expérimentale d'analyse de structure de flammes par **Spectrométrie de Masse couplée à un prélèvement par Faisceau Moléculaire et ionisation par bombardement électronique (FM/SM)** a été mise au point au laboratoire.

Les premiers résultats obtenus concernent l'analyse de flammes laminares de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($0,7 \leq \Phi \leq 1,2$) et $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\Phi = 1$) stabilisées à 40 Torr. L'étude porte sur les 17 espèces chimiques détectées, à savoir: CH_4 , C_2H_6 , O_2 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_2O , CH_3 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , H , O et OH . La méthode adoptée est validée en comparant nos résultats expérimentaux avec d'autres résultats issus de la littérature.

Les **résultats expérimentaux** sont également comparés avec ceux obtenus par **modélisation**. Dans ce cas, les profils de température expérimentaux, établis par thermocouple recouvert, sont imposés comme données d'entrée du code de simulation PREMIX.

Deux mécanismes chimiques disponibles dans la littérature sont postulés. Le premier a été mis au point par Hennessy et col. (1986); il comporte 23 espèces chimiques impliquées dans 63 réactions élémentaires réversibles. Le second mécanisme est issu des travaux de Tan (1994). Dans ce dernier cas, certains paramètres cinétiques du modèle ont été modifiés de façon à tenir compte de nos conditions de pression et à améliorer l'accord expérience-modélisation. Le modèle comprend alors 65 espèces chimiques impliquées dans 454 réactions élémentaires.

Quel que soit le modèle utilisé, la comparaison expérience - modélisation est satisfaisante pour les espèces présentes dans les gaz brûlés. Par contre, le modèle issu des travaux de Hennessy et col. ne reproduit pas de façon satisfaisante l'évolution des hydrocarbures intermédiaires en C_1 et C_2 , contrairement au modèle de Tan modifié.

L'analyse des vitesses des réactions a permis de dégager les **chemins réactionnels principaux** mis en jeu dans chacun des modèles:

● En ce qui concerne les voies d'oxydation en C_1 et C_2 , peu de désaccords sont observés.

● Dans le cas des voies de transfert $C_1 \Rightarrow C_2$ (flamme $CH_4/O_2/Ar$) et $C_2 \Rightarrow C_1$ (flamme $C_2H_6/O_2/Ar$), des désaccords importants apparaissent. Grâce à la confrontation expérience - modélisation et dans nos conditions expérimentales, deux schémas réactionnels de transfert $C_1 \Rightarrow C_2$ et $C_2 \Rightarrow C_1$ sont mis en évidence.

● Les schémas réactionnels qui interviennent le long de la voie d'oxydation en C_3 sont mis en évidence, uniquement dans le cas du modèle de Tan modifié. Par comparaison expérience - modélisation dans le cas de la flamme $C_2H_6/O_2/Ar$ ($\Phi = 1$), un schéma réactionnel de transfert $C_2 \Rightarrow C_3$ est également mis en évidence. L'étude ultérieure de la flamme $C_3H_8/O_2/Ar$ ($\Phi = 1$) devrait permettre d'établir le schéma réactionnel de transfert $C_3 \Rightarrow C_2$ inverse.

L'influence de la pression et de la dilution sur les différents schémas réactionnels de transfert pourrait faire l'objet d'une analyse ultérieure plus approfondie.

Une technique expérimentale d'analyse par **Spectrométrie de Masse couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire et photoionisation laser (FM/SM/ REMPI)** a été mise au point.

L'étude porte sur O_2 et CH_3 dans le cas de flammes laminaires de prémélange $CH_4/O_2/Ar$ ($0,7 \leq \Phi \leq 1,2$) stabilisées à 40 Torr.

A notre connaissance, nous présentons les premiers profils de O_2 (transition $(3s\sigma_g)^3\Pi_g (\nu=2) \leftarrow\leftarrow X^3\Sigma_g^- (\nu'=0)$) et CH_3 (transition $4p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow\leftarrow X^2A_2''$) obtenus en condition de flamme.

La transition $3p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow\leftarrow X^2A_2''$ de CH_3 est également étudiée. Les profils sont validés en les comparant avec ceux établis lorsque l'ionisation est produite par bombardement électronique.

La technique REMPI doit maintenant être mise à profit pour l'étude d'espèces qui sont difficilement accessibles, en condition de flamme, par ionisation par bombardement électronique. A titre d'exemple, il serait intéressant de dresser un profil relatif de CO à 434,3 nm dans la flamme $C_2H_6/O_2/Ar$, de façon à éviter les participations de C_2H_4 et C_2H_6 dans les

Conclusion générale

gaz frais et dans le front de flamme. Le profil pourrait ensuite être (facilement) calibré dans la région des gaz brûlés, en utilisant l'ionisation par impact électronique, dans les mêmes conditions de prélèvement. Cette méthode présenterait alors une alternative intéressante à la FM/SM classique. Il serait également judicieux de suivre l'évolution de HCO et C₂H₅ par photoionisation laser, notamment dans le cas de la flamme C₂H₆/O₂/Ar stoechiométrique où ces deux espèces participent de façon significative au schéma réactionnel de transfert C₂ => C₁. Différentes méthodes de mesure quantitative par REMPI ont été présentées. Malheureusement, aucune de ces méthodes n'est directement applicable dans nos conditions expérimentales. Une étude pourrait donc être entreprise dans ce sens.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AHRENS J., KOVACS R., SHAFRANOVSKI E.A. et HOMANN (1994);** Ber. Bunsenges. Phys. Chem.; 98; p265.
- ASHKENAS H. et SHERMAN F.S. (1966);** Rarefied Gas Dynamics; Proc. of the 4th. (Int.) Symp.; Vol. 2; De Leeuw J.H. Ed.; p84.
- BALDWIN M.P. et GOLDEN D.M. (1978);** Chem. Phys. Lett.; 55; 350.
- BARJ M. (1980);** « Etude des phénomènes de combustion par Spectrométrie Raman Laser Résolue dans le temps et dans l'espace » Thèse de troisième cycle de l'Université des Sciences et Technologies de Lille; Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman.
- BARTELS M., EDELBUTTEL-EINHAUS et HOYERMANN K. (1990);** Twenty third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute; p131.
- BASTIN E. (1989);** « Etude du mécanisme de formation des précurseurs des particules de suies dans des flammes $C_2H_2/O_2/Ar$ » Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI; Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans.
- BERMUDEZ G. et PFEFFERLE L. (1995);** Combustion and Flame; 100; p41.
- BERNSTEIN J.S., SONG. X.M. et COOL T.A. (1988);** Chem. Phys. Lett., Vol. 145; N° 3; p188.
- BERNSTEIN J.S. , FEIN A., CHOI J.B., SAUSA R.C., HOWARD S.L., LOCKE R.J. et MIZIOLEK A.W. (1993);** Combustion and Flame; 92; p85.
- BIER K. et SCHMIDT B. (1961);** Z. Angew. Phys.; 13; p493.
- BIORDI J.C., LAZZARA C.P. et PAPP J.F.(1973);** fourteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute; p367.
- BIORDI J.C., LAZZARA C.P. et PAPP J.F. (1974);** Combustion and Flame; 23; p73.
- BIORDI J.C. (1977);** Progress in Energy Combustion Science; 3; 151.
- BITTNER J.D. (1981);** « A molecular beam mass spectrometer study of fuel-rich and sooting benzene-oxygen flames ». Thèse de Doctorat de l'Institut de Technologies du Massachusset.
- BOESL U., WEICKHART C., ZIMMERMAN R., SCHMIDT S. et NAGEL H. (1993a);** SAE Technical Paper Series 930083, International Congress and Exposition, Detroit, Michigan; March 1-5.
- BOESL U., WEICKHART C., SCHMIDT S. NAGEL H et SCHLAG E.W. (1993b);** Rev. Sci. Instrum.; 64; 12; p3482.

BOUHRIA (1994); « Influence de la présence de dérivés chlorés sur la cinétique de combustion du méthane. » Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans.

BOWMAN B.R., PRATT D.T. et GROWE C.T. (1973); fourteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute; p819.

BOWMAN C.T. (1975); fifteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute; p869.

BUNTINX G. (1983); « Analyse spatiale des mélanges gazeux par Spectrométrie Raman Laser Multicanale en Impulsion ». Thèse de Troisième Cycle de l'Université des Sciences et Technologies de Lille; Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman.

BURCAT A. (1984); Thermochemical Data for Calculation; Combustion Chemistry. WC Gardiner Ed. Springer-Verlag; New York; 455.

CAMPARGUE R. (1972); Rapport du Commissariat à l'Energie Atomique; R 4213.

CARLIER M., PAUWELS J.F. et SOCHET L.R. (1984); Oxydation Communications 6; N° 1-4; p141.

CARTWRIGHT D.C., HUN W.J., WILLIAMS W., TRAJNAR S. et GODDARD W.A. (1973); Physical Review A, Vol. 8; N° 5; 2436.

CHEN P., COLSON D., CHUPKA W.A. et BERSON J.A. (1986); Journal of Physical Chemistry; 90; p2319.

CODDLING K. et MADDEN R.P. (1965); Journal of Chemical Physics; 42; 11; 3935.

COOL T.A. (1984); Applied Optics; Vol. 23; N° 10; p1559.

COOL T.A., BERNSTEIN J.S., SONG X.M. et GOODWIN P.M. (1988); twenty second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute; p1421.

CORRE C. (1991); « Structure d'une flamme en deux stades de butane. Action d'un additif antidétonnant: la n-méthylaniline ». Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille; Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion.

DANON J., ZACHARIAS H., ROTTKE H. et WELGE K.W. (1982); Journal of Chemical Physics; 76; 5; 2399.

DIGIUSEPPE T.G., HUDGENS J.W. et LIN M.C. (1982); Journal of Physical Chemistry; 86; p36.

DULCEY C.S. et HUDGENS J.W. (1986); Journal of Chemical Physics; 84; 10; p5262.

DUSHMAN S. (1962); Scientific Foundations of Vacuum Technique; 2^{ème} édition; Lafferty J.M. Ed.; p80.

DYKE J., JONATHAN N., LEE E. et MORISS A. (1976); J. Chem. Soc.; Faraday Trans; 2; 72; 1385.

ECKBRETH A.C., HALL R.J. et SHIRLEY J.A. (1979); Proc. 17th. Aerospace Sci. Meeting; New Orleans; January 1979 (paper 79-0083).

EDELMAN R.B. et FORTUNE O.F. (1969); AIAA Paper, N° 69; 86.

EGOLFOPOULOS F.N., DU D.X. et LAW C.K. (1991); Spring Technical Meeting og the Western States Section; The Combustion Institute; Boulder, Colorado.

EVANS S. et SIMMONS R.F. (1988); Twenty second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute; p1433.

FRISTROM R.M., PRESCOTT R. et GRUNFELDER C. (1957); Combustion and Flame; 1; 102.

FRISTROM R.M. et WESTENBERG A.A. (1965); Flamme Structure, MC Graw Hill Ed.; Chap VIII, p 152.

FRENKLACH M., WANG H., BOWMAN C.T., HANSON R.K., SMITH G.P., GOLDEN D.M., GARDINER W.C. et LISSIANSKI V. (1994); Twenty fifth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Poster Session 3, N° 26.

FUKUTANI S., SAKAGUSHI K., KUNIOSHI N. et JINNO H. (1991); Bull. Chem. Soc. Jpn.; 64; 1623.

GANDHI S.R. et BERNSTEIN R.B. (1986); Chemical Physics; 105; p423.

GARDINER W.C. Jr; et TROE J. (1984); Comb. Chem.; Chap 4; W.C. Gardiner Jr. Ed.; Springer; New York.

GASNOT L. (1995); « Application du couplage de la Fluorescence Induite par Laser et de la Chromatographie à l'étude de la formation du NO dans des flammes basse-pression Méthane-Air ». Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion.

GILBERT R.G., LUTHER K. et TROE J. (1983); Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, p169

GILMORE F.R. (1965); J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfert; Vol. 5; Pergamon Press Ltd.; p369.

GOLDMAN Y. (1987); Combustion, Science and Technology; 55; p169.

GOLDSMITH J.E.M. (1982); Optics Letters; 7; 9; p437.

GOLDSMITH J.E.M (1984); Twentieth. Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute; p1331.

GORDON S. et Mc. BRIDE B.J. (1971); NASA SP-273.

GRCAR J.F., KEE R.J., SMOOKE M.D. et MILLER R.A. (1986); Twenty first Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1773.

HEAP M.P., TYSON N.J., CHICANOVICZ J.E., GERSHMAN R., KAN C.J., MARTIN J.B. et LANIER W.S. (1977); Sixteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute; p535.

HEINEMANN-FIEDLER P. et HOYERMANN K. (1988); Ber. Bunsenges. Phys. Chem.; 92; p1472.

HEINZE J., HEBERLE N. et KOHSE-HOINGHAUS (1994); Chemical Physics Letters, 223, 305.

HENNESSY R.J., PEACOCK S.J. et SMITH D.B. (1984); Combustion and Flame; 58; p73.

HENNESSY R.J., ROBINSON C. et SMITH D.B. (1986); Twenty first Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, p761.

HERZBERG G. (1963); « Molecular Spectra and Molecular Structure »; Vol. 1; « Spectra of Diatomic Molecules »; Van Nostrand Company Ed.

HERZBERG G., (1966); « Molecular Spectra and Molecular Structure »; Vol. 3; « Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules »; Van Nostrand Reinhold Company Ed.

HIRSHFELDER J.O., CURTISS C.F. et CAMPBELL D.E. (1953); Fourth Symposium (International) on Combustion; p190.

HIRSHFELDER J.O., CURTISS C.F. et BIRD R.B. (1954); Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, New York.

HOCHGREB S. et DRYER F.L. (1992); Combustion and Flame; 91; p257.

HUDGENS J.W., DIGIUSEPPE T.G. et LIN M.C. (1983); Journal of Chemical Physics; 79; 2; p571

HUDGENS J.W. (1988); « Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy »; Vol. 4; S.H. Lin World Scientific Ed.; Singapore.

JANAF (1971); Thermochemical Tables; National Standard Reference Data Service; NRDS-NBS 37.

JOHNSON P.M., BERMAN M.R. et ZACKHEIM D. (1975); Journal of Chemical Physics; 62; 2500.

JOHNSON R.D., LONG G.R. et HUDGENS J.W. (1987); Journal of Chemical Physics; 87; 4; p1977.

KANTROWITZ A. et GREY J. (1951); Rev. Sci. Instrum.; 328; 22.

- KARRA S.B., GUTMAN D. et SENKAN S.M. (1988);** Combustion, Science and Technology; 60; 45.
- KASSEL L.S. (1928);** Journal of Physical Chemistry; 32; p225 et 1065.
- KEE R.J., GRGAR J.K., SMOOKE M.D. et MILLER R.A. (1985);** SANDIA Report; SAND-858240; Livermore, California.
- KEE R.J., RUPLEY F.M. et MILLER J.A. (1989);** « CHEMKIN II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics », SANDIA Report, SAND 89 - 8009, UC 401, Sept. 1989.
- KNUTH E.L. et KULUVA N.M. (1967);** A.G.A.R.D. Conf. Proc. Fr.; 12; 1-277.
- LAFAGE C. (1985);** « Technique d'échantillonnage par faisceau moléculaire couplée à un réacteur à écoulement rapide et à un spectromètre de masse. Réalisation et application à l'étude cinétique de la réaction $H + i-C_4H_{10} \Rightarrow$ produits ». Thèse de Troisième Cycle de l'Université des Sciences et Technologies de Lille; Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion.
- LANGLEY C.J. et BURGESS A.R. (1989);** Proc. R. Soc. Lond.; A 421; p259.
- LIN S.H., FUJIMURA Y., NEUSSER H.J. et SCHLAG E.W. (1984);** « MultiPhoton Spectroscopy of Molecules », Academic Press Inc. (London) Ltd.
- LINDEMANN F.A. (1922);** Trans Faraday Soc.; 17; p598.
- LONG C.R., JOHNSON R.D. et HUDGENS J.W. (1986);** Journal of Physical Chemistry; 90; 21; p4901.
- MAHNEN G. (1973);** « Contribution à l'étude du mécanisme de déflagrations, Flammes éthylène-oxygène. » Thèse de Doctorat de l'Université Catholique de Louvain.
- MARIUS R.A. (1952);** Journal of Chemical Physics; 20; p359.
- MARTENEY P. (1970);** Combustion, Science and Technology; 1; 461.
- MEIER U. et KOHSE-HOINGHAUS K. (1987);** Chemical Physics Letters; 142; 6; p498.
- MILLER J.A. et BOWMAN C.T. (1989);** Prog. Ener. Comb. Sci.; 15; 287.
- MILLER J.A., VOLPONI J.V., DURANT Jr J.L., GOLDSMITH J.E.M., FISK G.A. et KEE R.J. (1990),** Twenty third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp 187-194
- NAMIOKA T., OGAWA M. et TANAKA Y. (1962);** Proc. Int. Symp. Mol. Struct. Spectry, Tokyo; preprint N° B 208-1.
- OLSSON J.M. et ANDERSON I.I. (1987);** Combustion and Flame; 67; 99.

- PACZKO G., LEFDAL P.M. et PETERS N. (1986);** Twenty first Symposium (International) on Combustion, the Combustion Institute, pp 739-748.
- PARKER H.M., KUHLTHAU A.R. et ZAPATA R. (1960);** Rarefied Gas Dynamics, Proc. First International Symposium, F.M. Devienne Ed., pp 69-79, Pergamon Press.
- PAUWELS J.F., CARLIER M., DEVOLDER P. et SOCHET L.R. (1989);** Combustion, Science and Technology; 64; 97.
- PAUWELS J.F. (1990);** « Etude expérimentale et modélisation de flammes de prémélange CH₃OH-Air, influence de H₂S » Thèse d'Etat; Université des Sciences et Technologies de Lille; Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion.
- PEETERS J. et MAHNEN G. (1973-a);** First. European Symposium on Combustion; 53.
- PEETERS J. et MAHNEN G. (1973-b);** Fourteenth. Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute; 133.
- PEETERS J. et SMETS B. (1975);** Deuxième Symposium. Européen. sur la Combustion.; 1; p38.
- PETTY G., TAI C. et DALBY F.W. (1975);** Phys. Rev. Lett.; 34; 127.
- PUECHBERTY D. (1980);** « Contribution à l'étude de la formation des oxydes d'azote à partir d'additif azoté dans une flamme d'hydrocarbure et d'oxygène » Thèse de la Faculté des Sciences de l'Université de Rouen, CORIA.
- PURI I.K., SESHADRI K., SMOOKE M.D. et KEYES D.E. (1987);** Combustion, Science and Technology; 1; 56.
- REGNIER P.R. et TARAN J.P.E. (1974);** Project Squid Workshop, New York; May 1973.
- REVEY J.M., PUECHBERTY D. et COTTEREAU M.J. (1978);** Combustion and Flame; 33; p5.
- RICE O.K. et RAMSPERGER H.C. (1927);** J. American Chem. Soc.; 49; p1617.
- RICHTER E. (1993);** « La dégradation des dérivés halogénés du méthane dans les flammes Hydrogène-Oxygène-Argon. » Thèse de Doctorat de l'Université Catholique de Louvain; Laboratoire de Physico-Chimie de la Combustion.
- SAPPEY A.D. et WEISSHAAR J.C. (1987);** Journal of Physical Chemistry; 91; p3731.
- SAWERYSYN J.P. (1976);** « Technique d'échantillonnage par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse. Application à l'étude de flammes d'hydrogène ». Rapport de stage à l'Institut Français du Pétrole.
- SHAPIRO A.H. (1953);** Dynamics and Thermodynamics of Compressible fluid Flows, Runold Press.

- SMOOT L.D., HECKER W.C. et WILLIAM G.A. (1976);** Combustion and Flame; 26; p323.
- SMYTH K.C et TAYLOR P.H. (1985);** Chemical Physics. Letters; 122; 5; p518.
- SMYTH K.C. et TJOSSSEM P.J.H. (1990);** Applied Optics; Vol. 29; N° 33; p4891
- STEARNS C.A., KOHL F.J., FRYBURG G.C. et MILLER R.A. (1977);** NASA Technical Memorandum; TM 73720.
- STEARNS C.A., KOHL F.J., FRYBURG G.C. et MILLER R.A. (1978);** Proc. of the 10th. Materials Res. Symp.
- STEARNS C.A., KOHL F.J., FRYBURG G.C. et MILLER R.A. (1979);** Tenth. Materials Res. Symp. on Characterzation of High temperature Vapors and Gases; NBS Special Public.; 561; Vol. 1; p303.
- STEWART P.H., LARSON C.W. et GOLDEN D. (1989);** Combustion and Flame, 75, 25
- SUR A. RAMANA C.V., CHUPKA W.A. et COLSON S.D. (1986);** Journal of Chemical Physics; 84; 1; p69
- SURDYK D. (1994);** « Etude expérimentale et modélisation de la dégradation thermique du dichlorométhane dans une flamme laminaire de prémélange $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$. »Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille; Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion.
- TAN Y. (1994);** « Cinétique de combustion du gaz naturel: étude expérimentale et modélisation » Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI; Laboratoire de Combustion et Systèmes Reactifs d'Orléans.
- TANAKA Y. et TAKAMINE T. (1942);** Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo; 39; 437.
- TARAN J.P.E. (1976);** Tunable Lasers and Applications Conference; Loen / Norway; June 1976.
- TANIGUCHI MASAYUKI et YOSHIDA HIROSHI (1987);** Bull. Chem. Soc. Jpn.; 60; p1249.
- TEMBREUL R., SIN C.H., LI P., PANG H.M. et LUBMAN D.M. (1985);** Anal. Chem.; 57; 1186.
- TJOSSSEM P.J.H. et COOL T.A. (1983);** Chemical Physics Letters; 100; 6; p479.
- TJOSSSEM P.J.H. et COOL T.A. (1984);** Twentieth. Symposium (International) on Combustion; The Combustion Institute, p1321.
- TJOSSSEM P.J.H., GOODWIN P.M. et COOL T.A. (1986);** Journal of Chemical Physics; 84; 10; p5334.

TJOSSEM P.J.H. et SMYTH K.C. (1988); Chemical Physics Letters; 144; 1; p51.

TROE J. (1974); Ber. Bunsenges Phys. Chem.; 78; p478.

VANDOOREN J., BALAKHIN V.P. et VAN TIGGELEN P.J. (1981); Archivum Combustionis; Vol. 1; N° 3/4; 239.

VANDOOREN J., BRANCH M.C. et VAN TIGGELEN P.J. (1992); Combustion and Flame; 90; p247.

WAGNER H.W., BONNE U. et GREWER T.(1960); Zeitschrift für Physicalische Chemie, Frankfurt/Main; 26; 93.

WALRAVENS B. (1993); « Etude cinétique comparative de la combustion du n-butane et de l'isobutane dans les flammes ». Thèse de Doctorat de l'Université Catholique de Louvain; Laboratoire de Physico-Chimie de la Combustion.

WARNATZ J. (1981); Eighteenth. Symposium (International) on Combustion; The Combustion Institute.; p369.

WARNATZ J. (1984); Twentieth. Symposium (International) on Combustion; The Combustion Institute; p845.

WARNATZ J. (1986); Combustion Chemistry; Gardiner W.C. Jr. Ed.; Chap 5; Springer Verlag; New York.

WESTBROOK C.K. et DRYER F.L. (1981); Eighteenth. Symposium (International) on Combustion; The Combustion Institute; p749.

YAMADA C., HIROTA E. et KAWAGUCHI K. (1981); Journal of Chemical Physics; 75; 11; p52.

YETTER R.A., DRYER F.L. et RABITZ H. (1985); Combustion and Flame; 59; 107.

YOSHINO K. et TANAKA Y. (1968); Journal of Chemical Physics; 48; 11; p4859.

ZAKHEIM D.S. et JOHNSON P.M. (1980); Chemical Physics; 46; p263

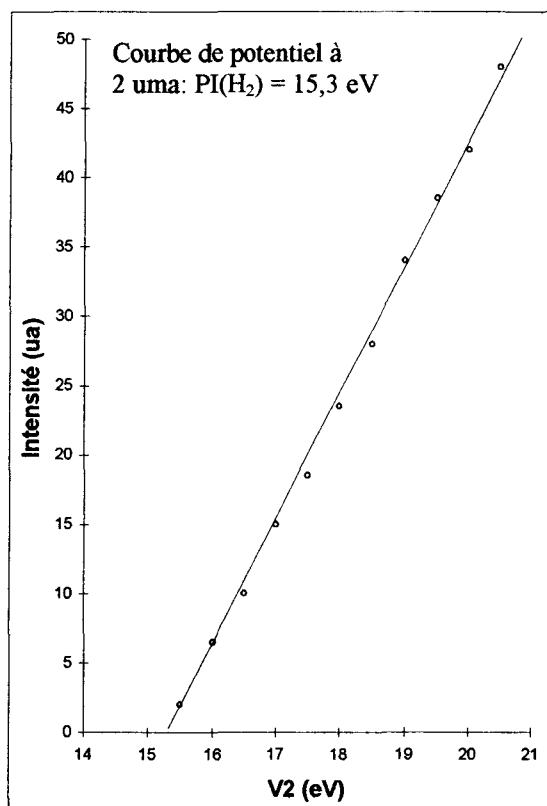
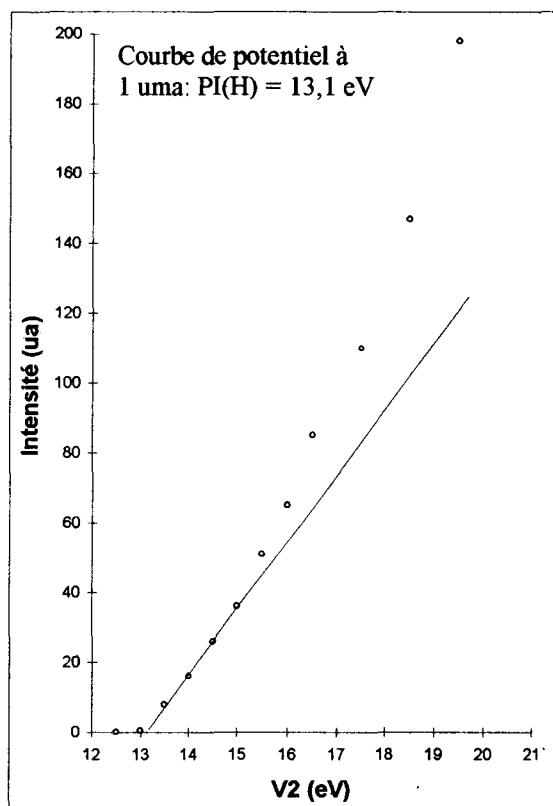
ANNEXES

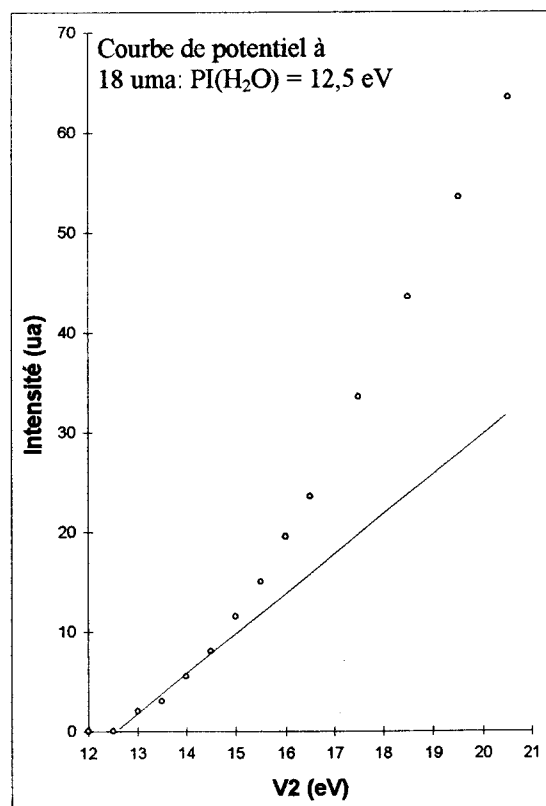
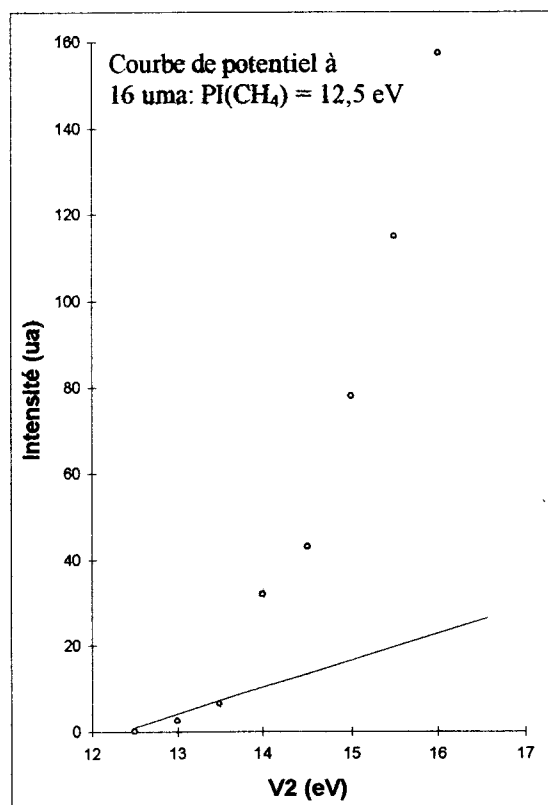
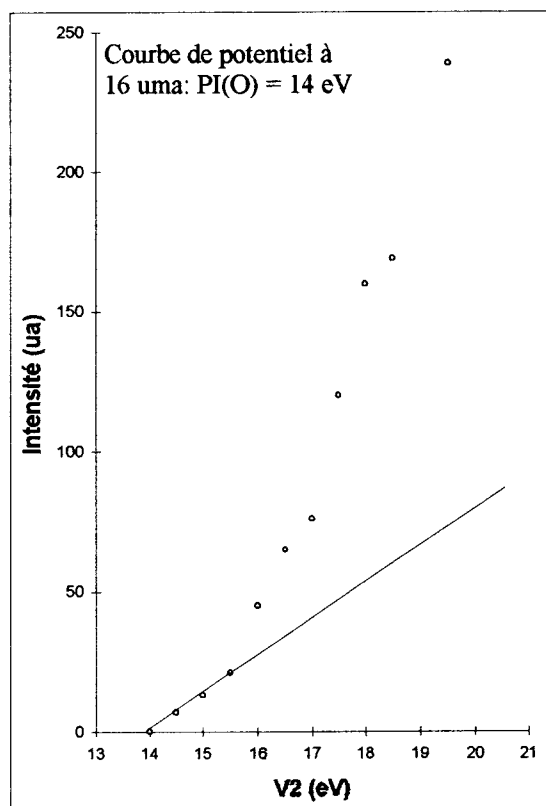
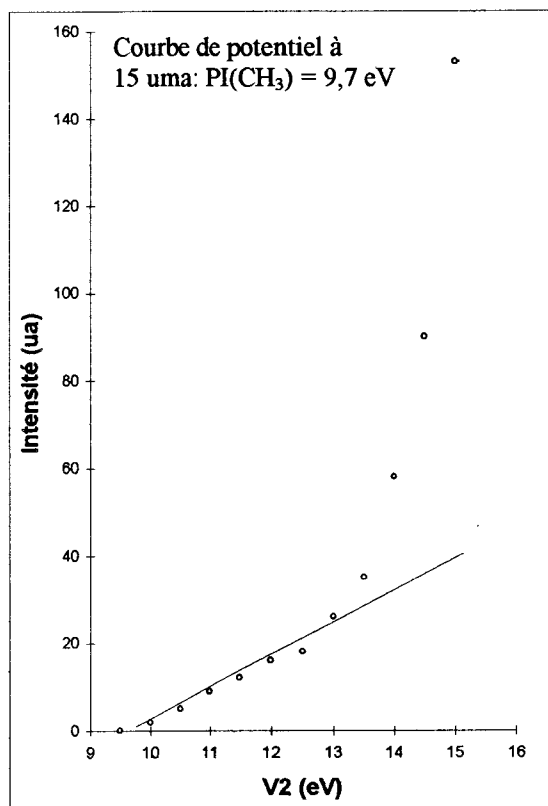
ANNEXE I
ETUDE DES POTENTIELS D'IONISATION DES
ESPECES DETECTEES

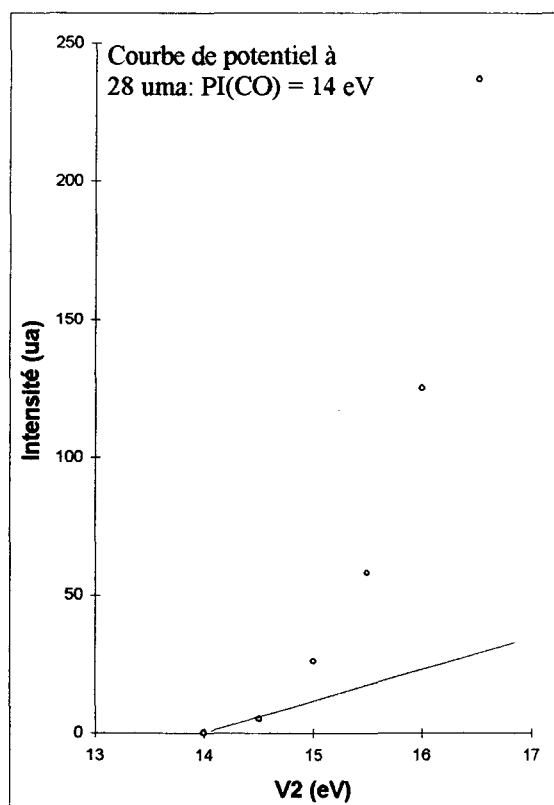
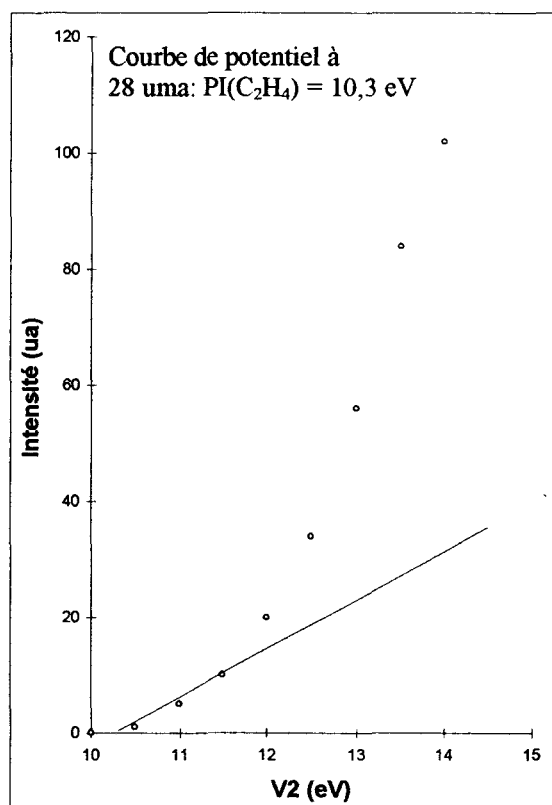
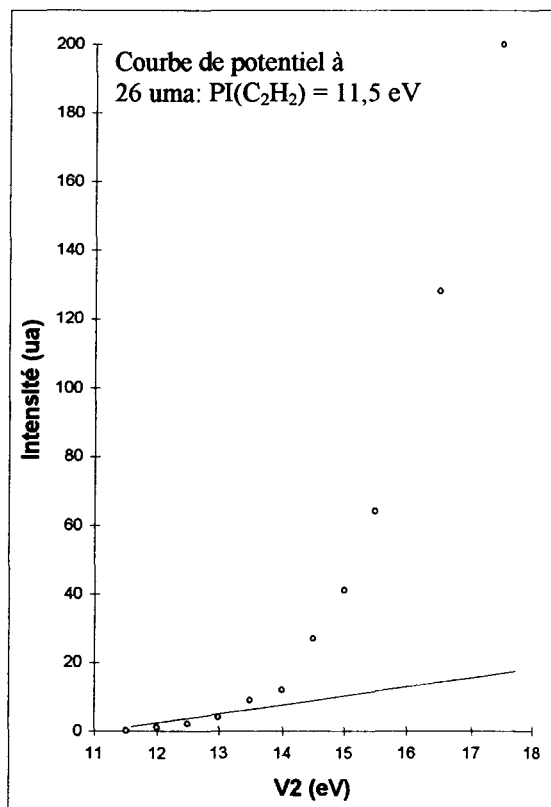
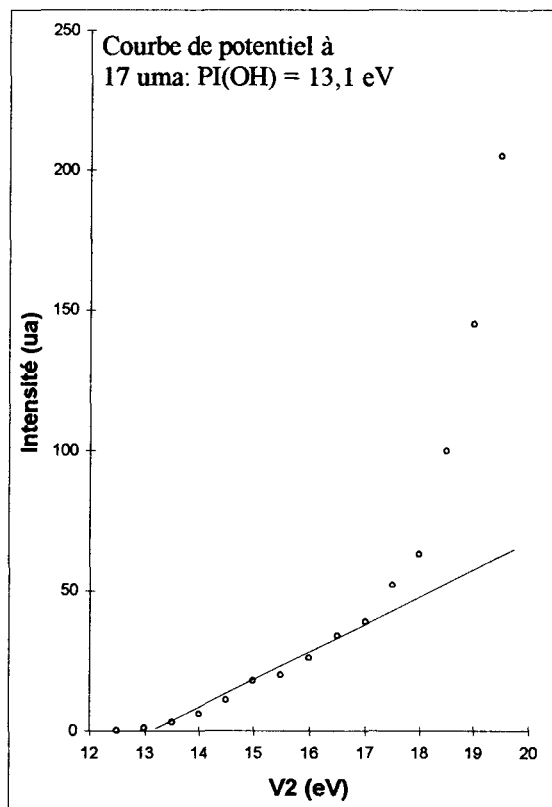


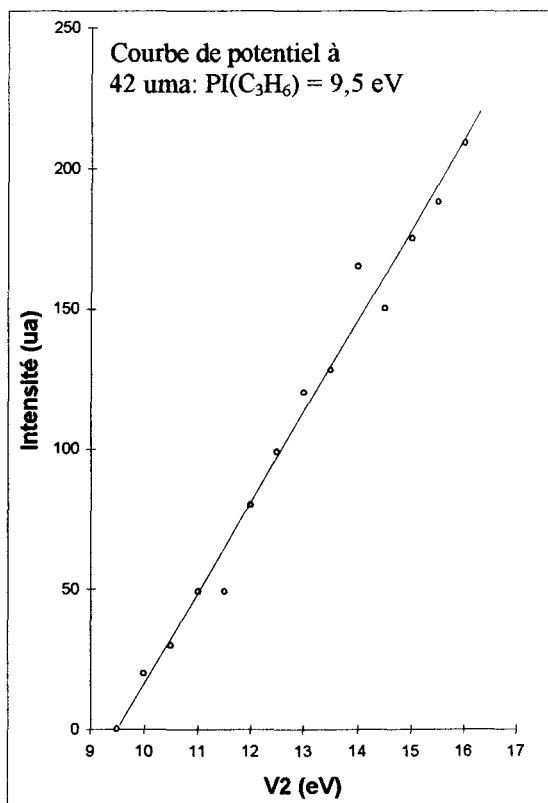
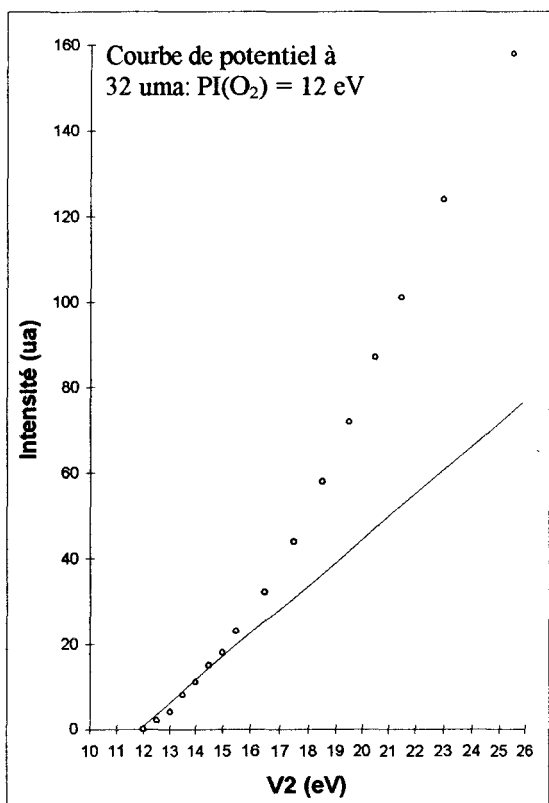
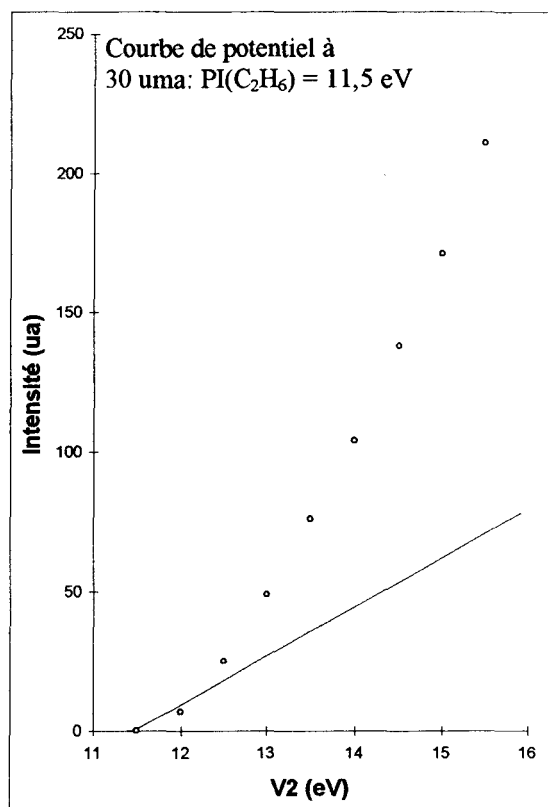
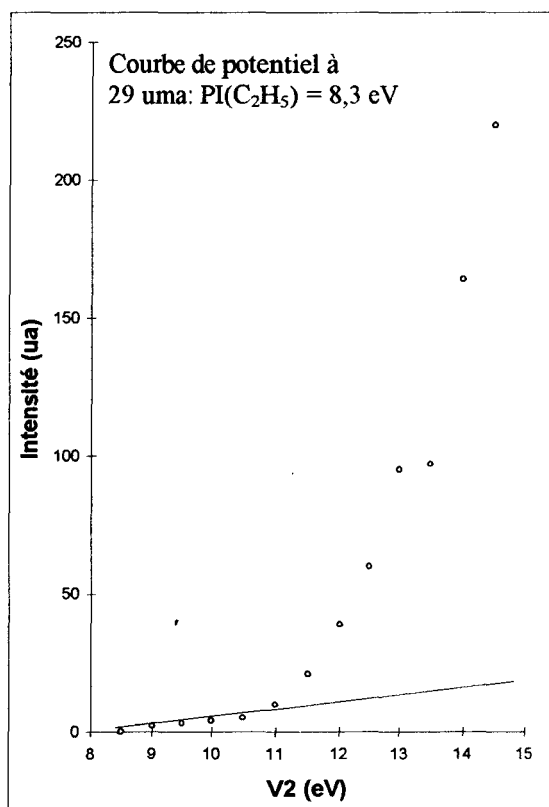
ANNEXE I

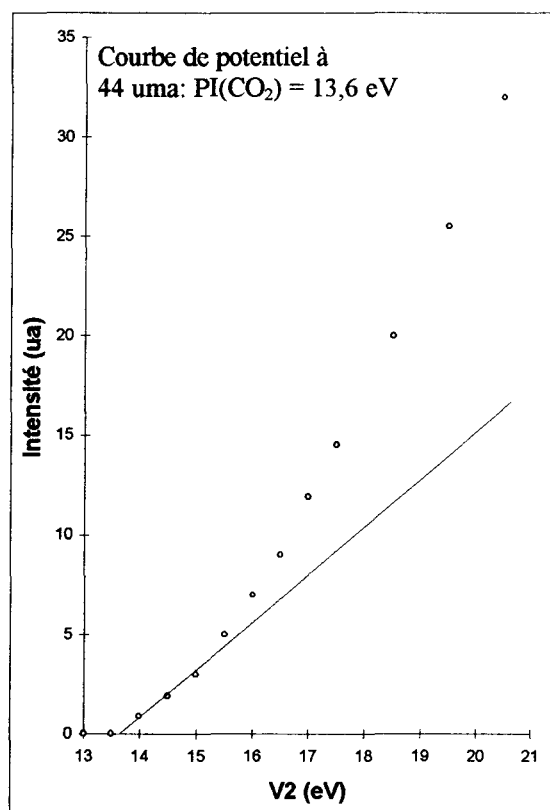
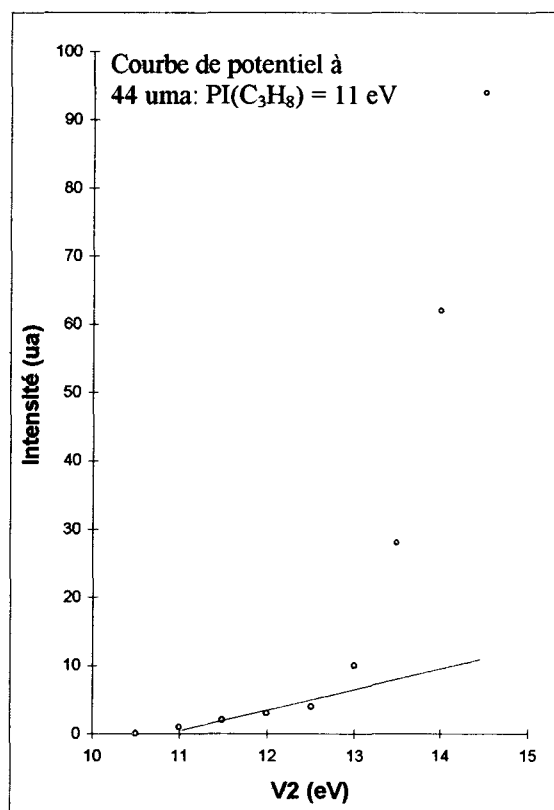
Nous présentons ici l'étude de l'évolution du signal obtenu pour les différentes espèces détectées, en fonction du potentiel d'accélération des électrons V_2 appliqué à la source d'ions (Chapitre II). La valeur minimale de V_2 , où apparaît un signal, correspond au Potentiel d'Ionisation (PI) de l'espèce étudiée.



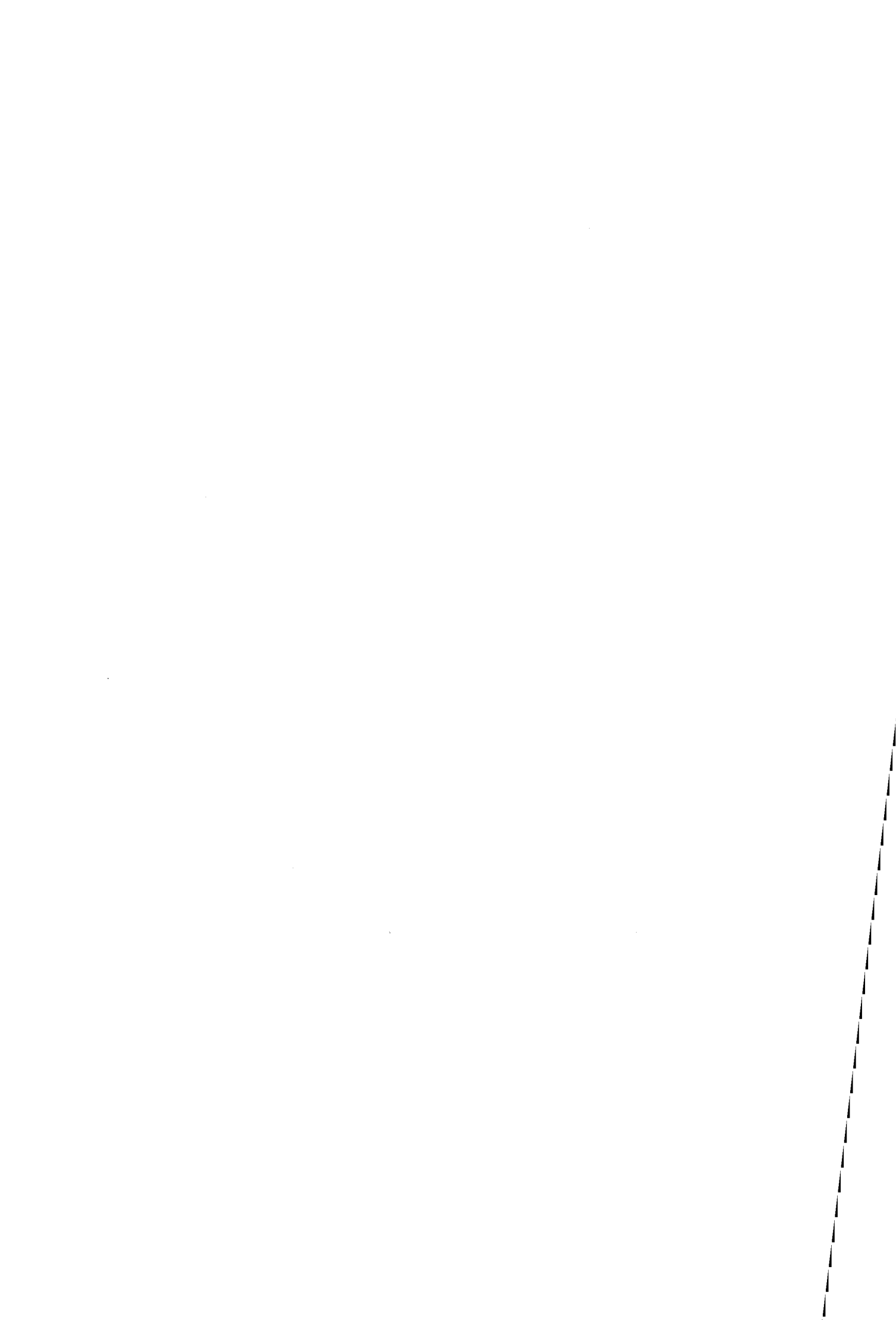








ANNEXE II
LES CONDITIONS D'ETUDE ET LA METHODE ADOPTEE
POUR L'ANALYSE DES ESPECES



ANNEXE II

Nous présentons ici les paramètres d'étude adoptés pour l'analyse expérimentales des différentes espèces détectées dans les flammes CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar, ainsi que leurs justifications.

- Le **méthane** est étudié à 13 eV de façon à éviter la contribution à 16 uma de l'oxygène atomique (13,6 eV) et les contributions par fragmentation de O₂ (17,3 eV), CO₂ (19,1 eV), H₂O (23 eV) et CO (23,4 eV).
- Le profil de l'**éthane** est établi à 25,5 eV, uniquement pour la flamme C₂H₆/O₂/Ar stoechiométrique. En effet, l'éthane (30 uma) et le **formaldéhyde** (30 uma) présentent des potentiels d'ionisation voisins (respectivement 11,6 eV et 10,9 eV) de telle sorte qu'il n'est pas possible d'étudier une espèce indépendamment de l'autre en se plaçant à bas potentiel. Ainsi le signal collecté à 30 uma pour les différentes flammes CH₄/O₂/Ar est attribué arbitrairement au formaldéhyde. Le profil est alors établi à 14,5 eV et le calibrage est réalisé selon la méthode relative des sections efficaces d'ionisation à partir de O₂ (Vandooren et col., 1992).
- Les profils des espèces **O₂**, **H₂O**, **H₂** et **CO₂** sont établis à 25,5 eV.
- Dans le cas des flammes CH₄/O₂/Ar, le **monoxyde de carbone** (28 uma) est étudié à 15 eV de façon à éviter la contribution par fragmentation de CO₂ (19,5 eV). L'éthylène (28 uma) qui présente un potentiel d'ionisation inférieur à celui de CO, participe donc également au signal obtenu à 28 uma et 15 eV. Comme cette espèce est présente en faible quantité, nous pouvons néanmoins négliger sa contribution (Chapitre II).

Inversement, il n'est plus possible d'ignorer la contribution de C₂H₄ au signal obtenu à 28 uma dans le cas de la flamme C₂H₆/O₂/Ar stoechiométrique car l'éthylène est présent en proportions beaucoup plus importantes. Par conséquent, CO est étudié à 25,5 eV sur le bord gauche du pic obtenu à la masse 28 selon la méthode décrite au chapitre II. Dans ces conditions, CO₂ participe également au signal par fragmentation. Comme il se forme de plus en plus de CO₂ jusqu'à 10 mm environ au-dessus du brûleur, le profil de CO est déformé de sorte que le rapport $(X_{CO})_{max} / (X_{CO})_{20mm}$ est probablement sous estimé. Afin d'éviter la contribution de CO₂, il aurait fallu travailler à un potentiel inférieur à 19,5 eV. Malheureusement, la sensibilité du spectromètre de masse ne permet pas d'obtenir un signal exploitable à ce potentiel lorsque le signal est mesuré au pied du pic.

• Le **radical méthyle** est étudié à 12,5 eV afin d'éviter la contribution par fragmentation de CH₄ (14,3 eV). Le calibrage est effectué selon la méthode relative des sections efficaces d'ionisation à partir de CH₄.

• Le **radical éthyle** est détecté à 10,5 eV de façon à supprimer l'interférence due à la fragmentation de C₂H₆ (12,8 eV). Cette espèce est étudiée uniquement dans la flamme d'éthane. Le calibrage est réalisé selon la méthode relative des sections efficaces d'ionisation à partir de C₂H₆. Dans ce cas, nous négligeons la participation du radical formyle au signal (PI(HCO) = 9,8 eV).

• L'**éthylène** est étudié à 11 eV. De cette façon, la contribution directe de CO (14 eV) et la contribution par fragmentation de CO₂ (19,5 eV) et C₂H₆ (12,5 eV) sont évitées.

Nous n'avons pas détecté C₂H₄ dans la flamme pauvre CH₄/O₂/Ar ce qui semble indiquer que cette espèce, si elle est présente, est en faible quantité ($X(\text{C}_2\text{H}_4) < 10^{-4}$).

• Les profils de l'**acétylène** sont établis à 12,5 eV dans la flamme C₂H₆/O₂/Ar, ainsi que dans les flammes riche et stoechiométrique CH₄/O₂/Ar. Ainsi la contribution par fragmentation de C₂H₄ (13 eV) n'intervient pas.

Pour cette espèce également, aucune étude n'est réalisée dans la flamme pauvre CH₄/O₂/Ar (pas de signal observé).

Pour la flamme C₂H₆/O₂/Ar, C₂H₂ est calibré à 12,5 eV uniquement. Dans le cas des flammes CH₄/O₂/Ar ($\Phi = 1$ et 1,18), le calibrage est réalisé à 12,5 eV et 25,5 eV. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de corriger le signal, obtenu à 26 uma, de la contribution de C₂H₄.

Nous pouvons écrire:

$$(X_{\text{C}_2\text{H}_2})_f = \frac{(I_{\text{C}_2\text{H}_2})_f}{(S_{\text{C}_2\text{H}_2})_e} \cdot \frac{(S_{\text{Ar}})_e}{(I_{\text{Ar}})_f} \cdot (X_{\text{Ar}})_f \quad \text{relation 1}$$

$$\text{avec } (I_{26\text{uma}})_f = (I_{\text{C}_2\text{H}_2})_f + (I_{26\text{uma}, \text{C}_2\text{H}_4})_f \quad \text{relation 2}$$

où les indices f et e indiquent que la grandeur est rapportée à la flamme (f) et au mélange étalon (e) respectivement. D'autre part, on a aussi

$$\frac{(S_{\text{C}_2\text{H}_4, 26\text{uma}})_f}{(S_{\text{Ar}})_f} = \frac{(S_{\text{C}_2\text{H}_4, 26\text{uma}})_e}{(S_{\text{Ar}})_e} \quad \text{et } I = S \cdot X$$

Par conséquent,

$$(I_{\text{C}_2\text{H}_4, 26\text{uma}})_f = (X_{\text{C}_2\text{H}_4})_f \cdot \frac{(I_{\text{C}_2\text{H}_4, 26\text{uma}})_e}{(X_{\text{C}_2\text{H}_4})_e} \cdot \frac{(I_{\text{Ar}})_f}{(S_{\text{Ar}})_e} \cdot (X_{\text{Ar}})_f \quad \text{relation 3}$$

La combinaison des relations 1, 2 et 3 permet finalement d'aboutir à la fraction molaire de l'acétylène. Toutes les intensités sont mesurées à 25,5 eV. Nous supposons que la contribution

par fragmentation de C_2H_6 au signal obtenu à 26 uma est négligeable ce qui est raisonnable puisque le fragment principal de l'éthane se produit à 28 uma; ceci a été vérifié expérimentalement. Nous supposons également que les contributions par fragmentation des espèces radicalaires C_2H_3 et C_2H_5 peuvent être ignorées puisque ces espèces sont présentes en faibles quantités dans la flamme. Le tableau A-II-1 regroupe les résultats obtenus suivant que le calibrage est réalisé à 24,5 eV ou à 12,5 eV. Pour la flamme $CH_4/O_2/Ar$ stoechiométrique, les fractions molaires maximales observées sont sensiblement identiques. Par contre, nous observons une différence de l'ordre de 20% pour la flamme riche $CH_4/O_2/Ar$.

Flamme $CH_4/O_2/Ar$	Fraction molaire maximale de C_2H_2	
	à 12,5 eV	à 24,5 eV
$\Phi = 1$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$\Phi = 1,18$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$

Tableau A-II-1

Fraction molaire maximale de l'acétylène suivant la méthode de calibrage

- Le **propane** est étudié à 11 eV uniquement dans la flamme $C_2H_6/O_2/Ar$. La contribution de CO_2 (13,6 eV) au signal est ainsi évitée.
- Le **propène** est détecté à 10,5 eV dans la flamme $C_2H_6/O_2/Ar$ de façon à éliminer la contribution par fragmentation de C_3H_8 (11,75 eV).
- L'**hydrogène atomique** est étudié à 14,5 eV afin d'éviter les contributions par fragmentation de H_2 (17,3 eV) et H_2O (19,6 eV).
- L'**oxygène atomique** est détecté à 15,5 eV. Comme le méthane (16 uma) présente un potentiel d'ionisation inférieur à celui de l'oxygène atomique (respectivement 12,5 eV et 14 eV), il n'est pas possible d'étudier O indépendamment de CH_4 dans les régions du front de flamme et des gaz frais où le méthane est présent. A titre d'exemple, nous présentons le profil d'intensité obtenu à 16 uma sur la totalité de la zone réactionnelle de la flamme $C_2H_6/O_2/Ar$ pour un potentiel égal à 15,5 eV (Figure A-II-1). Nous voyons très nettement apparaître la contribution de CH_4 à une distance comprise entre 1 et 5 mm à partir du brûleur. Dans le cas des flammes $CH_4/O_2/Ar$, la contribution de CH_4 est encore plus importante. C'est pourquoi les profils de fraction molaire de l'oxygène atomique débutent à environ 6 mm, car CH_4 est alors totalement consommé. Les contributions par fragmentation de O_2 (17,3 eV), CO_2 (19,1 eV), H_2O (23 eV) et CO (23,4 eV) sont néanmoins évitées.
- Enfin le **radical hydroxyle** est étudié à 15,5 eV de façon à éliminer la contribution par fragmentation de H_2O (18,3 eV). Pour les flammes $CH_4/O_2/Ar$, le signal à 17 uma est corrigé de la contribution de l'isotope $^{13}CH_4$ (Chapitre II).

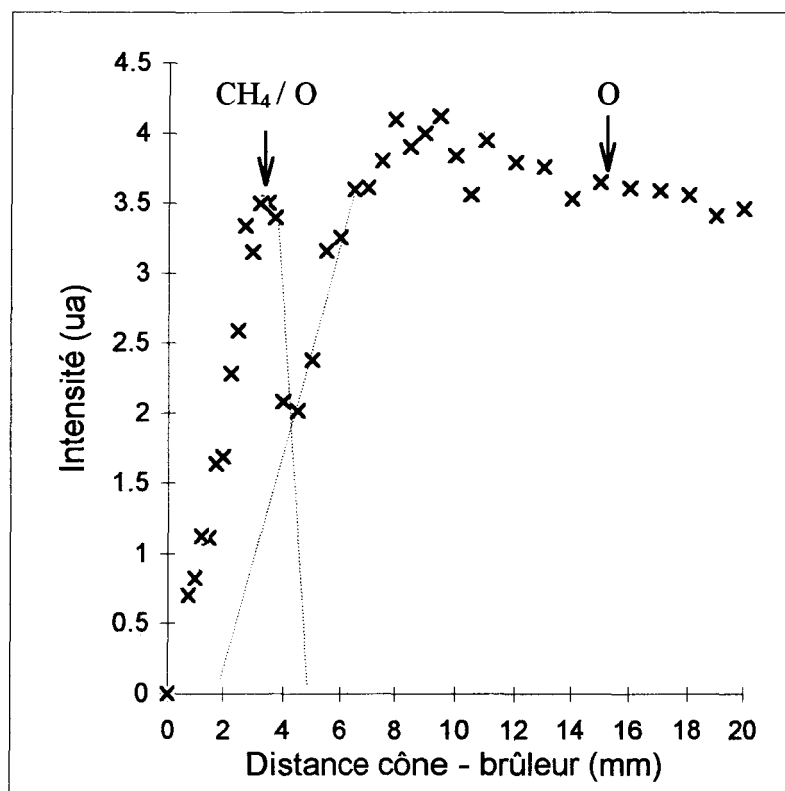


Figure A-II-1
Profil d'intensité brut à 16 uma et 15,5 eV
Flamme C₂H₆/O₂/Ar ($\Phi = 1$)

ANNEXE III
MODIFICATIONS DES PARAMETRES CINETIQUES
DU MODELE DE BASE LCSRI

ANNEXE III

Le mécanisme qui nous a été communiqué par le L.C.S.R. d'Orléans a été mis au point pour travailler à 1 bar. Certaines constantes de vitesse élémentaires qui dépendent de la pression ont été modifiées.

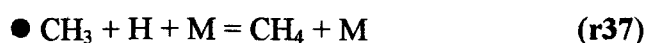
Nous présentons les constantes de vitesse initiales (mécanisme de base LCSR1) et les constantes de vitesse adoptées dans le mécanisme modifié (mécanisme LCSR2). Les unités sont: mol, cm³, s, cal.

Pour la plupart des réactions soumises au fall - off, le calcul de la constante de vitesse est effectué selon la méthode de Troe, à partir de la limite haute pression k_{∞} , de la limite basse pression k_0 et de la fonction de correction F_c qui dépend des paramètres a , T^{***} , T^* et T^{**} (Kee et col., 1989). Les constantes de vitesse des réactions $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} = \text{CH}_4 + \text{M}$ et $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ qui dépendent de la pression, sont issues des travaux de Hennessy et col. (1986) à 20 Torr.

Pour les autres réactions modifiées, le choix de la constante de vitesse a été effectué à partir d'une étude bibliographique réalisée au moyen de la base de données NIST la plus récente (Version 5.0, NIST Standard Reference Data, Gaithersburg, MD 20899 USA). Dans ce cas, une figure regroupant l'ensemble des constantes de vitesse se rapportant à la réaction étudiée est donnée.

Le mécanisme LCSR2 est présenté à la fin de l'annexe.

1) Réactions de CH_3



Mécanisme LCSR1

La réaction est écrite en sens inverse

Mécanisme LCSR2

$$k = 2 \cdot 10^{34} T^{-5,0} \exp(-3349,3/RT)$$

Réf. Hennessy et col. 1986 (20 Torr)

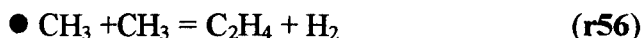


Mécanisme LCSR1

$k = 2,393 \cdot 10^{38} \cdot T^{-7,58} \cdot \exp(-11359/RT)$
(1 bar)

Mécanisme LCSR2

$k = 1,28 \cdot 10^{61} \cdot T^{-15} \cdot \exp(-19617/RT)$
Réf: Hennessy et col. 1986 (20 Torr)



Mécanisme LCSR1

Réaction absente du mécanisme

Mécanisme LCSR2

$k = 10^{16} \cdot \exp(-32057/RT)$
Réf: Hennessy et col. 1986

Il s'agit de la seule réaction qui a été ajoutée au mécanisme de base LCSR1. La constante de vitesse proposée par Hennessy et col. (1986) est en bon accord avec les constantes de Warnatz (1984; notée 84WAR), Franck et col. (1986; notée 86FRA) et Kern et col. (1988; notée 88KER/SIN) (Figure A-III-1).

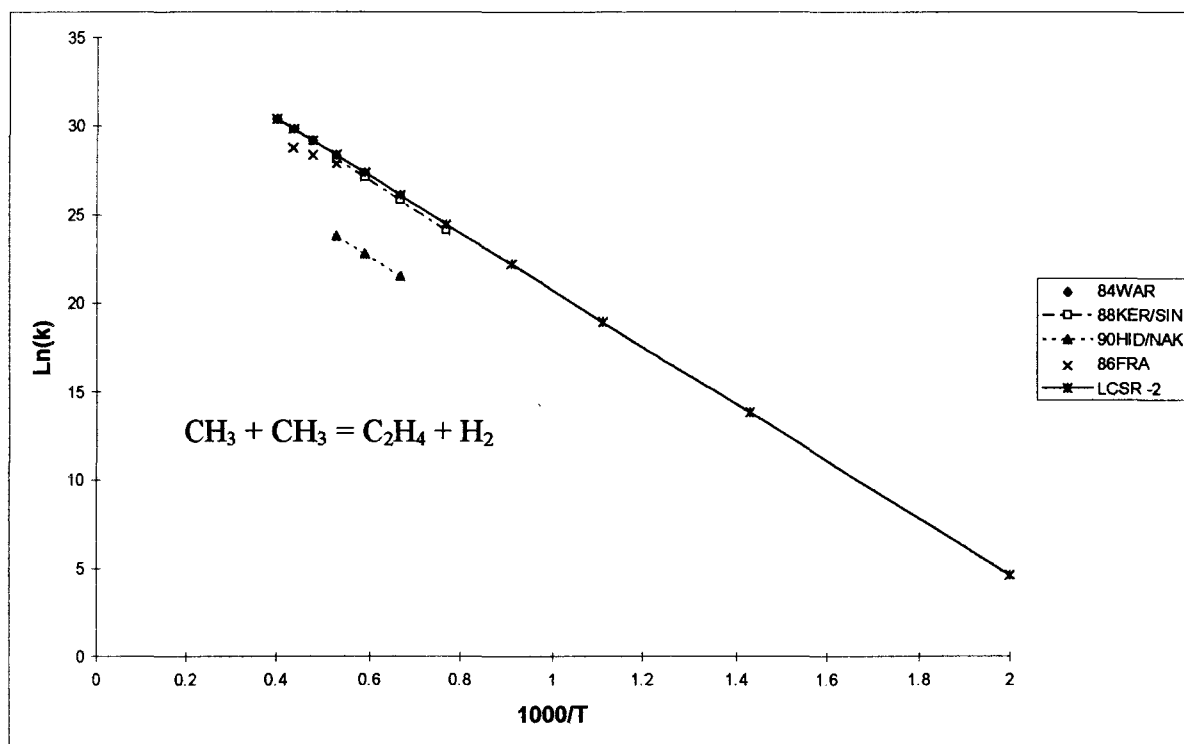


Figure A-III-1

2) Réactions de CH₂



Mécanisme LCSR1

Réaction écrite en sens inverse

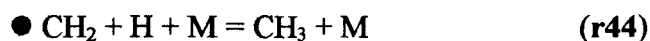
Mécanisme LCSR2

$$k_{\infty} = 8,1 \cdot 10^{11} \cdot T^{0,5} \cdot \exp(-4510/RT)$$

$$k_0 = 2,69 \cdot 10^{33} \cdot T^{-5,11} \cdot \exp(-7095/RT)$$

$$a=0,5907; T^{***}=275,0; T^*=1226,0; T^{**}=5185$$

Réf: Frenklach et col. 1994



Mécanisme LCSR1

Réaction écrite en sens inverse

Mécanisme LCSR2

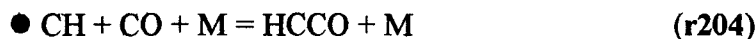
$$k_{\infty} = 2,5 \cdot 10^{16} \cdot T^{-0,8}$$

$$k_0 = 3,2 \cdot 10^{27} \cdot T^{-3,14} \cdot \exp(-1230/RT)$$

$$a=0,68; T^{***}=78,0; T^*=1995,0; T^{**}=5590,0$$

Réf: Frenklach et col. 1994

3) Réaction de CH



Mécanisme LCSR1

Réaction écrite en sens inverse

Mécanisme LCSR2

$$k_{\infty} = 5 \cdot 10^{13}$$

$$k_0 = 2,69 \cdot 10^{28} \cdot T^{-3,74} \cdot \exp(-1936/RT)$$

$$a=0,5757; T^{***}=237,0; T^*=1652,0; T^{**}=5069,0$$

Réf: Frenklach et col. 1994

4) Réactions de CH₂O



Mécanisme LCSR1

Réaction écrite en sens inverse

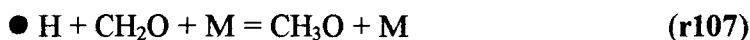
Mécanisme LCSR2

$$k_{\infty} = 5,4 \cdot 10^{11} \cdot T^{0,454} \cdot \exp(-3600/RT)$$

$$k_0 = 1,27 \cdot 10^{32} \cdot T^{-4,82} \cdot \exp(-6530/RT)$$

$$a=0,7187; T^{***}=103,0; T^*=1291,0; T^{**}=4160,0$$

Réf. Frenklach et col. 1994



Mécanisme LCSR1

Réaction écrite en sens inverse

Mécanisme LCSR2

$$k_{\infty} = 5,4 \cdot 10^{11} \cdot T^{0,454} \cdot \exp(-2600/RT)$$

$$k_0 = 2,2 \cdot 10^{30} \cdot T^{-4,8} \cdot \exp(-5560/RT)$$

$$a=0,758; T^{***}=94,0; T^*=1555,0; T^{**}=4200,0$$

Réf. Frenklach et col. 1994



Mécanisme LCSR1

Réaction écrite en sens inverse

Mécanisme LCSR2

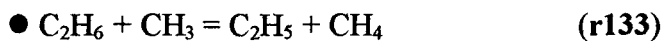
$$k_{\infty} = 1,09 \cdot 10^{12} \cdot T^{0,48} \cdot \exp(260/RT)$$

$$k_0 = 1,35 \cdot 10^{24} \cdot T^{-2,57} \cdot \exp(-1425/RT)$$

$$a=0,7824; T^{***}=271,0; T^*=2755,0; T^{**}=6570,0$$

Réf. Frenklach et col. 1994

5) Réactions de C₂H₆



Mécanisme LCSR1

$k = 7,536 \cdot T^{3,727} \cdot \exp(-9883/RT)$

Mécanisme LCSR2

$k = 0,55 \cdot T^{4,0} \cdot \exp(-8295/RT)$

Réf: Warnatz 1984

La figure A-III-2 montre que les constantes de vitesse utilisées dans les deux mécanismes sont sensiblement identiques.

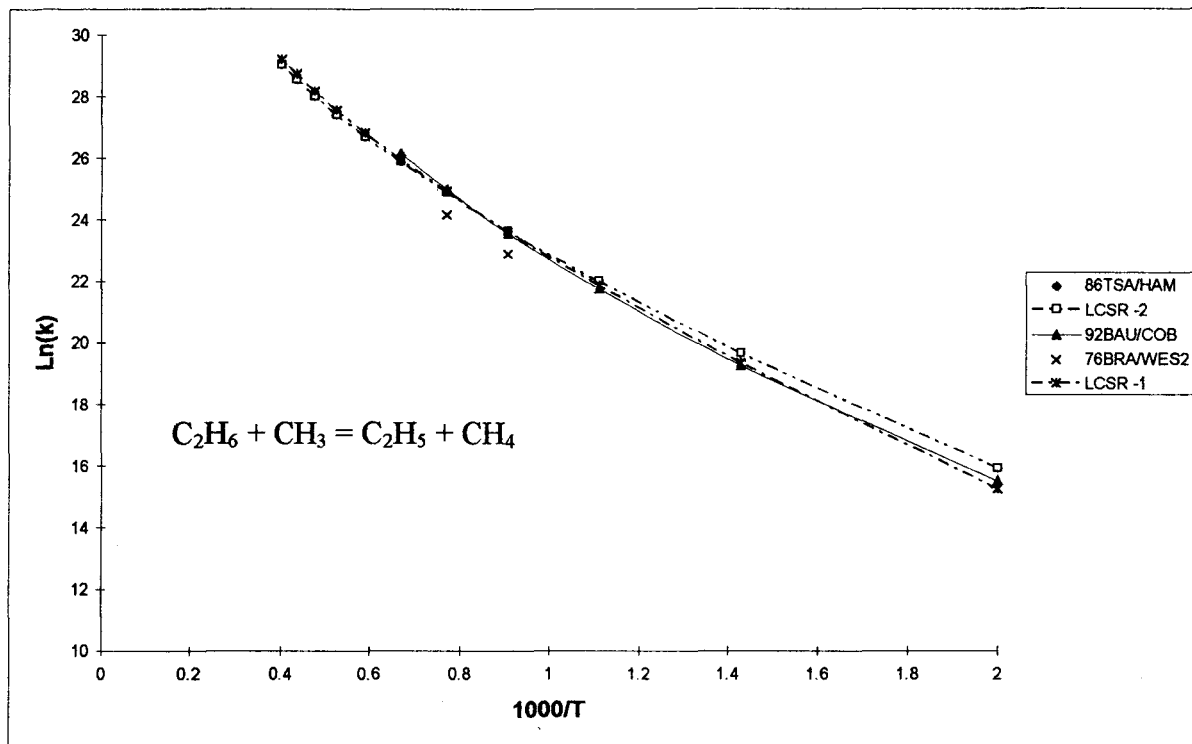


Figure A-III-2



Mécanisme LCSR1

$k = 1,93 \cdot 10^{-2} \cdot T^{4,85} \cdot \exp(-2029/RT)$

Mécanisme LCSR2

$k = 3 \cdot 10^7 \cdot T^2 \cdot \exp(-5115/RT)$

Réf: Warnatz 1984

La figure A-III-3 montre un désaccord entre les deux constantes de vitesse pour les hautes températures. La constante adoptée est un bon compromis entre les constantes proposées par Tsang et col. (1986; notée 86TSA/HAM), Cohen et col. (1986 et 1991; notées 86COH/WES et 91COH/WES) et Baulch et col. (1992; notée 92BAU/COB).

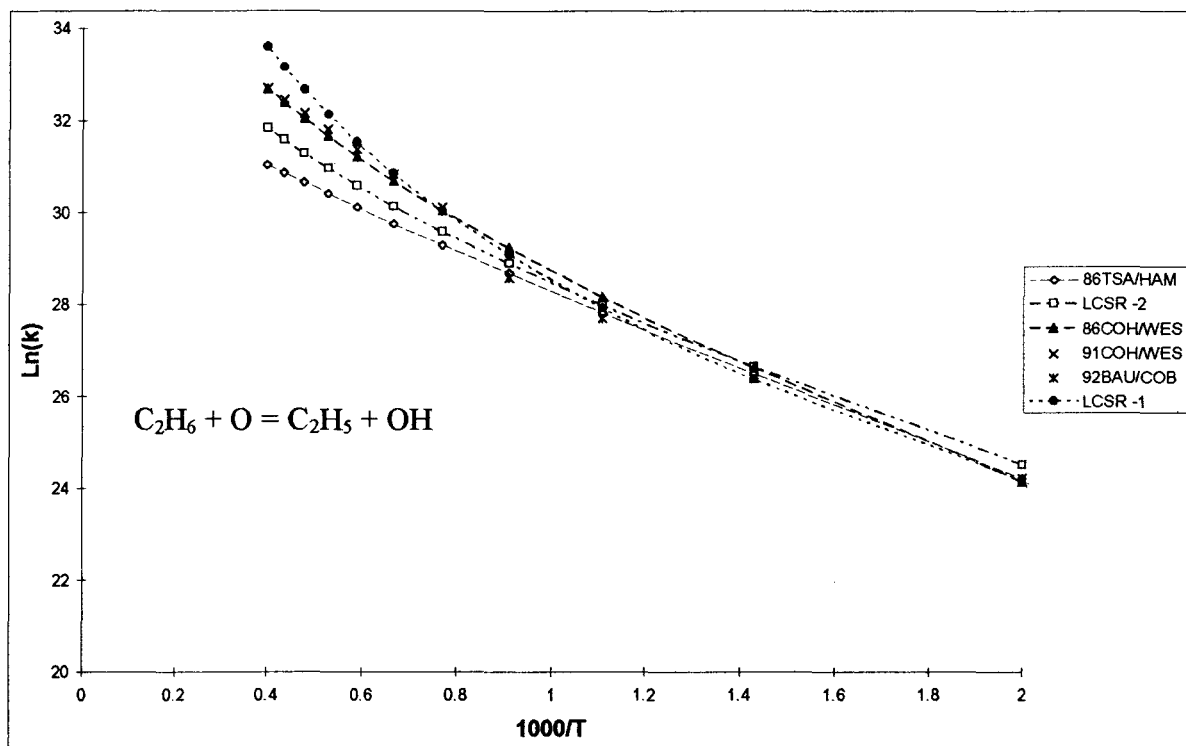
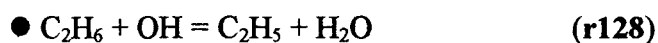


Figure A-III-3



Mécanisme LCSR1

$k = 4,1 \cdot 10^6 \cdot T^{2,06} \cdot \exp(-860/RT)$

Mécanisme LCSR2

$k = 6,29 \cdot 10^6 \cdot T^2 \cdot \exp(-646/RT)$

Réf: Warnatz 1984

La figure A-III-4 montre que la constante de vitesse utilisée dans LCSR1 est très légèrement sous-estimée par rapport aux constantes de vitesse de la littérature, notamment à basse température. C'est pourquoi nous avons préféré celle proposée par Warnatz qui est en bon accord avec les constantes proposées par Baulch et col. (1983 et 1992; notées 83BAU/CRA et 92BAU/COB).

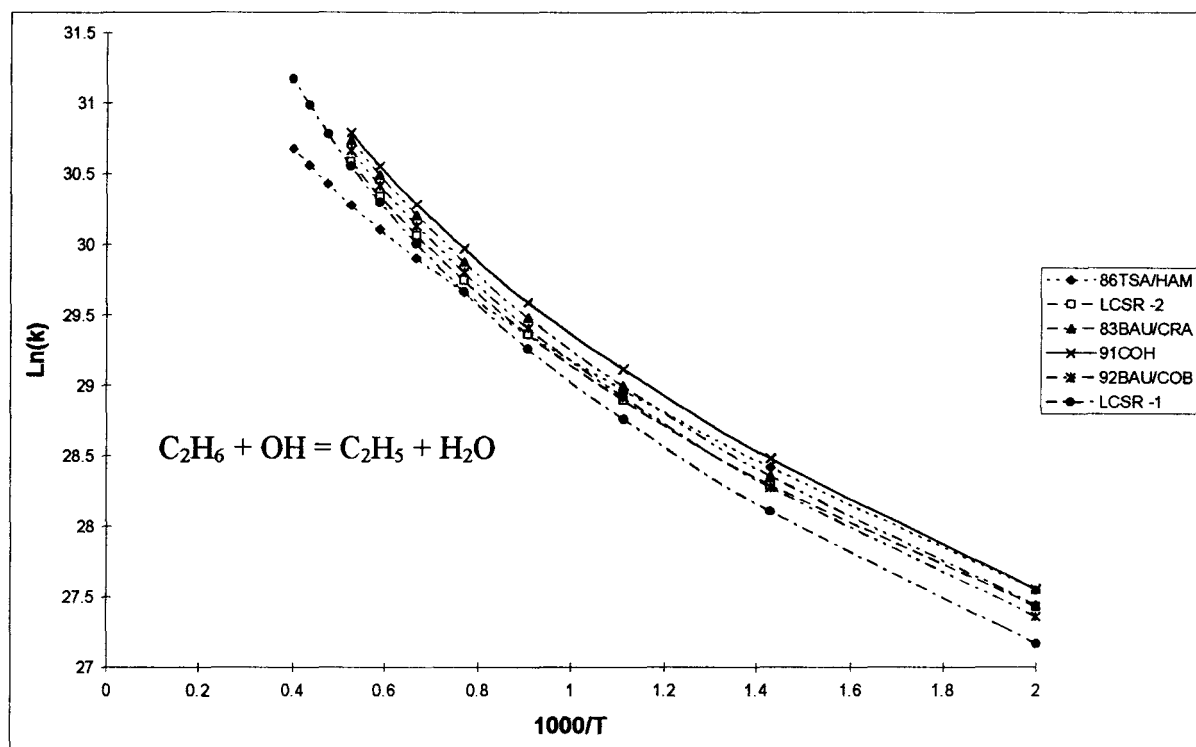
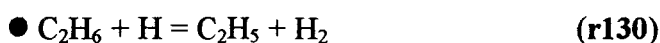


Figure A-III-4



Mécanisme LCSR1

$k = 5,25 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-12800/RT)$

Mécanisme LCSR2

$k = 541 \cdot T^{3,5} \cdot \exp(-5210/RT)$

Réf: Warnatz 1984

La figure A-III-5 montre des différences importantes entre les deux constantes de vitesse, surtout à basse température. La constante de vitesse adoptée est en accord avec celles proposées par Tsang et col. (1986; notée 86TSA/HAM) et Baulch et col. (1992; notée 92BAU/COB).

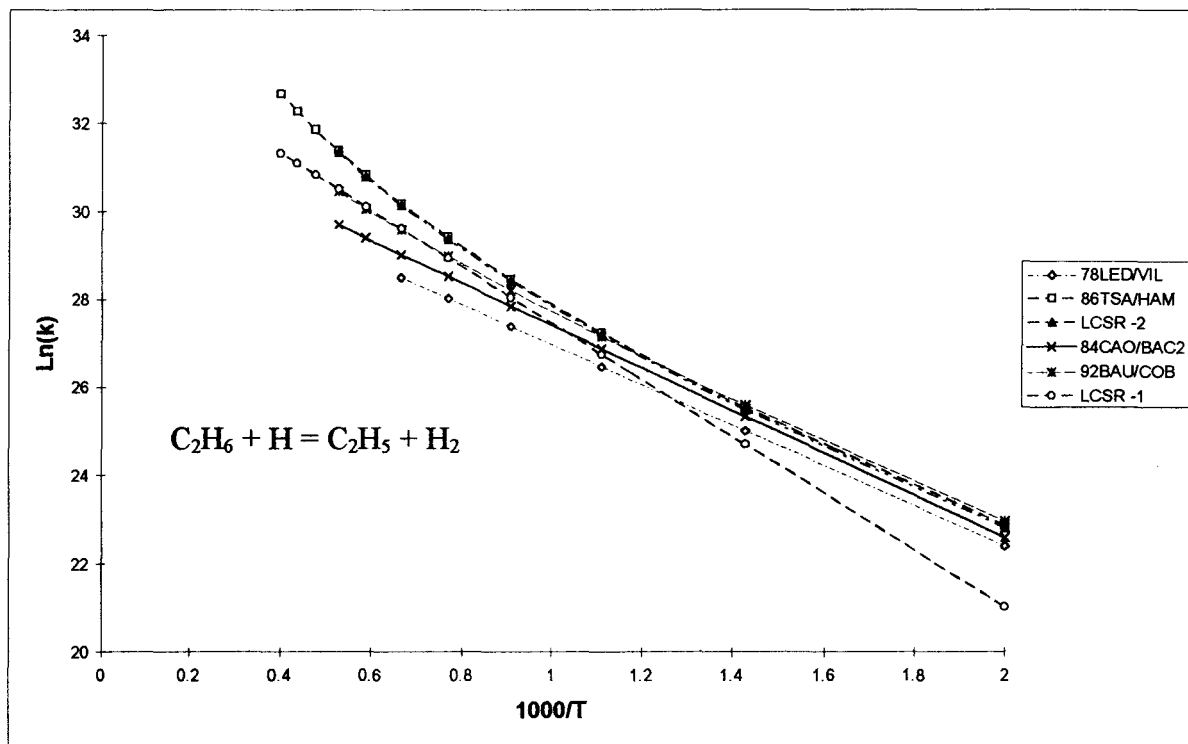


Figure A-III-5

6) Réactions de C₂H₅



Mécanisme LCSR1

Réaction écrite en sens inverse

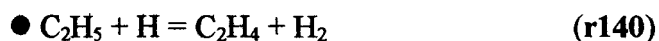
Mécanisme LCSR2

$$k_{\infty} = 5,21 \cdot 10^{17} \cdot T^{-0,99} \cdot \exp(-1580/RT)$$

$$k_0 = 1,99 \cdot 10^{41} \cdot T^{-7,08} \cdot \exp(-6685/RT)$$

$$a=0,8422; T^{***}=125,0; T^*=2219,0; T^{**}=6882,0$$

Réf: Frenklach et col. 1994



Mécanisme LCSR1

$$k = 1,25 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-8000/RT)$$

Mécanisme LCSR2

$$k = 1,81 \cdot 10^{12}$$

Réf: Tsang 1986

On observe un désaccord important entre les deux constantes de vitesse, quelle que soit la température (Figure A-III-6). La constante utilisée correspond à celles proposées par Smith et col. (1994; notée 94SMI/FRE) et Hennessy et col. (1986; notée 86HEN/ROB).

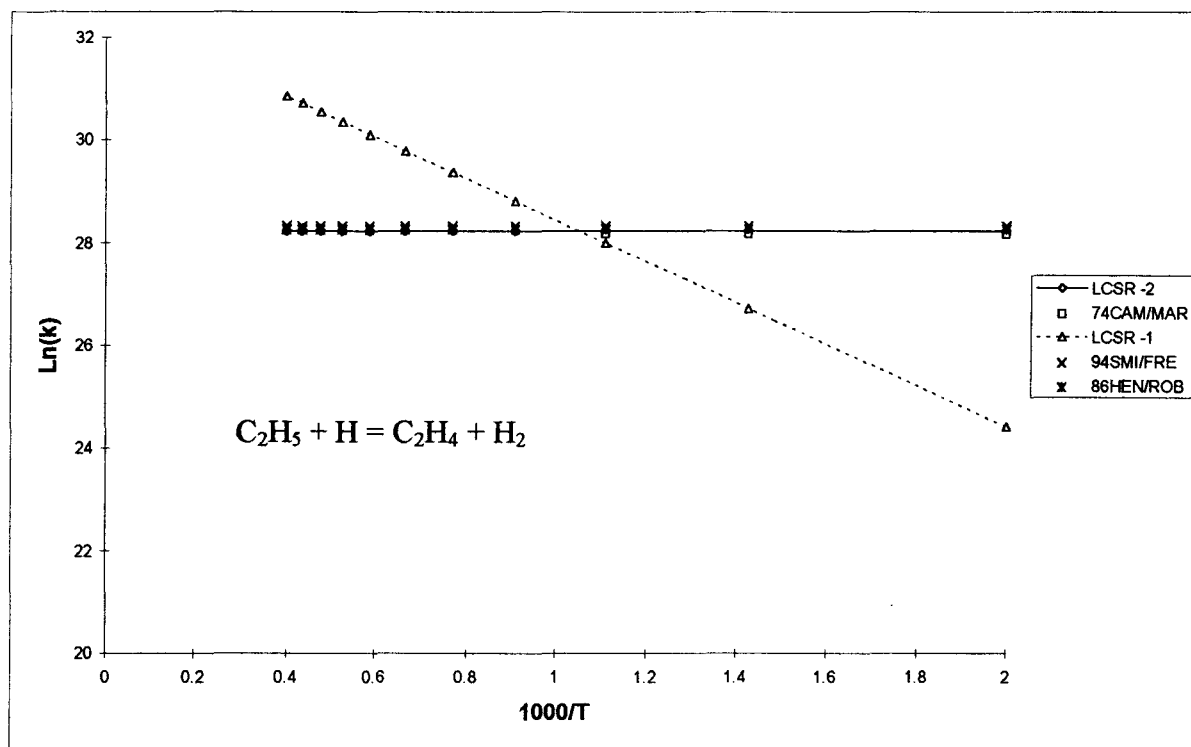
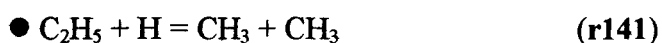


Figure A-IV-6



Mécanisme LCSR1

Réaction écrite en sens inverse

Mécanisme LCSR2

$k = 3 \cdot 10^{13}$

Réf: Warnatz 1984

La constante de vitesse utilisée pour cette réaction est proche de celle de Baulch et col. (1994; notée 94BAU; Figure A-III-7).

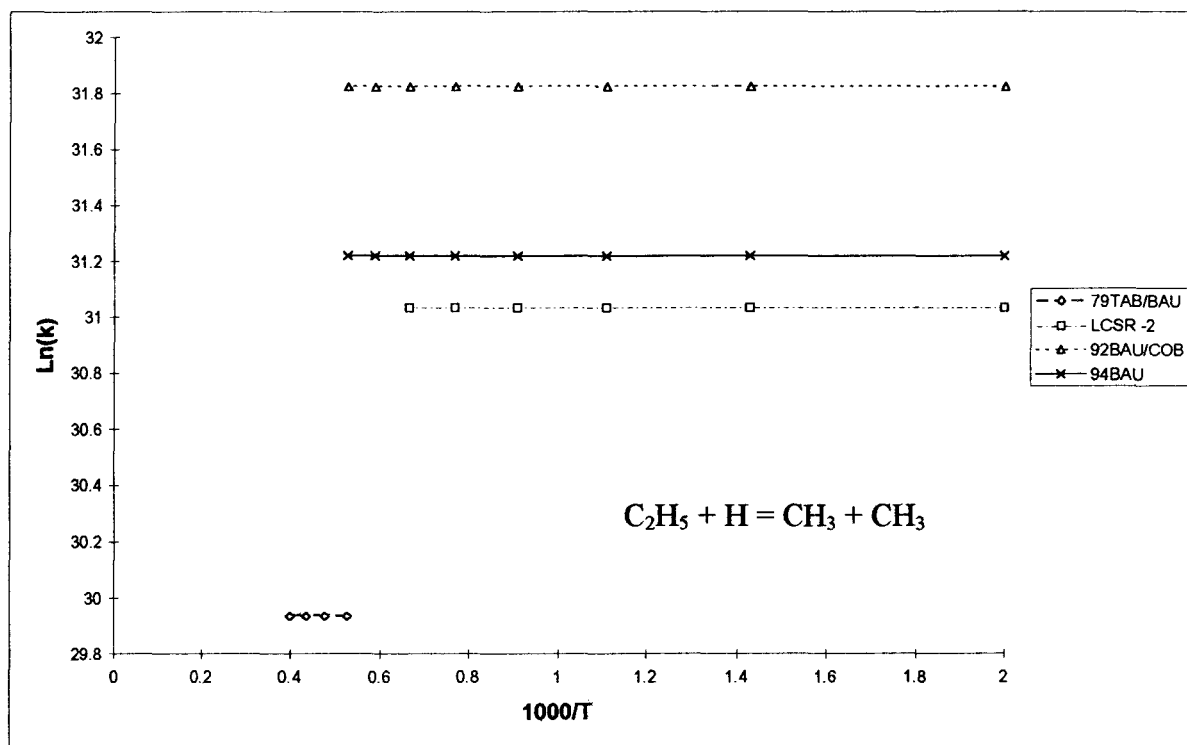


Figure A-III-7



Mécanisme LCSR1

$k = 3,046 \cdot 10^{13}$

Mécanisme LCSR2

$k = 5 \cdot 10^{13}$

Réf: Hennessy et col. 1986

La constante de vitesse choisie est un compromis entre la constante de vitesse utilisée dans LCSR1 et celle de Baulch et col. (1992; notée 92BAU/COB; Figure A-III-8).

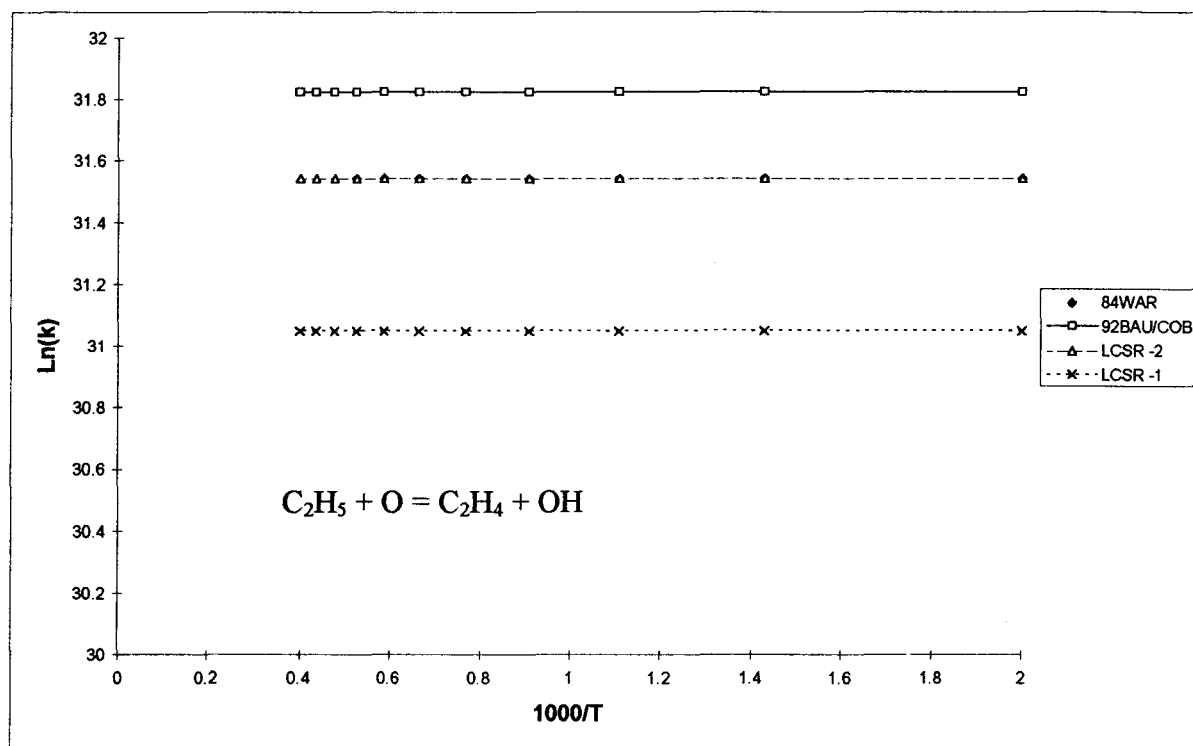


Figure A-III-8



Mécanisme LCSR1

$k = 2,56 \cdot 10^{19} \cdot T^{-2,77} \cdot \exp(-1977/RT)$

Mécanisme LCSR2

$k = 2 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-5000/RT)$

Réf: Hennessy et col. 1986

La figure A-III-9 montre que la constante de vitesse pour cette réaction est mal définie: la constante utilisée dans LCSR1 est en accord avec celle de Baulch et col. (1994, notée BAU94) mais elle semble sous-estimée à partir de 1000 K si on se réfère à celle de Baulch et col. (1992, notée 92BAU/COB) et Atkinson et col. (1989, notée 89ATK/BAU). Inversement, la constante adoptée dans LCSR2 semble sous-estimée entre 500 et 1000 K, si on se réfère à la constante proposée par Baulch et col. (1992; 92BAU/COB). Elle est néanmoins en accord avec celle de Atkinson et col. (1989; 89ATK/BAU).

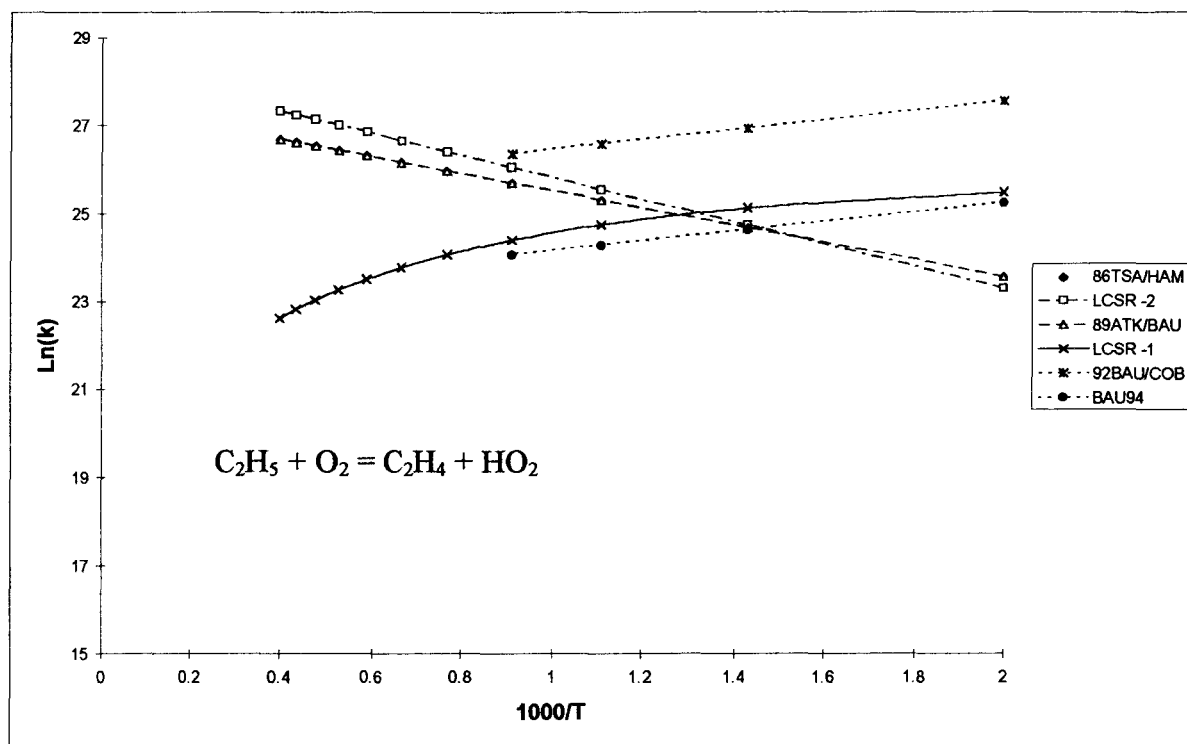


Figure A-III-9

7) Réactions de C₂H₄



Mécanisme LCSR1

$$k = 1,51 \cdot 10^{14} \cdot T^{-0,5} \cdot \exp(-655/RT)$$

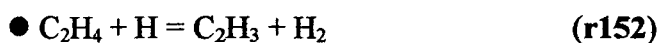
Mécanisme LCSR2

$$k_{\infty} = 1,08 \cdot 10^{12} \cdot T^{0,454} \cdot \exp(-1820/RT)$$

$$k_0 = 1,2 \cdot 10^{42} \cdot T^{-7,62} \cdot \exp(-6970/RT)$$

$$a=0,9753; T^{***}=210,0; T^*=984,0; T^{**}4374,0$$

Réf: Frenklach et col. 1994



Mécanisme LCSR1

$$k = 10^{14} \cdot \exp(-15009/RT)$$

Mécanisme LCSR2

$$k = 5,42 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-14900/RT)$$

Réf: Baulch et col. 1992

La figure A-III-10 montre que la constante de vitesse utilisée dans LCSRI semble sous-estimée à haute température, par rapport aux constantes de vitesse de la littérature. La constante adoptée est intermédiaire entre les constantes de Warnatz (1984; notée 84WAR), Weissman et col. (1988; 88WEI/BEN) et Tsang et col. (1986; 86TSA/HAM).

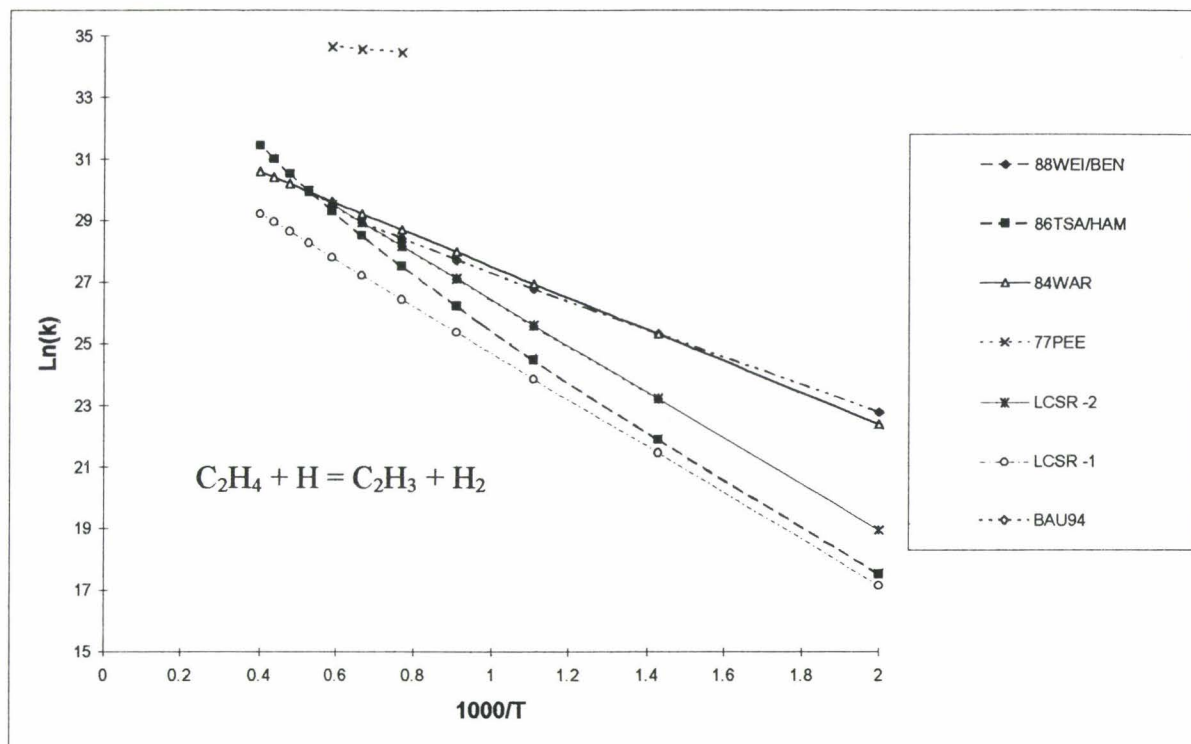
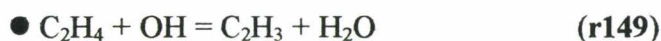


Figure A-III-10



Mécanisme LCSRI

$k = 2,168 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-5941/RT)$

Mécanisme LCSRI2

$k = 3,5 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-3014/RT)$

Réf: Warnatz 1984

C'est à basse température que la différence entre les deux constantes est la plus importante, la constante de vitesse utilisée dans LCSRI2 étant supérieure à celle de LCSRI (Figure A-III-11).

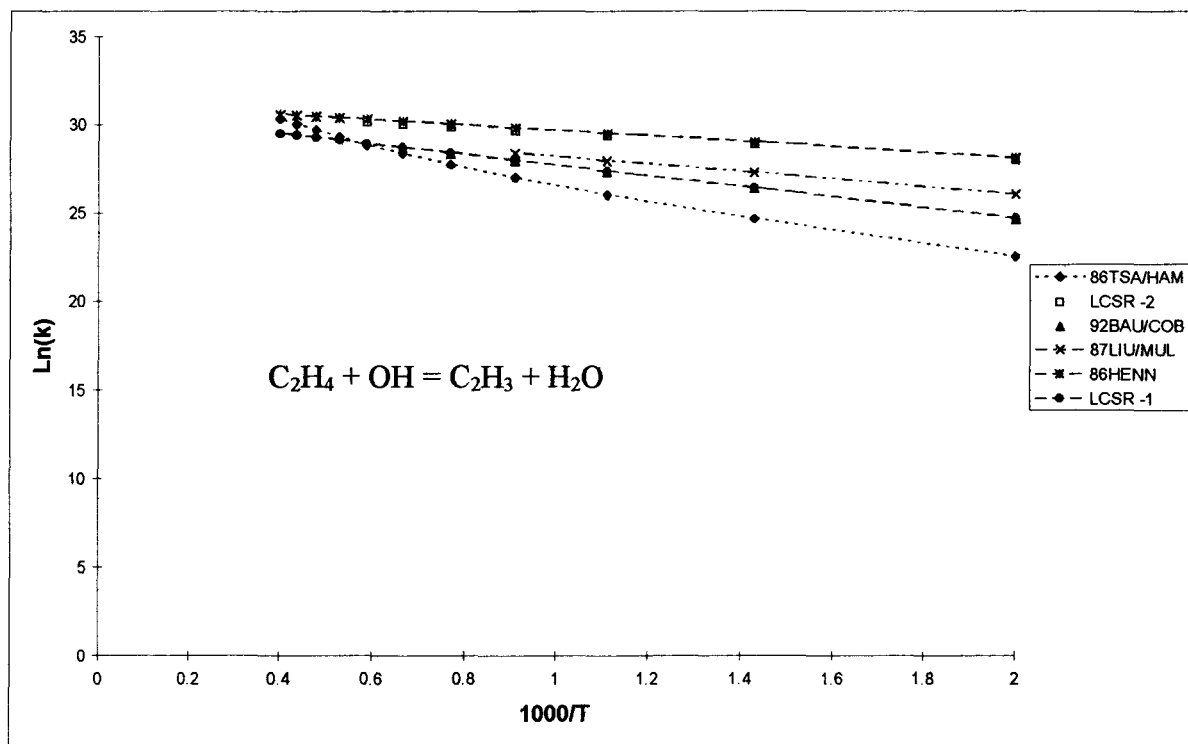


Figure A-III-11



Mécanisme LCSR1

$k = 1,017 \cdot 10^8 \cdot T^{1,44} \cdot \exp(-530/RT)$

Mécanisme LCSR2

$k = 1,5 \cdot 10^9 \cdot T^{1,2} \cdot \exp(-741/RT)$

Réf: Hennessy et col. 1986

La figure A-III-12 montre un désaccord important entre les deux constantes de vitesse, quelle que soit la température. La constante que nous avons utilisée est un compromis entre celles proposées par Baulch et col. (1994; 94BAU) et Tsang et col. (1986; 86TSA/HAM).

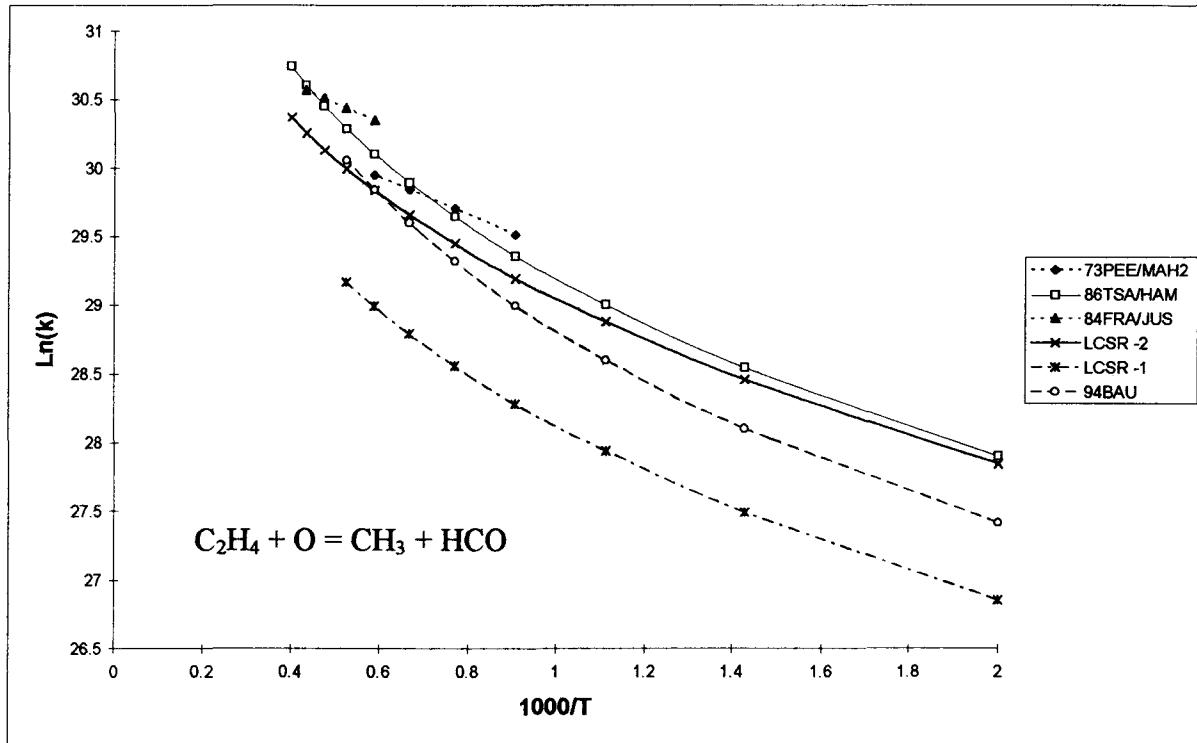


Figure A-III-12

8) Réaction de C_2H_3



Mécanisme LCSR1

Réaction écrite en sens inverse

Mécanisme LCSR2

$$k_{\infty} = 6,08 \cdot 10^{12} \cdot T^{0,27} \cdot \exp(-280/RT)$$

$$k_0 = 1,4 \cdot 10^{30} \cdot T^{-3,86} \cdot \exp(-3320/RT)$$

$$a=0,7820; T^{***}=207,5; T^*=2663,0; T^{**}=6095,0$$

Réf: Frenklach et col. 1994

9) Réactions de C₂H₂



Mécanisme LCSRI

$$k = 3,381 \cdot 10^{14} \cdot T^{-0,791} \cdot \exp(-2740/RT)$$

Mécanisme LCSRI2

$$k_{\infty} = 5,6 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-2400/RT)$$

$$k_0 = 3,8 \cdot 10^{40} \cdot T^{-7,27} \cdot \exp(-7220/RT)$$

$$a=0,7507; T^{***}=98,5; T^*=1302,0; T^{**}=4167,0$$

Réf: Frenklach et col. 1994



Mécanisme LCSRI

$$k = 5,792 \cdot 10^6 \cdot T^{2,09} \cdot \exp(-1590/RT)$$

Mécanisme LCSRI2

$$k = 9,04 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-4540/RT)$$

Réf: Tsang et col. 1986

La constante de vitesse choisie est probablement sous-estimée à partir de 1300 K environ si on se réfère à celles de Warnatz (1984, 84WAR) et Franck et col. (1988; 88FRA) (Figure A-III-13). L'extrapolation de ces constantes montre que la constante de vitesse adoptée dans LCSRI est probablement sur-estimée aux basses températures (entre 500 et 1000 K).

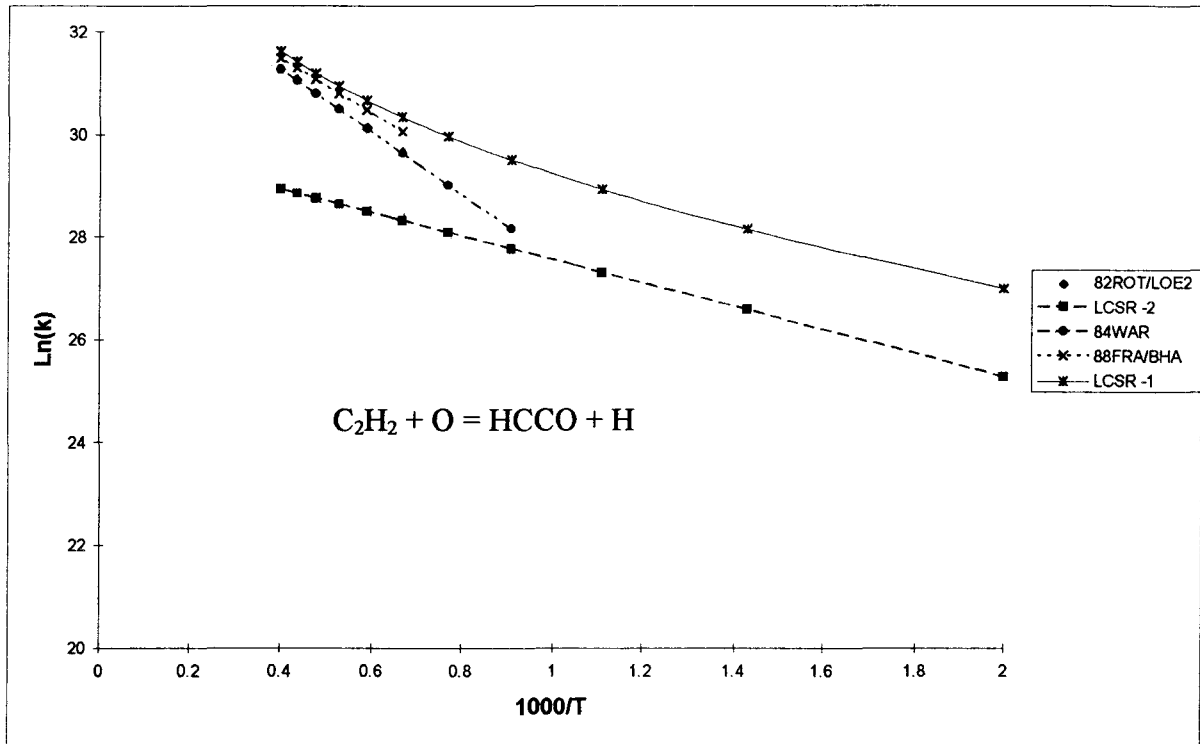
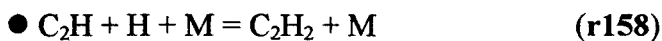


Figure A-III-13



Mécanisme LCSR1

Réaction écrite en sens inverse

Mécanisme LCSR2

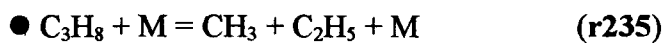
$$k_{\infty} = 10^{17} \cdot T^{-1}$$

$$k_0 = 3,75 \cdot 10^{33} \cdot T^{-4,8} \cdot \exp(-1900/RT)$$

$$a=0,6464; T^{***}=132,0; T^*=1315,0; T^{**}=5566,0$$

Réf: Frenklach et col. 1994

10) Réaction de C_3H_8



Mécanisme LCSR1

$$k = 6,033 \cdot 10^{94} \cdot T^{-22,7} \cdot \exp(-130427/RT)$$

(1 bar)

Mécanisme LCSR2

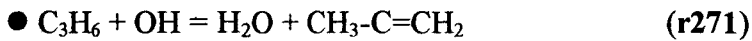
$$k_{\infty} = 1,1 \cdot 10^{17} \cdot \exp(-84472,8/RT)$$

$$k_0 = 7,826 \cdot 10^{18} \cdot \exp(-65040,3/RT)$$

$$a=0,76; T^{***}=1946,0; T^*=38,0$$

Réf: Baulch et col. 1994

11) Réactions de C₃H₆



Mécanisme LCSRI

$k = 4,988 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-3060/RT)$

Mécanisme LCSR2

$k = 1,11 \cdot 10^6 \cdot T^2 \cdot \exp(-1451/RT)$

Réf. Tsang et col. 1991

Entre 500 et 1100 K, la constante de vitesse adoptée dans LCSR2 est plus faible que celle utilisée dans LCSRI (Figure A-III-14).

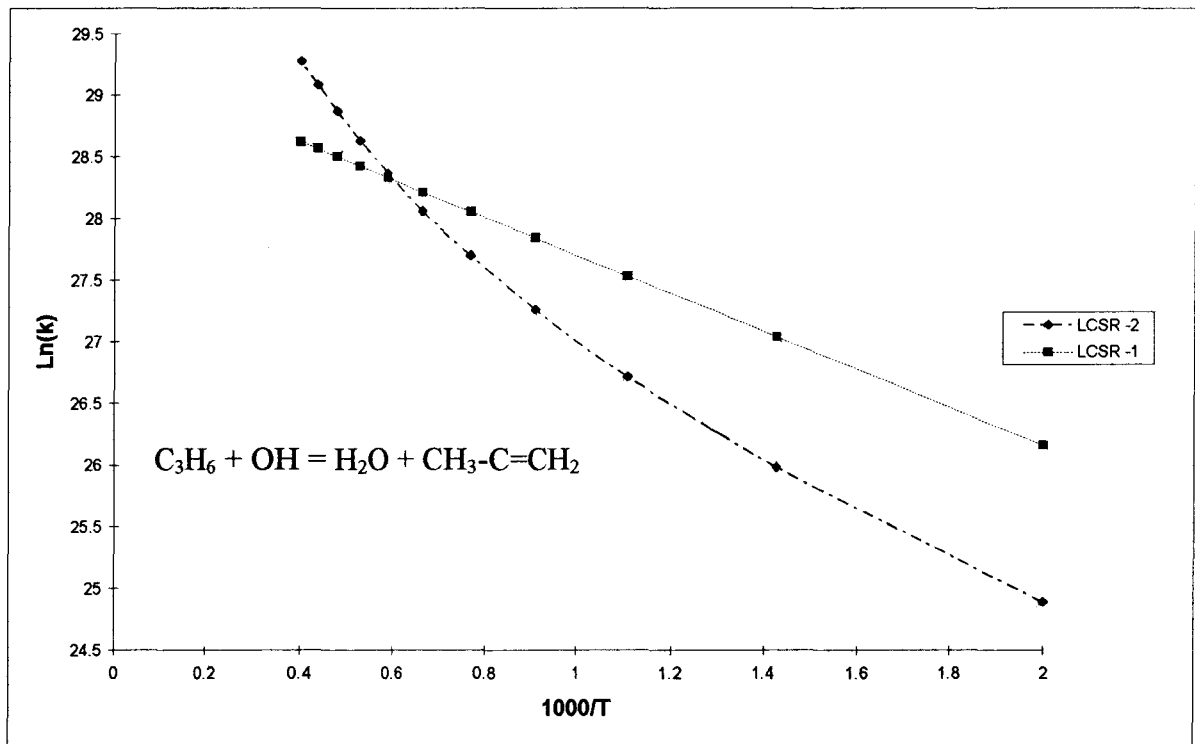
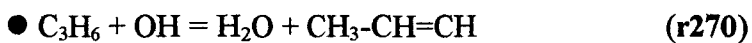


Figure A-III-14



Mécanisme LCSRI

$4,988 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-3060/RT)$

Mécanisme LCSR2

$k = 2,14 \cdot 10^6 \cdot T^2 \cdot \exp(-2778/RT)$

Réf. Tsang et col. 1991

Ici aussi, la différence entre les deux constantes est surtout visible entre 500 et 1100 K, la constante adoptée dans LCSR2 étant plus faible que celle utilisée dans LCSR1 (Figure A-III-15).

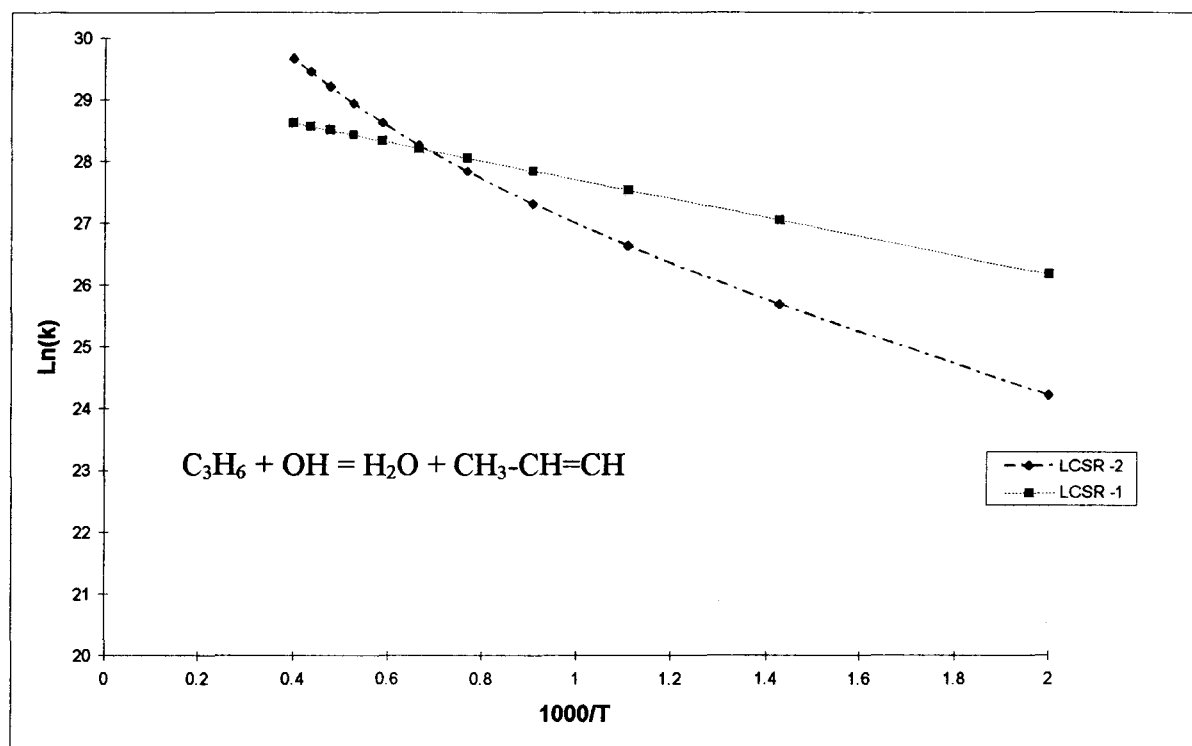
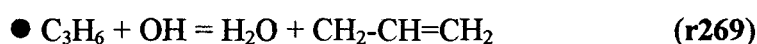


Figure A-III-15



Mécanisme LCSR1

$k = 9,975 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-3060/RT)$

Mécanisme LCSR2

$k = 3,12 \cdot 10^6 \cdot T^2 \cdot \exp(298/RT)$

Réf: Tsang et col. 1991

La figure A-III-16 montre des différences importantes entre les deux constantes de vitesse, quelle que soit la température. La constante utilisée dans LCSR2 est supérieure à la constante de vitesse initiale.

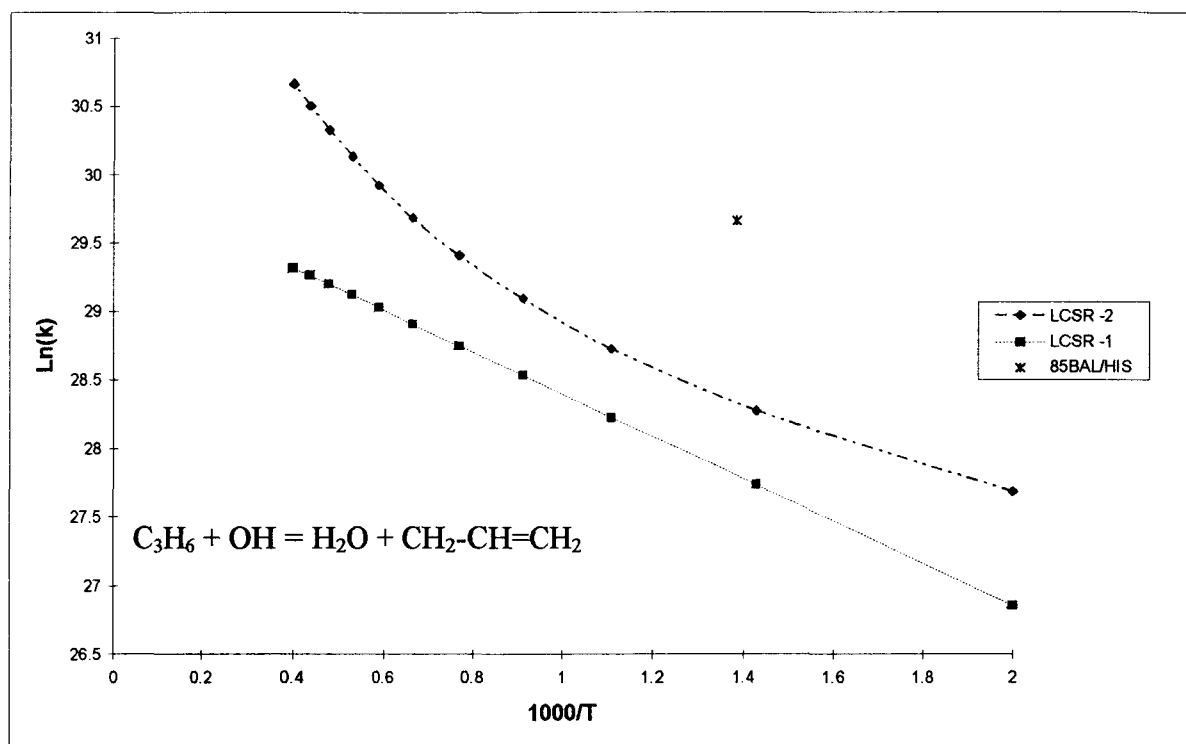


Figure A-III-16



(r264)

Mécanisme LCSRI

$k = 6,31 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-85800/RT)$

Mécanisme LCSR2

$k = 1,1 \cdot 10^{21} \cdot T^{-1,2} \cdot \exp(-97721/RT)$

Réf: Tsang et col. 1991

La constante de vitesse adoptée est un compromis entre la constante utilisée dans le mécanisme LCSRI et celle de Dean (1985; 85DEA; Figure A-III-17).

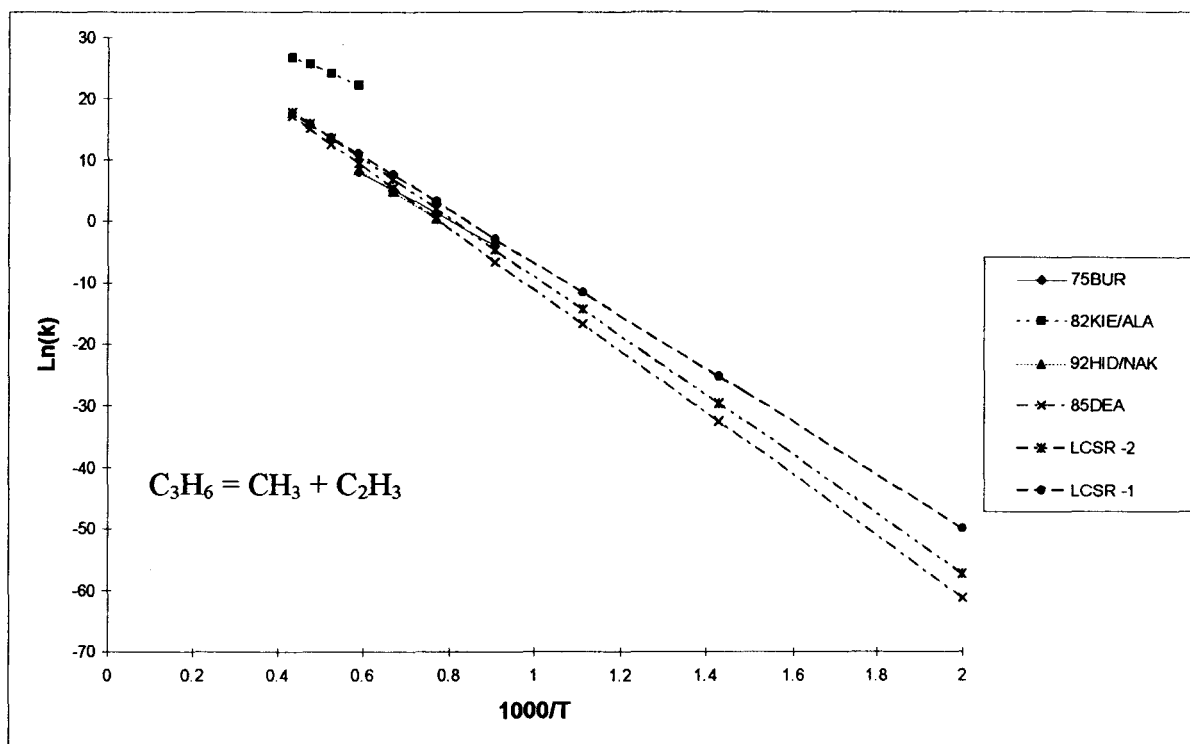


Figure A-III-17

12) Réaction de OH



Mécanisme LCSR1

$$k = 1,329 \cdot 10^{16} \cdot T^{-1,462} \cdot \exp(-61/RT)$$

Mécanisme LCSR2

$$k_{\infty} = 7,4 \cdot 10^{13} \cdot T^{-0,37}$$

$$k_0 = 2,3 \cdot 10^{18} \cdot T^{-0,9} \cdot \exp(1700/RT)$$

$$a=0,7346; T^{***}=94,0; T^*=1756,0; T^{**}=5182,0$$

Réf: Frenklach et col.1994

MECANISME LCSR2

Espèces chimiques

CH₄; CH₃; CH₂; CH₂O; HCO; C₂H₆; C₂H₅; C₂H₄; C₂H₃; C₂H₂; C₃H₈; C₃H₆; H; O; OH; O₂; HO₂; H₂O; H₂O₂; H₂; CO; CO₂; CH₃O; CH₂OH; C₃H₃; i-C₃H₇; n-C₃H₇; C₆H₅O; CH₃OH; CH₃HCO; C₂H₄O; C₄H₆; C₂H; CH₂CO; HCCO; sC₃H₅; pC₃H₄; aC₃H₅; aC₃H₄; CH₃CO; tC₃H₅; C₃H₆O; C₃H₄c; C₃H₂; iC₄H₃; nC₄H₃; C₄H₂; \$MEALL; uC₄H₈; t2C₄H₈; c2C₄H₈; iC₄H₅; nC₄H; C₄H; C₆H₆; sCH₂; C₆H₅; C₂O; C₄H₄; H₂C₄O; C₂; C₂H₂OH; CH; HCCOH; Ar
sCH₂, C₃H₃, C₃H₄c, aC₃H₅, sC₃H₅, tC₃H₅, nC₄H₃, iC₄H₃, \$MEALL, nC₄H₅ et iC₄H₅ correspondent au méthylène singulet (¹CH₂), propargyle, cyclopropène, radical allyle, 1-propènyle, 2-propènyle, 1-buten-3-ynyle, 1-buten-3-yn-2yle, --buten-2-yle, 1,3-butadien-2-yle

Liste des réactions

$k = A T^b \exp(-E/RT)$ en mol, cm³, s, cal

coefficients d'efficacité associés à M:

H₂O/16,0/ CO₂/3,75/ CO/1,875/ H₂/2,5/ CH₄/16,0/ C₂H₆/16,0/ C₂H₄/16,0/ C₂H₂/16,0/

Réactions	A	b	E
1. H+H+M=H2+M	7.31E+17	-1.0	0.0
2. O+O+M=O2+M	1.14E+17	-1.0	0.0
3. O+H+M=OH+M	6.20E+16	-0.6	0.0
4. H2+O2=OH+OH	1.70E+13	0.0	47780.0
5. O+H2=OH+H	3.87E+04	2.7	6260.0
6. H+O2=OH+O	1.90E+14	0.0	16812.0
7. H+O2+M=HO2+M	8.00E+17	-0.8	0.0
8. H+OH+M=H2O+M	8.61E+21	-2.0	0.0
9. H2+OH=H2O+H	2.16E+08	1.5	3430.0
10. H2O+O=OH+OH	1.50E+10	1.1	17260.0
11. HO2+OH=H2O+O2	2.89E+13	0.0	-497.0
12. HO2+O=OH+O2	1.81E+13	0.0	-400.0
13. H+HO2=H2+O2	6.62E+13	0.0	2130.0
14. H+HO2=OH+OH	4.95E+13	0.0	143.0
15. H+HO2=H2O+O	3.01E+13	0.0	1721.0
16. HO2+HO2=H2O2+O2	4.08E+02	3.3	1979.0
17. OH+OH(+M)=H2O2(+M)	7.40E+13	-0.4	0.0
Low pressure limit:	0.23000E+19	-0.90000E+00	-0.17000E+04
TROE centering:	0.73460E+00	0.94000E+02	0.17560E+04 0.51820E+04
18. H2O2+OH=HO2+H2O	5.80E+14	0.0	9557.0
19. H2O2+H=HO2+H2	1.70E+12	0.0	3750.0
20. H2O2+H=H2O+OH	1.00E+13	0.0	3590.0
21. H2O2+O=HO2+OH	2.80E+13	0.0	6400.0
22. CO+HO2=CO2+OH	1.50E+14	0.0	23650.0
23. CO+OH=CO2+H	4.40E+06	1.5	-740.0
24. CO+O+M=CO2+M	2.83E+13	0.0	-4540.0
25. CO+O2=CO2+O	2.53E+12	0.0	47700.0
26. HCO+M=H+CO+M	1.85E+17	-1.0	17000.0
27. HCO+OH=CO+H2O	1.00E+14	0.0	0.0
28. HCO+O=CO+OH	3.00E+13	0.0	0.0

Annexe III: Modifications des paramètres cinétiques du modèle de base LCSRI

29. HCO+O=CO2+H	3.00E+13	0.0	0.0
30. HCO+H=CO+H2	7.22E+13	0.0	0.0
31. HCO+O2=CO+HO2	4.72E+12	0.0	250.0
32. HCO+CH3=CO+CH4	1.20E+14	0.0	0.0
33. HCO+HO2=CO2+OH+H	3.00E+13	0.0	0.0
34. HCO+C2H6=CH2O+C2H5	4.70E+04	2.7	18235.0
35. HCO+HCO=CH2O+CO	1.80E+13	0.0	0.0
36. HCO+HCO=H2+CO+CO	3.00E+12	0.0	0.0
37. CH3+H+M=CH4+M	2.00E+34	-5.0	3349.3
38. CH4+HO2=CH3+H2O2	1.12E+13	0.0	24641.0
39. CH4+OH=CH3+H2O	1.60E+06	2.1	2462.0
40. CH4+O=CH3+OH	1.62E+06	2.3	7094.0
41. CH4+H=CH3+H2	2.25E+04	3.0	8756.6
42. CH4+CH2=CH3+CH3	4.30E+12	0.0	10038.0
43. CH4+O2=CH3+HO2	4.04E+13	0.0	56913.0
44. CH2+H(+M)=CH3(+M)	2.50E+16	-0.8	0.0
Low pressure limit: 0.32000E+28 -0.31400E+01 0.12300E+04			
TROE centering: 0.68000E+00 0.78000E+02 0.19950E+04 0.55900E+04			
45. CH3+M=CH+H2+M	6.90E+14	0.0	82460.0
46. CH3+HO2=CH3O+OH	4.00E+12	0.0	0.0
47. CH3+OH=CH2OH+H	2.64E+19	-1.8	8068.0
48. CH3+OH=CH3O+H	5.74E+12	-0.2	13931.0
49. CH3+OH=CH2+H2O	8.90E+18	-1.8	8067.0
50. CH3+OH=CH2O+H2	3.19E+12	-0.5	10810.0
51. CH3+O=CH2O+H	8.43E+13	0.0	0.0
52. CH3+H=CH2+H2	7.00E+13	0.0	15100.0
53. CH3+O2=CH3O+O	1.32E+14	0.0	31398.0
54. CH3+O2=CH2O+OH	3.10E+10	0.0	8747.0
55. CH3+CH3=C2H6	1.28E+61	-15.0	19617.0
56. CH3+CH3=C2H4+H2	1.00E+16	0.0	32057.4
57. CH3+CH3O=CH4+CH2O	2.41E+13	0.0	0.0
58. CH3+CH2OH=CH4+CH2O	2.41E+12	0.0	0.0
59. CH2+OH=CH+H2O	1.13E+07	2.0	3000.0
60. CH2+OH=CH2O+H	2.50E+13	0.0	0.0
61. CH2+O=CO+H+H	5.00E+13	0.0	0.0
62. CH2+O=CO+H2	6.00E+13	0.0	0.0
63. CH2+H=CH+H2	1.00E+18	-1.6	0.0
64. CH2+O2=HCO+OH	4.30E+10	0.0	-500.0
65. CH2+O2=CO2+H2	3.45E+11	0.0	1000.0
66. CH2+O2=CO2+H+H	1.60E+12	0.0	1000.0
67. CH2+O2=CO+H2O	1.87E+10	0.0	-1000.0
68. CH2+O2=CO+OH+H	8.64E+10	0.0	-500.0
69. CH2+O2=CH2O+O	5.00E+13	0.0	9000.0
70. CH2+CO2=CH2O+CO	1.10E+11	0.0	1000.0
71. CH2+CH2=C2H2+H2	3.20E+13	0.0	0.0
72. CH2+CH2=C2H2+H+H	4.00E+13	0.0	0.0
73. CH2+CH3=C2H4+H	4.00E+13	0.0	0.0
74. CH2+CH=C2H2+H	4.00E+13	0.0	0.0
75. CH2+C2H2=H+C3H3	1.20E+13	0.0	6620.0
76. CH2+C2H4=C3H6	4.30E+12	0.0	10038.0

77.	CH ₂ +C ₂ H ₆ =CH ₃ +C ₂ H ₅	6.50E+12	0.0	7911.0
78.	CH ₂ +C ₃ H ₈ =CH ₃ +iC ₃ H ₇	2.19E+12	0.0	6405.0
79.	CH ₂ +C ₃ H ₈ =CH ₃ +nC ₃ H ₇	1.79E+12	0.0	6405.0
80.	SCH ₂ +M=CH ₂ +M	1.00E+13	0.0	0.0
81.	SCH ₂ +O ₂ =CO+OH+H	3.00E+13	0.0	0.0
82.	SCH ₂ +H ₂ =CH ₃ +H	7.00E+13	0.0	0.0
83.	SCH ₂ +H=CH ₂ +H	2.00E+14	0.0	0.0
84.	SCH ₂ +H=CH+H ₂	3.00E+13	0.0	0.0
85.	SCH ₂ +O=CO+H+H	1.50E+13	0.0	0.0
86.	SCH ₂ +O=CO+H ₂	1.50E+13	0.0	0.0
87.	SCH ₂ +OH=CH ₂ O+H	3.00E+13	0.0	0.0
88.	SCH ₂ +HO ₂ =CH ₂ O+OH	3.00E+13	0.0	0.0
89.	SCH ₂ +H ₂ O ₂ =CH ₃ O+OH	3.00E+13	0.0	0.0
90.	SCH ₂ +H ₂ O=CH ₃ OH	1.80E+13	0.0	0.0
91.	SCH ₂ +CH ₂ O=CH ₃ +HCO	1.20E+12	0.0	0.0
92.	SCH ₂ +HCO=CH ₃ +CO	1.80E+13	0.0	0.0
93.	SCH ₂ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H	1.80E+13	0.0	0.0
94.	SCH ₂ +CH ₄ =CH ₃ +CH ₃	4.00E+13	0.0	0.0
95.	SCH ₂ +C ₂ H ₆ =CH ₃ +C ₂ H ₅	1.20E+14	0.0	0.0
96.	SCH ₂ +C ₂ H ₂ =C ₃ H ₃ +H	1.80E+14	0.0	0.0
97.	SCH ₂ +H ₂ O=CH ₂ +H ₂ O	3.00E+13	0.0	0.0
98.	SCH ₂ +CO ₂ =CH ₂ O+CO	3.00E+12	0.0	0.0
99.	SCH ₂ +CH ₂ CO=C ₂ H ₄ +CO	1.60E+14	0.0	0.0
100.	CH+OH=HCO+H	3.00E+13	0.0	0.0
101.	CH+O=CO+H	1.00E+14	0.0	0.0
102.	CH+O ₂ =HCO+O	3.30E+13	0.0	0.0
103.	CH+O ₂ =CO+OH	2.00E+13	0.0	0.0
104.	CH+CO ₂ =HCO+CO	3.40E+12	0.0	690.0
105.	CH+CH ₄ =C ₂ H ₄ +H	6.00E+13	0.0	0.0
106.	CH+CH ₃ =C ₂ H ₃ +H	3.00E+13	0.0	0.0
107.	CH ₂ O+H(+M)=CH ₃ O(+M)	5.40E+11	0.5	2600.0
Low pressure limit: 0.22000E+31 -0.48000E+01 0.55600E+04				
TROE centering: 0.75800E+00 0.94000E+02 0.15550E+04 0.42000E+04				
108.	CH ₃ O+HO ₂ =CH ₂ O+H ₂ O ₂	3.00E+11	0.0	0.0
109.	CH ₃ O+OH=CH ₂ O+H ₂ O	1.00E+13	0.0	0.0
110.	CH ₃ O+O=CH ₂ O+OH	1.30E+13	0.0	0.0
111.	CH ₃ O+H=CH ₂ O+H ₂	2.00E+13	0.0	0.0
112.	CH ₃ O+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	2.35E+10	0.0	1788.0
113.	CH ₃ O+CH ₂ O=CH ₃ OH+HCO	1.15E+11	0.0	1280.0
114.	CH ₃ O+CO=CH ₃ +CO ₂	1.57E+13	0.0	11804.0
115.	CH ₃ O+HCO=CH ₃ OH+CO	9.00E+13	0.0	0.0
116.	CH ₃ O+C ₂ H ₅ =CH ₂ O+C ₂ H ₆	2.41E+13	0.0	0.0
117.	CH ₃ O+C ₂ H ₃ =CH ₂ O+C ₂ H ₄	2.41E+13	0.0	0.0
118.	CH ₃ O+C ₂ H ₄ =CH ₂ O+C ₂ H ₅	1.20E+11	0.0	7000.0
119.	HCO+H(+M)=CH ₂ O(+M)	1.09E+12	0.5	-260.0
Low pressure limit: 0.13500E+25 -0.25700E+01 0.14250E+04				
TROE centering: 0.78240E+00 0.27100E+03 0.27550E+04 0.65700E+04				
120.	CH ₂ O+HO ₂ =HCO+H ₂ O ₂	4.00E+12	0.0	11665.0
121.	CH ₂ O+OH=HCO+H ₂ O	1.72E+09	1.2	-447.0
122.	CH ₂ O+O=HCO+OH	1.81E+13	0.0	3088.0

Annexe III: Modifications des paramètres cinétiques du modèle de base LCSRI

123. CH ₂ O+H=HCO+H ₂	1.26E+08	1.6	2170.0
124. CH ₂ O+O ₂ =HCO+HO ₂	2.04E+13	0.0	39000.0
125. CH ₂ O+CH ₃ =HCO+CH ₄	3.35E+13	0.0	10210.0
126. C ₂ H ₅ +H(+M)=C ₂ H ₆ (+M)	5.21E+17	-1.0	1580.0
Low pressure limit:	0.19900E+42	-0.70800E+01	0.66850E+04
TROE centering:	0.84220E+00	0.12500E+03	0.22190E+04 0.68820E+04
127. C ₂ H ₆ +HO ₂ =C ₂ H ₅ +H ₂ O ₂	1.21E+12	0.0	17600.0
128. C ₂ H ₆ +OH=C ₂ H ₅ +H ₂ O	6.29E+06	2.0	646.0
129. C ₂ H ₆ +O=C ₂ H ₅ +OH	3.00E+07	2.0	5115.0
130. C ₂ H ₆ +H=C ₂ H ₅ +H ₂	5.41E+02	3.5	5210.0
131. C ₂ H ₆ +O ₂ =C ₂ H ₅ +HO ₂	1.00E+13	0.0	51000.0
132. C ₂ H ₆ +CH ₃ O=C ₂ H ₅ +CH ₃ OH	3.02E+11	0.0	7000.0
133. C ₂ H ₆ +CH ₃ =C ₂ H ₅ +CH ₄	5.50E-01	4.0	8295.0
134. C ₂ H ₅ +HO ₂ =C ₂ H ₄ +H ₂ O ₂	3.00E+11	0.0	0.0
135. C ₂ H ₅ +OH=C ₂ H ₄ +H ₂ O	2.41E+13	0.0	0.0
136. C ₂ H ₅ +OH=>CH ₃ +CH ₂ O+H	2.41E+13	0.0	0.0
137. C ₂ H ₅ +O=CH ₂ O+CH ₃	4.24E+13	0.0	0.0
138. C ₂ H ₅ +O=CH ₃ HCO+H	5.30E+13	0.0	0.0
139. C ₂ H ₅ +O=C ₂ H ₄ +OH	5.00E+13	0.0	0.0
140. C ₂ H ₅ +H=C ₂ H ₄ +H ₂	1.81E+12	0.0	0.0
141. C ₂ H ₅ +H=CH ₃ +CH ₃	3.00E+13	0.0	0.0
142. C ₂ H ₅ +O ₂ =C ₂ H ₄ +HO ₂	2.00E+12	0.0	5000.0
143. C ₂ H ₅ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +CH ₄	1.14E+12	0.0	0.0
144. C ₂ H ₅ +C ₂ H ₅ =C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆	1.40E+12	0.0	0.0
145. C ₂ H ₄ +H(+M)=C ₂ H ₅ (+M)	1.08E+12	0.5	1820.0
Low pressure limit:	0.12000E+43	-0.76200E+01	0.69700E+04
TROE centering:	0.97530E+00	0.21000E+03	0.98400E+03 0.43740E+04
146. C ₂ H ₄ +M=C ₂ H ₂ +H ₂ +M	3.00E+17	0.0	79350.0
147. C ₂ H ₃ +H(+M)=C ₂ H ₄ (+M)	6.08E+12	0.3	280.0
Low pressure limit:	0.14000E+31	-0.38600E+01	0.33200E+04
TROE centering:	0.78200E+00	0.20750E+03	0.26630E+04 0.60950E+04
148. C ₂ H ₄ +HO ₂ =>C ₂ H ₄ O+OH	2.82E+12	0.0	17114.0
149. C ₂ H ₄ +OH=C ₂ H ₃ +H ₂ O	3.50E+13	0.0	3014.0
150. C ₂ H ₄ +O=CH ₃ +HCO	1.50E+09	1.2	741.0
151. C ₂ H ₄ +O=>CH ₂ +HCO+H	2.17E+08	1.4	530.0
152. C ₂ H ₄ +H=C ₂ H ₃ +H ₂	5.42E+14	0.0	14900.0
153. C ₂ H ₄ +O ₂ =C ₂ H ₃ +HO ₂	4.00E+13	0.0	61500.0
154. C ₂ H ₄ +C ₂ H ₄ =C ₂ H ₅ +C ₂ H ₃	5.00E+14	0.0	64700.0
155. C ₂ H ₄ +CH ₃ =C ₂ H ₃ +CH ₄	4.16E+12	0.0	11128.0
156. C ₂ H ₄ O=>CH ₃ +HCO	3.16E+14	0.0	57000.0
157. C ₂ H ₂ +H(+M)=C ₂ H ₃ (+M)	5.60E+12	0.0	2400.0
Low pressure limit:	0.38000E+41	-0.72700E+01	0.72200E+04
TROE centering:	0.75070E+00	0.98500E+02	0.13020E+04 0.41670E+04
158. C ₂ H+H(+M)=C ₂ H ₂ (+M)	1.00E+17	-1.0	0.0
Low pressure limit:	0.37500E+34	-0.48000E+01	0.19000E+04
TROE centering:	0.64640E+00	0.13200E+03	0.13150E+04 0.55660E+04
159. C ₂ H ₃ +HO ₂ =>CH ₃ +CO+OH	3.00E+13	0.0	0.0
160. C ₂ H ₃ +OH=C ₂ H ₂ +H ₂ O	3.00E+13	0.0	0.0
161. C ₂ H ₃ +H=C ₂ H ₂ +H ₂	3.00E+13	0.0	0.0
162. C ₂ H ₃ +O=CH ₃ +CO	3.00E+13	0.0	0.0

Annexe III: Modifications des paramètres cinétiques du modèle de base LCSRI

163.	C2H3+O2=CH2O+HCO	4.00E+12	0.0	-250.0
164.	C2H3+CH=CH2+C2H2	5.00E+13	0.0	0.0
165.	C2H3+CH2=AC3H4+H	3.00E+13	0.0	0.0
166.	C2H3+CH3=C2H2+CH4	3.91E+11	0.0	0.0
167.	C2H3+C2H6=C2H4+C2H5	1.50E+13	0.0	10000.0
168.	C2H3+C2H=C2H2+C2H2	3.00E+13	0.0	0.0
169.	C2H3+C2H2=C4H4+H	2.00E+12	0.0	5000.0
170.	C2H3+HCO=C2H4+CO	9.03E+13	0.0	0.0
171.	C2H3+CH2O=C2H4+HCO	5.42E+03	2.8	5862.0
172.	C2H3+C2H3=C2H2+C2H4	1.08E+13	0.0	0.0
173.	C2H3+C2H3=C4H6	4.94E+13	0.0	0.0
174.	C2H2+O2=HCCO+OH	2.00E+08	1.5	30100.0
175.	C2H2+O2=C2H+HO2	1.21E+12	0.0	74520.0
176.	C2H2+HO2=>CH2+CO+OH	6.09E+09	0.0	7948.0
177.	C2H2+OH=C2H+H2O	2.71E+13	0.0	10500.0
178.	C2H2+OH=CH2CO+H	2.19E-04	4.5	-1000.0
179.	C2H2+OH=HCCOH+H	5.06E+05	2.3	13500.0
180.	HCCOH+H=CH2CO+H	1.00E+13	0.0	0.0
181.	C2H+H2=C2H2+H	1.51E+13	0.0	3100.0
182.	C2H2+O=CH2+CO	1.45E+06	2.1	1560.0
183.	C2H2+O=HCCO+H	9.04E+12	0.0	4540.0
184.	C2H2+CH3=C2H+CH4	1.80E+11	0.0	17290.0
185.	C2H2+CH3=SC3H5	1.61E+40	-8.6	20331.0
186.	C2H2+CH3=AC3H5	2.61E+46	-9.8	36951.0
187.	C2H2+CH3=AC3H4+H	6.74E+19	-2.1	31591.0
188.	C2H+OH=HCCO+H	2.00E+13	0.0	0.0
189.	C2H+OH=C2+H2O	4.00E+07	2.0	8000.0
190.	C2H+O=CO+CH	1.00E+13	0.0	0.0
191.	C2H+O2=CO+HCO	2.41E+12	0.0	0.0
192.	CH2+CO(+M)=CH2CO(+M)	8.10E+11	0.5	4510.0
Low pressure limit: 0.26900E+34 -0.51100E+01 0.70950E+04				
TROE centering: 0.59070E+00 0.27500E+03 0.12260E+04 0.51850E+04				
193.	CH2CO+O2=CH2O+CO2	2.00E+13	0.0	61500.0
194.	CH2CO+HO2=>CH2O+CO+OH	6.00E+11	0.0	12738.0
195.	CH2CO+O=CH2+CO2	1.76E+12	0.0	1349.0
196.	CH2CO+O=HCCO+OH	1.00E+13	0.0	8000.0
197.	CH2CO+OH=CH2OH+CO	6.70E+13	0.0	0.0
198.	CH2CO+OH=CH2O+HCO	3.30E+13	0.0	0.0
199.	CH2CO+H=CH3+CO	3.72E+13	0.0	3660.0
200.	CH2CO+CH3=C2H5+CO	2.00E+12	0.0	3000.0
201.	CH2CO+C2H3=AC3H5+CO	1.00E+12	0.0	3000.0
202.	CH2CO+CH2=C2H4+CO	2.00E+12	0.0	3000.0
203.	C2H2OH=CH2CO+H	5.00E+15	0.0	28000.0
204.	CH+CO(+M)=HCCO(+M)	5.00E+13	0.0	0.0
Low pressure limit: 0.26900E+29 -0.37400E+01 0.19360E+04				
TROE centering: 0.57570E+00 0.23700E+03 0.16520E+04 0.50690E+04				
205.	HCCO+OH=HCO+CO+H	1.00E+13	0.0	0.0
206.	HCCO+OH=C2O+H2O	3.00E+13	0.0	0.0
207.	HCCO+O=CO+CO+H	1.93E+14	0.0	590.0
208.	HCCO+H=CH2+CO	1.50E+14	0.0	0.0

Annexe III: Modifications des paramètres cinétiques du modèle de base LCSRI

209. HCCO+O2=CO2+CO+H	1.40E+09	1.0	0.0
210. HCCO+CH2=C2H+CH2O	1.00E+13	0.0	2000.0
211. HCCO+CH2=C2H3+CO	3.00E+13	0.0	0.0
212. HCCO+C2H2=C3H3+CO	1.00E+11	0.0	3000.0
213. HCCO+CH=C2H2+CO	5.00E+13	0.0	0.0
214. HCCO+HCCO=C2H2+CO+CO	1.00E+13	0.0	0.0
215. CH3OH=CH3+OH	1.57E+46	-9.3	103522.0
216. CH3OH+HO2=CH2OH+H2O2	6.30E+12	0.0	19360.0
217. CH3OH+OH=CH2OH+H2O	4.53E+11	0.3	1160.0
218. CH3OH+OH=CH3O+H2O	3.63E+11	0.7	5868.0
219. CH3OH+O=CH2OH+OH	1.00E+13	0.0	4690.0
220. CH3OH+H=CH2OH+H2	4.00E+13	0.0	6100.0
221. CH3OH+CH2O=CH3O+CH3O	1.55E+12	0.0	79570.0
222. CH3OH+CH3=CH2OH+CH4	3.57E+11	0.0	8663.0
223. CH3OH+CH3=CH3O+CH4	4.68E+05	2.3	12764.0
224. CH2O+H(+M)=CH2OH(+M)	5.40E+11	0.5	3600.0
Low pressure limit: 0.12700E+33 -0.48200E+01 0.65300E+04			
TROE centering: 0.71870E+00 0.10300E+03 0.12910E+04 0.41600E+04			
225. CH2OH+H=CH2O+H2	3.00E+13	0.0	0.0
226. CH2OH+O2=CH2O+HO2	2.17E+14	0.0	4690.0
227. CH3HCO=CH3+HCO	2.45E+16	0.0	84128.0
228. CH3HCO+HO2=CH3CO+H2O2	1.70E+12	0.0	10700.0
229. CH3HCO+OH=CH3CO+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
230. CH3HCO+O=CH3CO+OH	5.00E+12	0.0	1790.0
231. CH3HCO+H=CH3CO+H2	4.00E+13	0.0	4210.0
232. CH3HCO+O2=CH3CO+HO2	2.00E+13	0.5	42200.0
233. CH3HCO+CH3=CH3CO+CH4	2.00E-06	5.6	2464.0
234. CH3CO+M=CH3+CO+M	8.64E+15	0.0	14400.0
235. C3H8(+M)=CH3+C2H5(+M)	1.10E+17	0.0	84472.8
Low pressure limit: 0.78260E+19 0.00000E+00 0.65040E+05			
TROE centering: 0.76000E+00 0.19460E+04 0.38000E+02			
236. C3H8+O2=NC3H7+HO2	4.00E+13	0.0	47500.0
237. C3H8+O2=IC3H7+HO2	4.00E+13	0.0	47500.0
238. C3H8+HO2=NC3H7+H2O2	9.52E+04	2.5	16494.0
239. C3H8+HO2=IC3H7+H2O2	1.93E+04	2.6	13910.0
240. C3H8+OH=NC3H7+H2O	3.16E+07	1.8	934.0
241. C3H8+OH=IC3H7+H2O	7.06E+06	1.9	-159.0
242. C3H8+O=NC3H7+OH	3.72E+06	2.4	5505.0
243. C3H8+O=IC3H7+OH	5.50E+05	2.5	3140.0
244. C3H8+H=NC3H7+H2	1.34E+06	2.5	6756.0
245. C3H8+H=IC3H7+H2	1.01E+04	2.9	2931.0
246. C3H8+CH3=NC3H7+CH4	3.00E+12	0.0	11710.0
247. C3H8+CH3=IC3H7+CH4	8.07E+11	0.0	10110.0
248. C3H8+C2H5=NC3H7+C2H6	3.16E+11	0.0	12300.0
249. C3H8+C2H5=IC3H7+C2H6	5.01E+10	0.0	10400.0
250. C3H8+C2H3=NC3H7+C2H4	6.00E+02	3.3	10502.0
251. C3H8+C2H3=IC3H7+C2H4	1.00E+03	3.1	8829.0
252. C3H8+IC3H7=NC3H7+C3H8	1.00E+11	0.0	12900.0
253. C3H8+AC3H5=NC3H7+C3H6	7.94E+11	0.0	20500.0
254. C3H8+AC3H5=IC3H7+C3H6	7.94E+11	0.0	16200.0

Annexe III: Modifications des paramètres cinétiques du modèle de base LCSRI

255.	C3H8+CH3O=NC3H7+CH3OH	3.18E+11	0.0	7050.0
256.	C3H8+CH3O=IC3H7+CH3OH	7.20E+10	0.0	4470.0
257.	NC3H7=C2H4+CH3	1.26E+13	0.0	30404.0
258.	NC3H7+O2=C3H6+HO2	3.58E+09	0.0	-3532.0
259.	IC3H7=C2H4+CH3	1.00E+14	0.0	45000.0
260.	IC3H7+O2=C3H6+HO2	2.75E+10	0.0	-2151.0
261.	C3H6=AC3H5+H	4.57E+14	0.0	88900.0
262.	C3H6=SC3H5+H	7.59E+14	0.0	101300.0
263.	C3H6=TC3H5+H	1.45E+15	0.0	98060.0
264.	C3H6=C2H3+CH3	1.10E+21	-1.2	97721.0
265.	C3H6+HO2=C3H6O+OH	1.02E+12	0.0	14964.0
266.	C3H6+HO2=AC3H5+H2O2	1.50E+11	0.0	14190.0
267.	C3H6+HO2=SC3H5+H2O2	7.50E+09	0.0	12570.0
268.	C3H6+HO2=TC3H5+H2O2	3.00E+09	0.0	9930.0
269.	C3H6+OH=AC3H5+H2O	3.12E+06	2.0	-298.0
270.	C3H6+OH=SC3H5+H2O	2.14E+06	2.0	2778.0
271.	C3H6+OH=TC3H5+H2O	1.11E+06	2.0	1451.0
272.	C3H6+O=C2H5+HCO	6.83E+06	1.6	-628.0
273.	C3H6+O=CH3+CH3CO	9.11E+06	1.6	-628.0
274.	C3H6+O=C2H4+CH2O	4.56E+06	1.6	-628.0
275.	NC3H7=C3H6+H	1.00E+14	0.0	37286.0
276.	C3H6+H=IC3H7	5.70E+09	1.2	874.0
277.	C3H6+H=AC3H5+H2	6.46E+12	0.0	4445.0
278.	C3H6+H=SC3H5+H2	3.25E+11	0.0	4445.0
279.	C3H6+O2=SC3H5+HO2	1.95E+12	0.0	39000.0
280.	C3H6+O2=TC3H5+HO2	1.95E+12	0.0	39000.0
281.	C3H6+O2=AC3H5+HO2	1.95E+12	0.0	39000.0
282.	C3H6+CH3=AC3H5+CH4	1.60E+11	0.0	8800.0
283.	C3H6+CH3=SC3H5+CH4	3.30E+11	0.0	10110.0
284.	C3H6+CH3=TC3H5+CH4	5.00E+10	0.0	8030.0
285.	C3H6+C2H5=AC3H5+C2H6	1.00E+11	0.0	9800.0
286.	C3H6O=>C2H5+HCO	1.26E+14	0.0	58000.0
287.	AC3H5+O2=>CH2O+CH2O+CH	3.16E+11	0.0	17210.0
288.	AC3H5+HO2=>C2H3+CH2O+OH	2.25E+12	0.0	0.0
289.	AC3H5+H=AC3H4+H2	3.33E+12	0.0	0.0
290.	AC3H5+O=>C2H4+CO+H	1.81E+14	0.0	0.0
291.	AC3H5+CH3=AC3H4+CH4	1.00E+11	0.0	0.0
292.	AC3H5+C2H5=AC3H4+C2H6	4.00E+11	0.0	0.0
293.	AC3H5+C2H3=AC3H4+C2H4	1.00E+12	0.0	0.0
294.	SC3H5+O2=CH3HCO+HCO	4.34E+12	0.0	0.0
295.	SC3H5+HO2=>CH2CO+CH3+OH	4.50E+12	0.0	0.0
296.	SC3H5+H=AC3H4+H2	3.33E+12	0.0	0.0
297.	SC3H5+O=>CH2CO+CH3	1.81E+14	0.0	0.0
298.	SC3H5+CH3=AC3H4+CH4	1.00E+11	0.0	0.0
299.	SC3H5+C2H5=AC3H4+C2H6	1.00E+11	0.0	0.0
300.	SC3H5+C2H3=AC3H4+C2H4	1.00E+11	0.0	0.0
301.	TC3H5+O2=CH3CO+CH2O	4.34E+11	0.0	0.0
302.	TC3H5+HO2=>CH2CO+CH3+OH	4.50E+12	0.0	0.0
303.	TC3H5+H=AC3H4+H2	3.33E+12	0.0	0.0
304.	TC3H5+O=>HCCO+CH3+H	1.81E+14	0.0	0.0

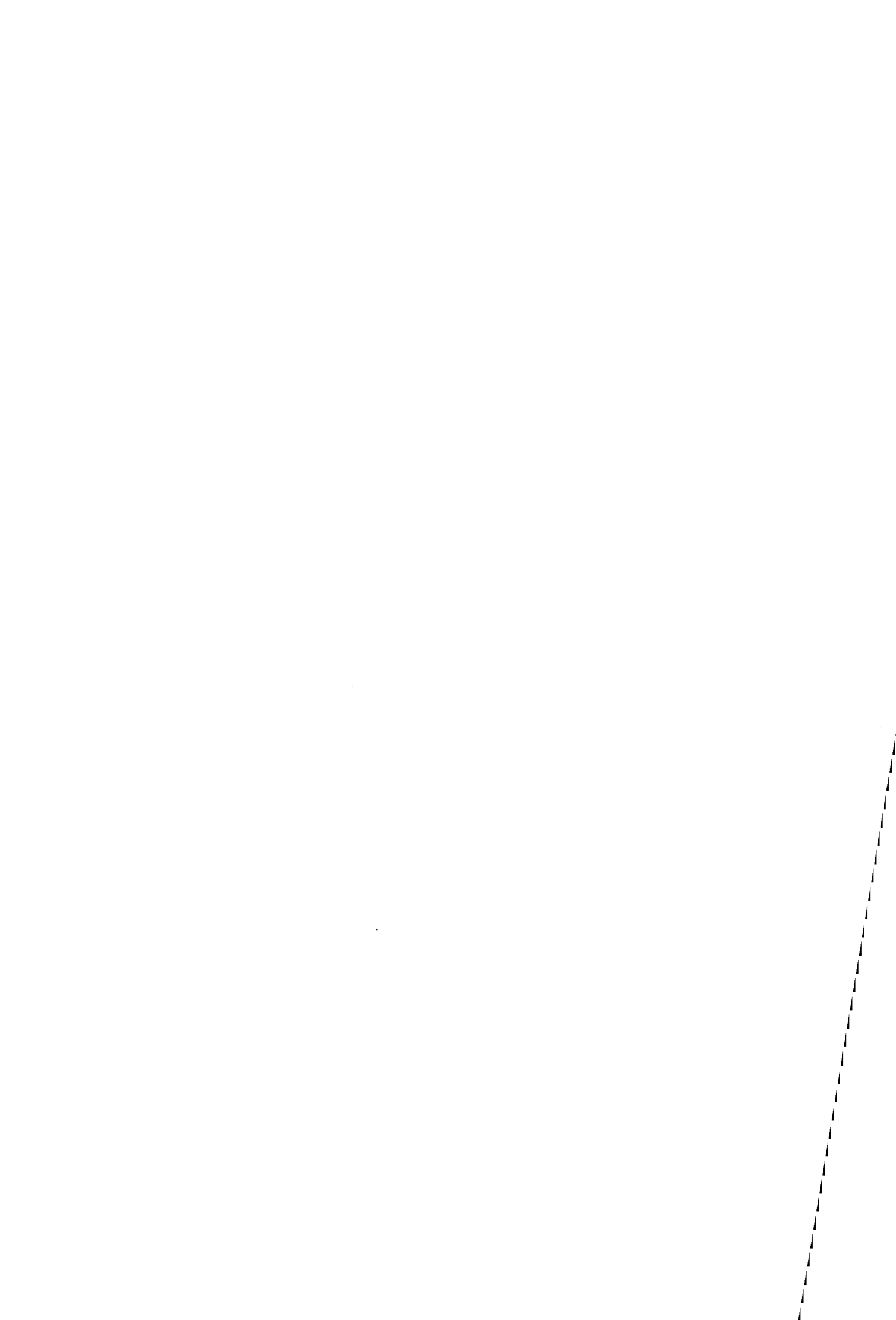
Annexe III: Modifications des paramètres cinétiques du modèle de base LCSRI

305. TC3H5+CH3=AC3H4+CH4	1.00E+11	0.0	0.0
306. TC3H5+C2H5=AC3H4+C2H6	1.00E+11	0.0	0.0
307. TC3H5+C2H3=AC3H4+C2H4	1.00E+11	0.0	0.0
308. AC3H4+M=C3H3+H+M	2.00E+18	0.0	80000.0
309. AC3H4=PC3H4	1.20E+15	0.0	92400.0
310. AC3H4+O2=C3H3+HO2	4.00E+13	0.0	61500.0
311. AC3H4+HO2=>CH2CO+CH2+OH	8.00E+12	0.0	19000.0
312. AC3H4+OH=CH2CO+CH3	3.12E+12	0.0	-397.0
313. AC3H4+OH=C3H3+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
314. AC3H4+O=C2H3+HCO	1.10E-02	4.6	-4243.0
315. AC3H4+H=AC3H5	2.00E+12	0.0	2700.0
316. AC3H4+H=TC3H5	6.50E+12	0.0	2000.0
317. AC3H4+H=C3H3+H2	1.00E+12	0.0	1500.0
318. AC3H4+CH3=C3H3+CH4	2.00E+11	0.0	7700.0
319. PC3H4+M=C3H3+H+M	4.70E+18	0.0	80000.0
320. C3H4C=AC3H4	1.51E+14	0.0	50400.0
321. C3H4C=PC3H4	7.08E+13	0.0	43700.0
322. PC3H4+O2=>HCCO+OH+CH2	2.00E+08	1.5	30100.0
323. PC3H4+O2=C3H3+HO2	5.00E+12	0.0	51000.0
324. PC3H4+HO2=>C2H4+CO+OH	3.00E+12	0.0	19000.0
325. PC3H4+OH=C3H3+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
326. PC3H4+OH=CH2CO+CH3	5.00E-04	4.5	-1000.0
327. PC3H4+O=CH2CO+CH2	6.40E+12	0.0	2010.0
328. PC3H4+O=C2H3+HCO	3.20E+12	0.0	2010.0
329. PC3H4+O=HCCO+CH3	6.30E+12	0.0	2010.0
330. PC3H4+O=>HCCO+CH2+H	3.20E+11	0.0	2010.0
331. PC3H4+H=TC3H5	6.50E+12	0.0	2000.0
332. PC3H4+H=C3H3+H2	1.00E+12	0.0	1500.0
333. PC3H4+H=C2H2+CH3	1.30E+05	2.5	1000.0
334. PC3H4+CH3=C3H3+CH4	2.00E+11	0.0	7700.0
335. PC3H4+C2H3=C3H3+C2H4	1.00E+12	0.0	7700.0
336. PC3H4+AC3H5=C3H3+C3H6	1.00E+12	0.0	7700.0
337. C3H3+H=C3H2+H2	5.00E+13	0.0	3000.0
338. C3H3+O=>C2H+HCO+H	1.39E+14	0.0	0.0
339. C3H3+O=>C2H2+CO+H	1.40E+14	0.0	0.0
340. C3H3+OH=C3H2+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
341. C3H3+O2=CH2CO+HCO	3.01E+10	0.0	2870.0
342. C3H3+CH=IC4H3+H	7.00E+13	0.0	0.0
343. C3H3+CH=NC4H3+H	7.00E+13	0.0	0.0
344. C3H3+CH2=C4H4+H	4.00E+13	0.0	0.0
345. C2H2+OH=C2H2OH	3.85E+23	-3.3	6596.0
346. C3H3+C3H3=C6H5+H	1.00E+12	0.0	0.0
347. CH+C2H2=C3H2+H	1.00E+14	0.0	0.0
348. C3H2+O2=HCCO+CO+H	1.00E+14	0.0	3000.0
349. C3H2+OH=C2H2+HCO	5.00E+13	0.0	0.0
350. C3H2+CH2=IC4H3+H	3.00E+13	0.0	0.0
351. UC4H8=\$MEALL+H	4.08E+18	-1.0	97350.0
352. UC4H8=C2C4H8	4.00E+11	0.0	60000.0
353. UC4H8=T2C4H8	4.00E+11	0.0	60000.0
354. UC4H8=AC3H5+CH3	8.00E+16	0.0	74000.0

355.	UC4H8=C2H3+C2H5	2.00E+18	-1.0	96770.0
356.	UC4H8+O2=\$MEALL+HO2	4.00E+12	0.0	40000.0
357.	UC4H8+HO2=\$MEALL+H2O2	1.00E+11	0.0	17060.0
358.	UC4H8+OH=NC3H7+CH2O	6.50E+12	0.0	0.0
359.	UC4H8+OH=CH3HCO+C2H5	1.00E+11	0.0	0.0
360.	UC4H8+OH=C2H6+CH3CO	1.00E+10	0.0	0.0
361.	UC4H8+OH=\$MEALL+H2O	1.75E+13	0.0	3060.0
362.	UC4H8+O=C3H6+CH2O	2.51E+12	0.0	0.0
363.	UC4H8+O=CH3HCO+C2H4	1.25E+12	0.0	850.0
364.	UC4H8+O=C2H5+CH3CO	1.63E+13	0.0	850.0
365.	UC4H8+O=\$MEALL+OH	1.30E+13	0.0	4500.0
366.	UC4H8+H=\$MEALL+H2	5.00E+13	0.0	3900.0
367.	UC4H8+CH3=\$MEALL+CH4	1.00E+11	0.0	7300.0
368.	UC4H8+C2H5=\$MEALL+C2H6	1.00E+11	0.0	8000.0
369.	UC4H8+AC3H5=\$MEALL+C3H6	8.00E+10	0.0	12400.0
370.	UC4H8+SC3H5=\$MEALL+C3H6	8.00E+10	0.0	12400.0
371.	UC4H8+TC3H5=\$MEALL+C3H6	8.00E+10	0.0	12400.0
372.	C2C4H8=T2C4H8	1.72E+14	0.0	64280.0
373.	C2C4H8=C4H6+H2	1.00E+13	0.0	65500.0
374.	C2C4H8=\$MEALL+H	4.07E+18	-1.0	97350.0
375.	C2C4H8=SC3H5+CH3	2.00E+16	0.0	71300.0
376.	C2C4H8+OH=\$MEALL+H2O	1.25E+14	0.0	3060.0
377.	C2C4H8+OH=CH3HCO+C2H5	1.40E+13	0.0	0.0
378.	C2C4H8+O=IC3H7+HCO	6.03E+12	0.0	0.0
379.	C2C4H8+O=CH3HCO+C2H4	1.00E+12	0.0	0.0
380.	C2C4H8+H=\$MEALL+H2	1.00E+13	0.0	3500.0
381.	C2C4H8+CH3=\$MEALL+CH4	1.00E+11	0.0	8200.0
382.	T2C4H8=\$MEALL+H	4.07E+18	-1.0	97350.0
383.	T2C4H8=SC3H5+CH3	2.00E+16	0.0	71300.0
384.	T2C4H8+OH=\$MEALL+H2O	1.00E+14	0.0	3060.0
385.	T2C4H8+OH=CH3HCO+C2H5	1.50E+13	0.0	0.0
386.	T2C4H8+O=IC3H7+HCO	6.03E+12	0.0	0.0
387.	T2C4H8+O=CH3HCO+C2H4	1.00E+12	0.0	0.0
388.	T2C4H8+H=\$MEALL+H2	5.00E+12	0.0	3500.0
389.	T2C4H8+CH3=\$MEALL+CH4	1.00E+11	0.0	8200.0
390.	\$MEALL=C4H6+H	1.20E+14	0.0	49300.0
391.	\$MEALL=C2H4+C2H3	1.00E+11	0.0	37000.0
392.	\$MEALL+H=C4H6+H2	3.16E+12	0.0	0.0
393.	\$MEALL+O2=C4H6+HO2	1.00E+11	0.0	0.0
394.	\$MEALL+CH3=C4H6+CH4	1.00E+13	0.0	0.0
395.	\$MEALL+C2H3=C4H6+C2H4	4.00E+12	0.0	0.0
396.	\$MEALL+C2H5=C4H6+C2H6	4.00E+12	0.0	0.0
397.	\$MEALL+C2H5=UC4H8+C2H4	5.00E+11	0.0	0.0
398.	\$MEALL+C2H5=T2C4H8+C2H4	5.00E+11	0.0	0.0
399.	\$MEALL+C2H5=C2C4H8+C2H4	5.00E+11	0.0	0.0
400.	\$MEALL+AC3H5=C4H6+C3H6	4.00E+13	0.0	0.0
401.	\$MEALL+\$MEALL=C4H6+UC4H8	3.16E+12	0.0	0.0
402.	C2H3+C2H4=C4H6+H	3.00E+12	0.0	1000.0
403.	C4H6+H=NC4H5+H2	3.00E+07	2.0	13000.0
404.	C4H6+H=IC4H5+H2	3.00E+07	2.0	6000.0

Annexe III: Modifications des paramètres cinétiques du modèle de base LCSRI

405.	$C_4H_6+OH=NC_4H_5+H_2O$	2.00E+07	2.0	5000.0
406.	$C_4H_6+OH=IC_4H_5+H_2O$	2.00E+07	2.0	2000.0
407.	$C_4H_6+O=C_2H_4+CH_2CO$	1.00E+12	0.0	0.0
408.	$C_4H_6+O=PC_3H_4+CH_2O$	1.00E+12	0.0	0.0
409.	$C_2H_2+NC_4H_5=C_6H_6+H$	2.80E+03	2.9	1400.0
410.	$NC_4H_5+OH=C_4H_4+H_2O$	2.00E+07	2.0	1000.0
411.	$NC_4H_5+H=C_4H_4+H_2$	3.00E+07	2.0	1000.0
412.	$NC_4H_5+H=IC_4H_5+H$	1.00E+14	0.0	0.0
413.	$IC_4H_5+M=C_4H_4+H+M$	2.00E+15	0.0	45000.0
414.	$NC_4H_5+M=C_4H_4+H+M$	1.00E+14	0.0	30000.0
415.	$C_4H_4+OH=IC_4H_3+H_2O$	1.00E+07	2.0	2000.0
416.	$C_4H_4+OH=NC_4H_3+H_2O$	7.50E+06	2.0	5000.0
417.	$C_4H_4+H=NC_4H_3+H_2$	2.00E+07	2.0	15000.0
418.	$NC_4H_3+H=IC_4H_3+H$	1.00E+14	0.0	0.0
419.	$IC_4H_3+CH_2=AC_3H_4+C_2H$	2.00E+13	0.0	0.0
420.	$IC_4H_3+O_2=CH_2CO+HCCO$	1.00E+12	0.0	0.0
421.	$IC_4H_3+OH=C_4H_2+H_2O$	3.00E+13	0.0	0.0
422.	$IC_4H_3+O=CH_2CO+C_2H$	2.00E+13	0.0	0.0
423.	$IC_4H_3+H=C_4H_2+H_2$	5.00E+13	0.0	0.0
424.	$NC_4H_3+C_2H_2=C_6H_5$	2.80E+03	2.9	1400.0
425.	$NC_4H_3+M=C_4H_2+H+M$	1.00E+16	0.0	59700.0
426.	$IC_4H_3+M=C_4H_2+H+M$	4.46E+15	0.0	46516.0
427.	$IC_4H_3+O=H_2C_4O+H$	2.00E+13	0.0	0.0
428.	$H_2C_4O+H=C_2H_2+HCCO$	5.00E+13	0.0	3000.0
429.	$H_2C_4O+OH=CH_2CO+HCCO$	1.00E+07	2.0	2000.0
430.	$C_4H_2+OH=H_2C_4O+H$	6.66E+12	0.0	-410.0
431.	$C_2H_2+C_2H_2=IC_4H_3+H$	6.31E+13	0.0	41600.0
432.	$C_4H_2+M=C_4H+H+M$	3.50E+17	0.0	80065.0
433.	$C_4H_2+O=C_3H_2+CO$	1.20E+12	0.0	0.0
434.	$C_2H_2+C_2H=C_4H_2+H$	1.82E+15	0.0	467.0
435.	$C_4H+O_2=C_2H+CO+CO$	1.00E+14	0.0	0.0
436.	$C_2O+H=CH+CO$	5.00E+13	0.0	0.0
437.	$C_2O+O=CO+CO$	5.00E+13	0.0	0.0
438.	$C_2O+OH=CO+CO+H$	2.00E+13	0.0	0.0
439.	$C_2O+O_2=CO+CO+O$	2.00E+13	0.0	0.0
440.	$C_2+H_2=C_2H+H$	4.00E+05	2.4	1000.0
441.	$C_2+O_2=CO+CO$	5.00E+13	0.0	0.0
442.	$C_2+OH=C_2O+H$	5.00E+13	0.0	0.0
443.	$C_6H_5+OH=C_6H_5O+H$	5.00E+13	0.0	0.0
444.	$C_6H_5+O_2=C_6H_5O+O$	2.10E+12	0.0	7470.0
445.	$C_6H_5+HO_2=C_6H_5O+OH$	5.00E+13	0.0	1000.0
446.	$C_6H_6+H=C_6H_5+H_2$	1.74E+14	0.0	10360.0
447.	$C_6H_6+OH=C_6H_5+H_2O$	1.45E+13	0.0	4491.0
448.	$C_6H_6+O=C_6H_5O+H$	2.78E+13	0.0	4910.0
449.	$C_6H_6+O_2=C_6H_5O+OH$	4.00E+13	0.0	34000.0
450.	$H+C_6H_5=C_6H_6$	7.10E+13	0.0	670.0
451.	$C_2H_2OH+H=CH_2CO+H_2$	2.00E+13	0.0	4000.0
452.	$C_2H_2OH+O=CH_2CO+OH$	2.00E+13	0.0	4000.0
453.	$C_2H_2OH+OH=CH_2CO+H_2O$	1.00E+13	0.0	2000.0
454.	$C_2H_2OH+O_2=>HCO+CO_2+H_2$	4.00E+12	0.0	-250.0



ANNEXE IV
ANALYSE DES VITESSES DES REACTIONS IMPLIQUEES DANS LE
MECANISME (HENN) DE HENNESSY ET COL.



Annexe IV

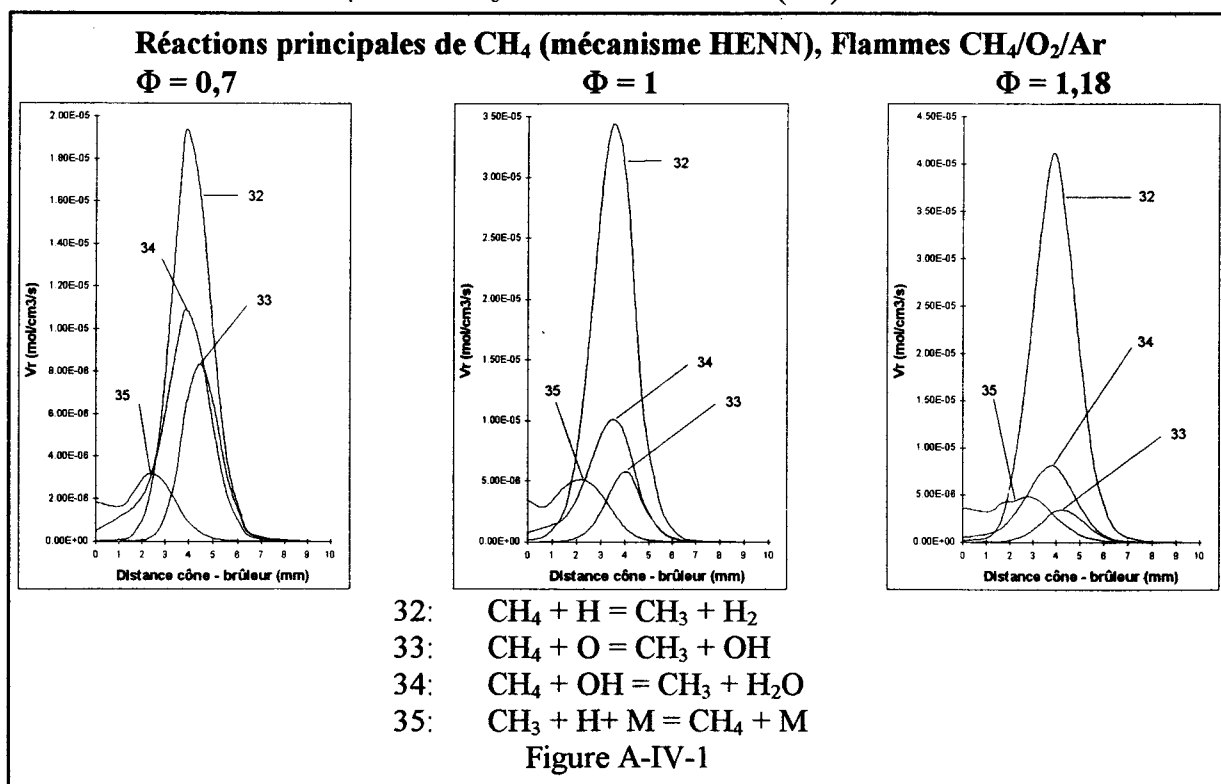
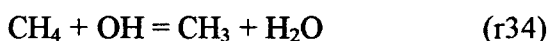
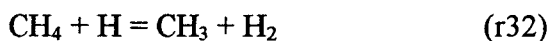
Le modèle HENN comprend 23 espèces chimiques impliquées dans 67 réactions élémentaires. Nous avons choisi ce modèle cinétique parce qu'il a été mis au point dans le but de valider un mécanisme chimique capable de reproduire la combustion du méthane et de l'éthane observée dans des conditions proches de nos conditions expérimentales et en utilisant la même technique d'analyse (Hennessy et col., 1986). Dans ce qui suit, nous présentons l'analyse cinétique des vitesses des principales réactions qui se produisent selon ce modèle respectivement dans les flammes CH₄/O₂/Ar et C₂H₆/O₂/Ar.

A) FLAMMES CH₄/O₂/Ar

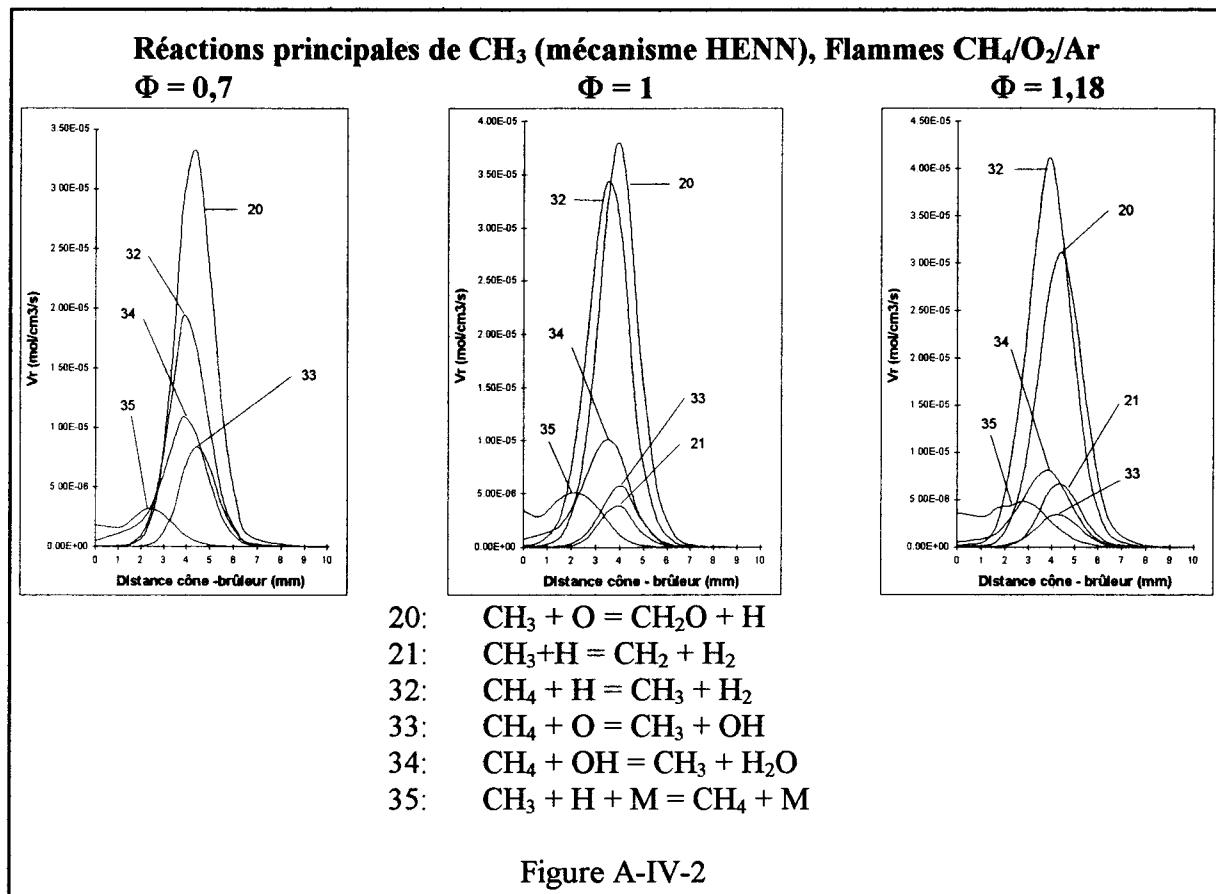
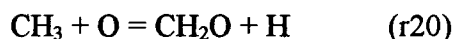
1) Analyse des vitesses des réactions impliquées dans le mécanisme HENN

a) La voie d'oxydation en C₁:

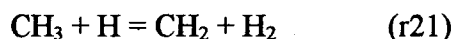
Le méthane est consommé selon les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène (r32) (r34) et (r33). C'est la réaction (r32) qui domine, quelle que soit la richesse de la flamme (Figure A-IV-1):



Les réactions de consommation du méthane expliquent la formation de CH_3 . Le radical méthyle est principalement consommé par réaction de recombinaison avec O (r20) qui produit le formaldéhyde (Figure A-IV-2):



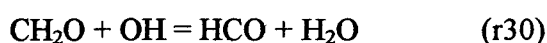
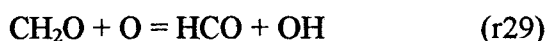
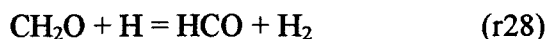
Le mécanisme prévoit également la formation du radical méthylène à partir de CH_3 selon la réaction (r21). Cette réaction est surtout importante dans le cas de la flamme riche:

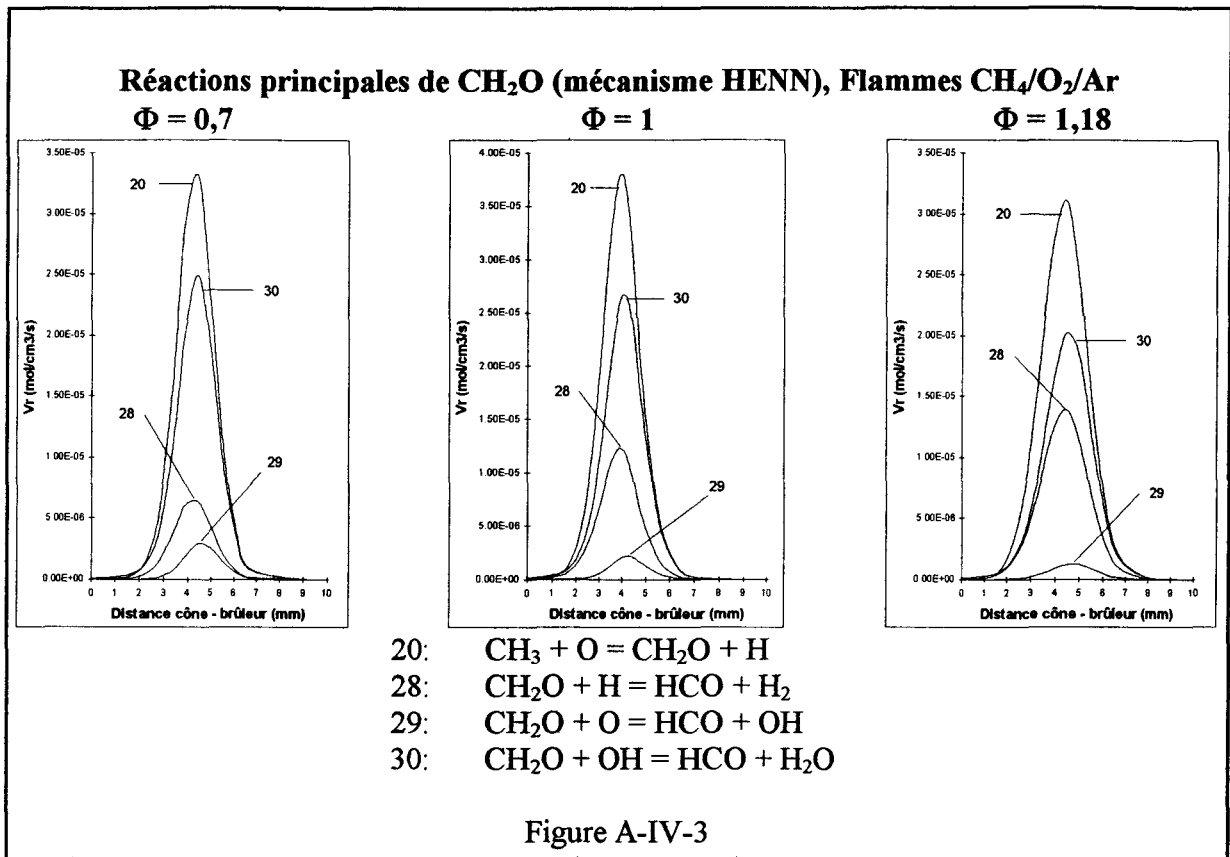


Le radical méthylène réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour former le radical formyle et le dioxyde de carbone:



Le formaldéhyde est consommé par attaques radicalaires de H, O et OH (r28, r29 et r30). C'est la réaction (r30) qui domine quelle que soit la richesse de la flamme (figure A-IV-3):

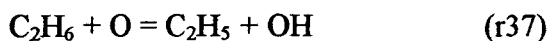
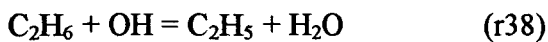
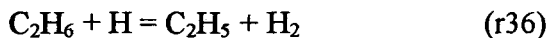




Le radical formyle conduit ensuite au monoxyde de carbone essentiellement par la réaction de décomposition (r15); les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène par H (r14) et par O₂ (r13) sont moins importantes.

b) La voie d'oxydation en C₂

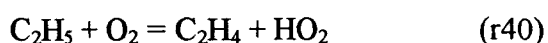
L'éthane est formé par la réaction de recombinaison du radical méthyle (r23) puis consommé selon les réactions d'abstraction d'hydrogène (r36), (r38) et (r37). La réaction (r36) constitue l'étape privilégiée de consommation de C₂H₆ pour toutes les flammes et son importance augmente avec le facteur de richesse:



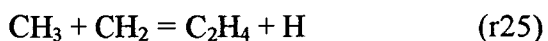
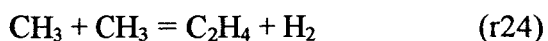
Le radical éthyle formé est ensuite consommé par attaque de l'atome d'hydrogène qui conduit de nouveau à la voie d'oxydation en C₁ (r42) et par décomposition (r44), réaction qui poursuit la voie d'oxydation en C₂:



Sur l'ensemble de la zone réactionnelle, la réaction (r42) est la principale étape de consommation du radical éthyle. Son importance décroît lorsque la richesse de la flamme augmente. Cette réaction, qui est très rapide, se substitue progressivement à la réaction (r44) à partir de 3,5 mm environ du brûleur. Dans une moindre mesure, la réaction du radical éthyle avec l'oxygène moléculaire contribue également à la formation de l'éthylène:

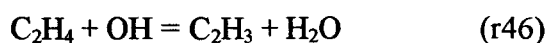
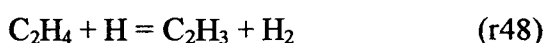


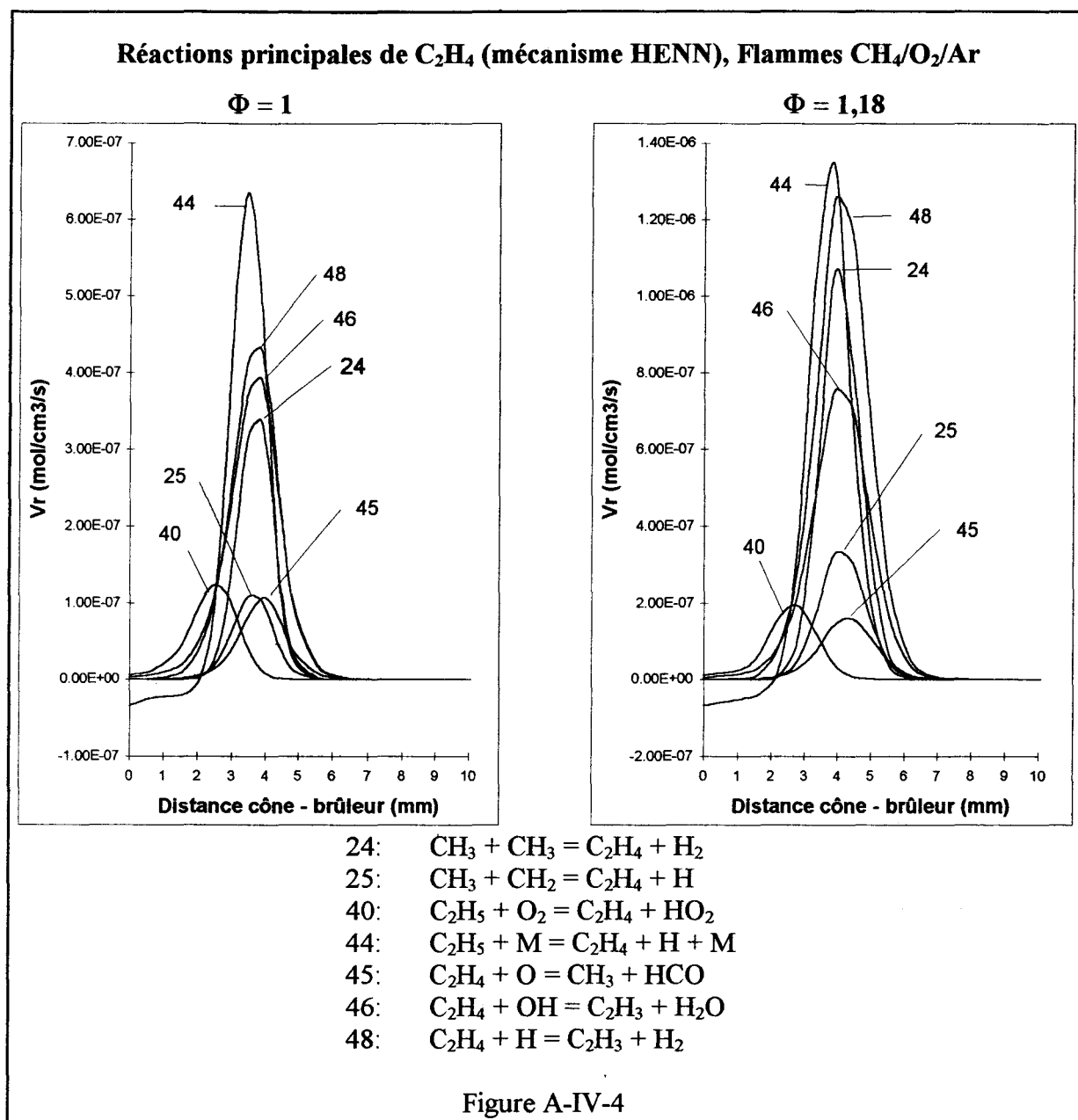
L'éthylène est principalement formé à partir de la décomposition du radical éthyle $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{M}$ (r44) puis selon les réactions de recombinaison radicalaire (r24) et (r25) (Figure A-IV-4):



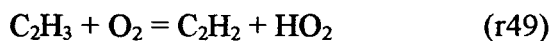
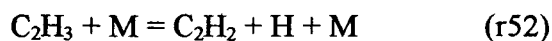
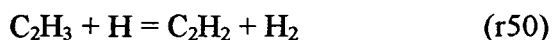
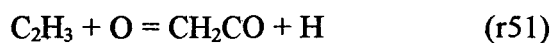
L'éthylène est majoritairement formé selon la voie d'oxydation en C₂ dans le cas de la flamme stoechiométrique. Par contre, les voies d'oxydation en C₁ et C₂ contribuent de façon identique à la formation de C₂H₄ lorsque la flamme est riche.

L'éthylène est ensuite principalement consommé par attaque de H et OH ce qui conduit au radical vinyle (r48 et r46). La réaction avec l'oxygène atomique (r45) contribue aussi à la formation du radical méthyle:





La consommation du radical vinyle conduit à la formation de CH₂CO et de l'acétylène selon le schéma cinétique suivant:



La figure A-IV-5 est obtenue en sommant les vitesses des réactions de consommation de C₂H₃ produisant respectivement CH₂CO (r51) et C₂H₂ (r50, r52 et r49), dans le cas des flammes stoechiométrique et riche. Il apparaît que, dans la flamme stoechiométrique, ces réactions

Vitesse globale de consommation de C_2H_3 conduisant à la formation de CH_2CO et C_2H_2 (mécanisme HENN), Flammes $CH_4/O_2/Ar$

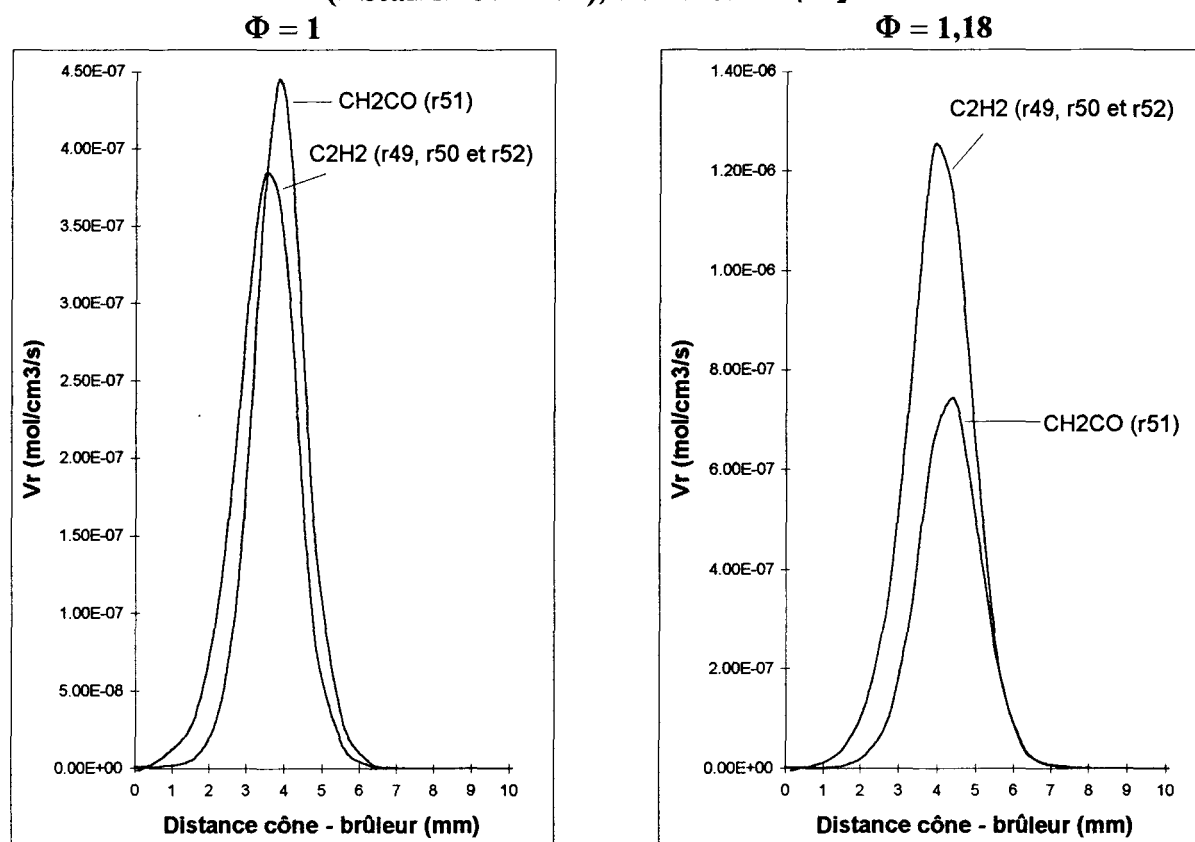
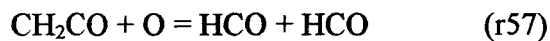
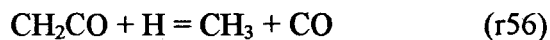
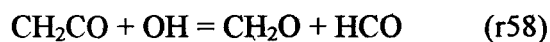


Figure A-IV-5

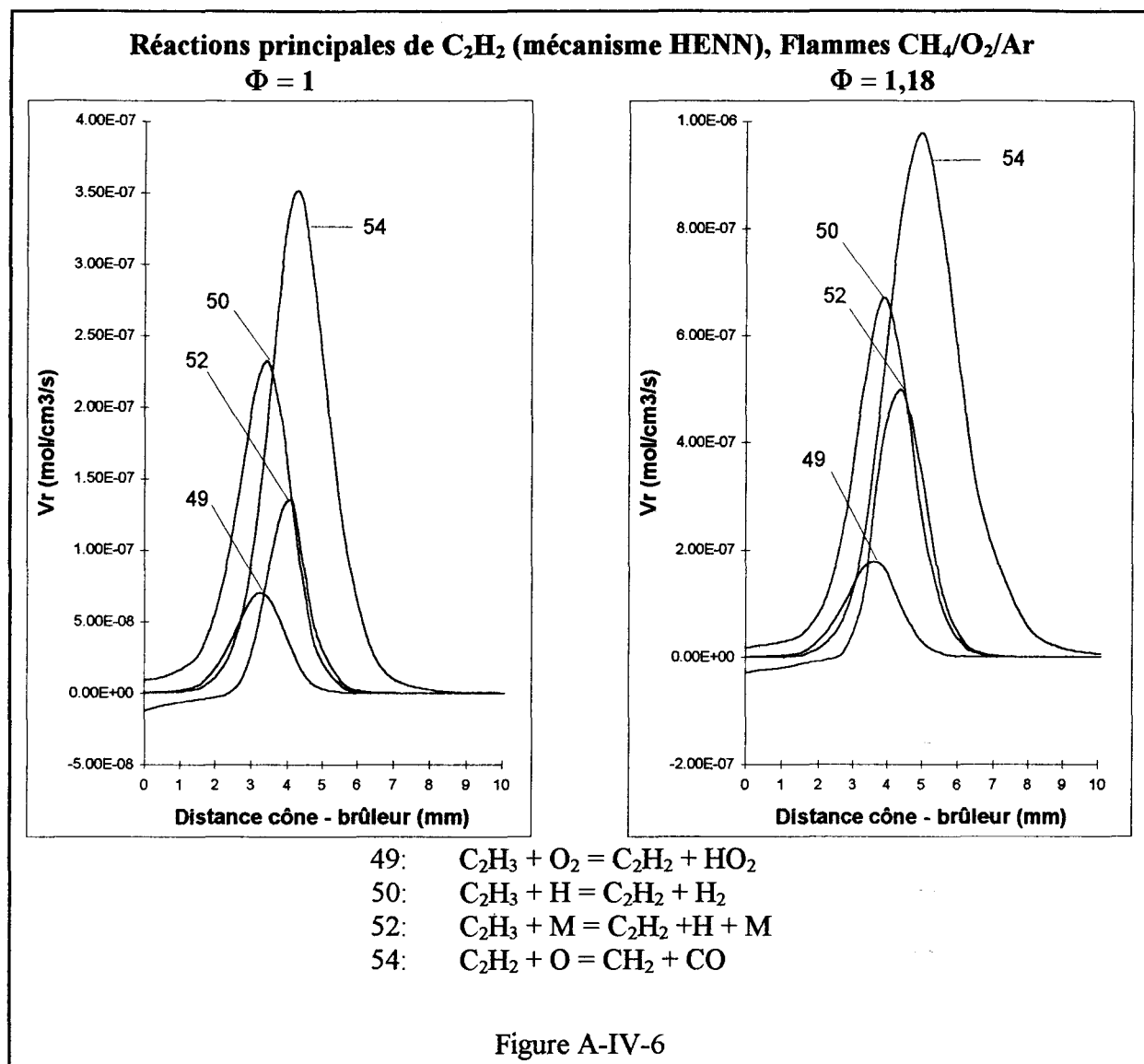
contribuent de la même manière à la vitesse globale de consommation du radical vinyle. Par contre, les réactions conduisant à la formation de C_2H_2 sont prépondérantes dans le cas de la flamme riche.

CH_2CO conduit à la formation des radicaux méthyle et formyle et au formaldéhyde, par réactions avec H, O et OH:



Enfin la consommation de l'acétylène forme principalement le radical méthylène (Figure A-IV-6):





2) Conclusion

L'analyse cinétique des vitesses des réactions qui se produisent au cours de la combustion du méthane, nous a permis de dégager les chemins réactionnels principaux selon le mécanisme HENN. Ceux-ci sont schématisés par la figure A-IV-7 où la taille des flèches est représentative de l'importance relative du chemin réactionnel considéré.

CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX POUR LA FLAMME $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\Phi = 1$
MECANISME HENN

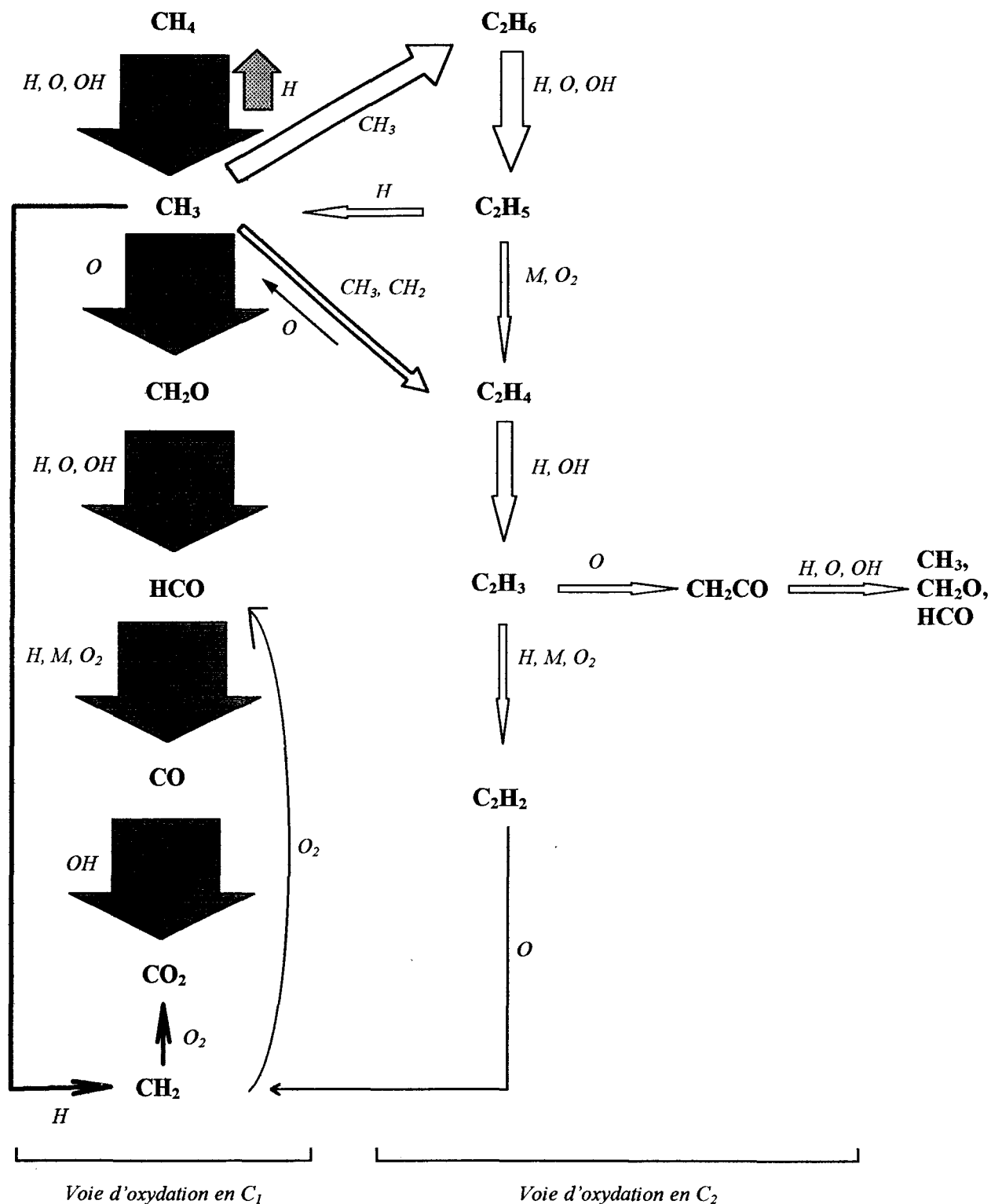


Figure A-IV-7

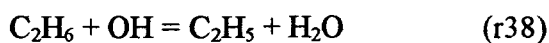
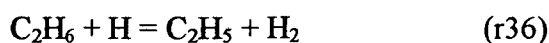
B) FLAMME C₂H₆/O₂/Ar

1) Analyse des vitesses des réactions impliquées dans le mécanisme HENN

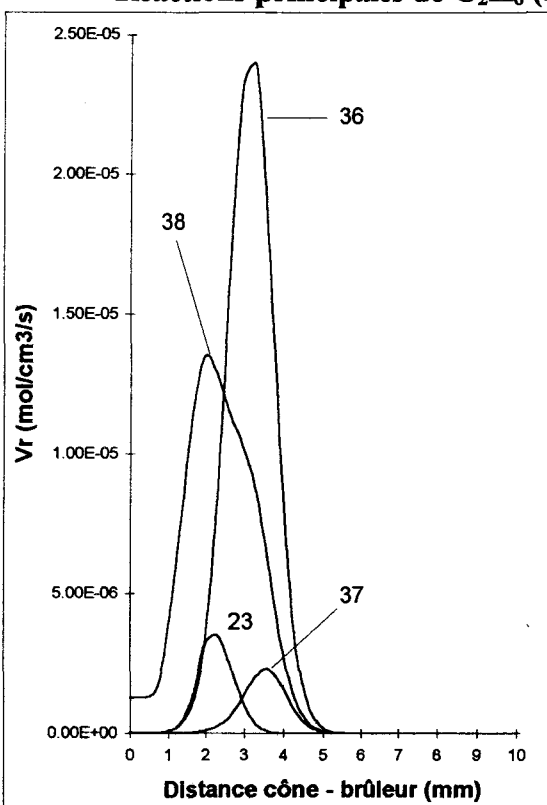
a) La voie d'oxydation en C₂:

Réactions de C₂H₆:

L'éthane est consommé selon les réactions d'abstraction de l'atome d'hydrogène (r36), (r38) et (r37) qui produisent le radical éthyle (Figure A-IV-8):



Réactions principales de C₂H₆ (mécanisme HENN), Flamme C₂H₆/O₂/Ar

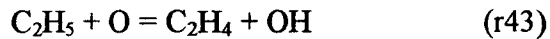
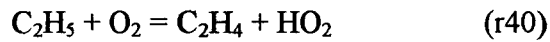
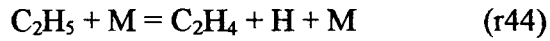


- 23: CH₃ + CH₃ = C₂H₆
- 36: C₂H₆ + H = C₂H₅ + H₂
- 37: C₂H₆ + O = C₂H₅ + OH
- 38: C₂H₆ + OH = C₂H₅ + H₂O

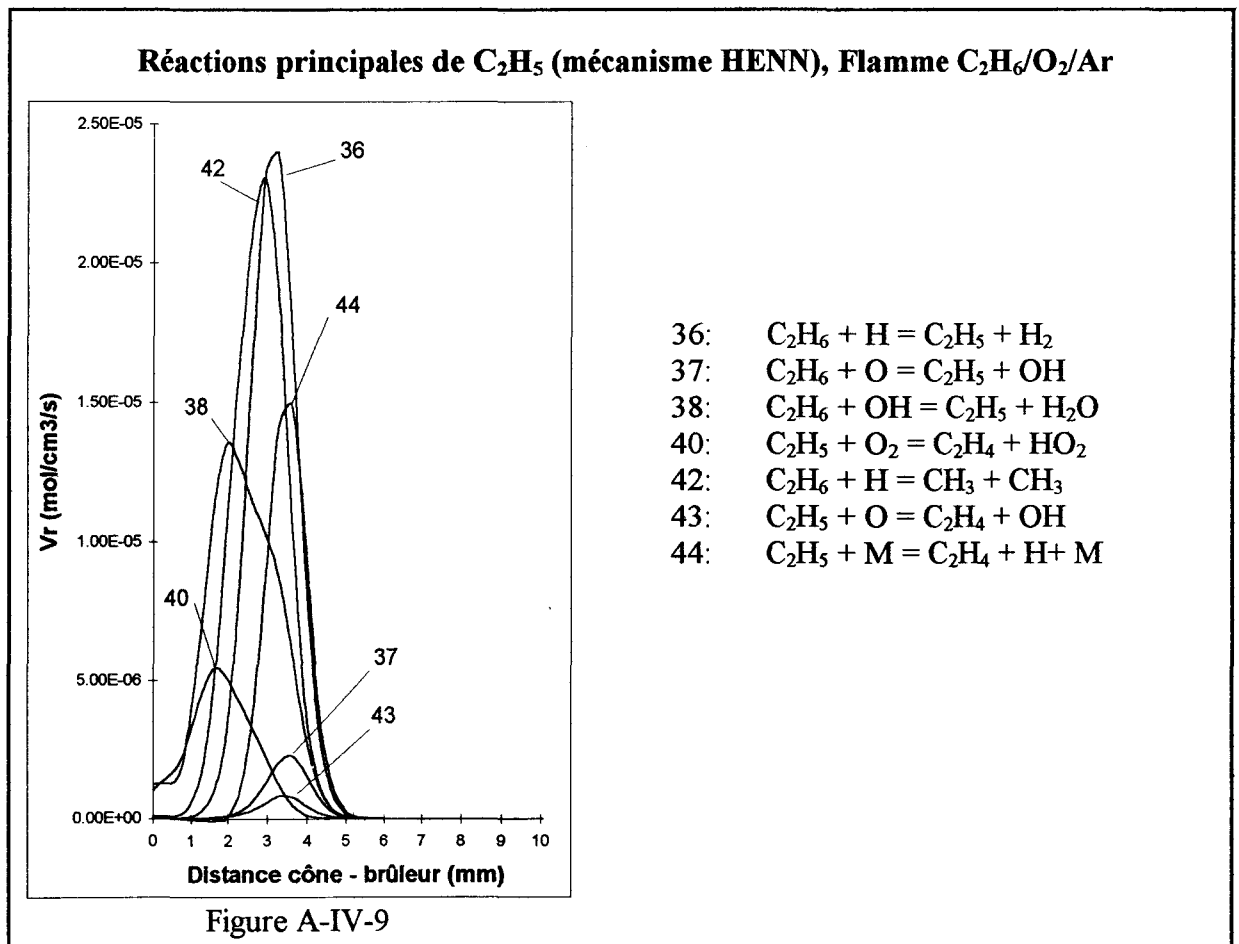
Figure A-IV-8

Réactions de C₂H₅:

Les réactions de consommation du radical éthyle conduisent à la formation de CH₃ (r42) et de l'éthylène (r44, r40 et r43):

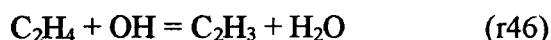
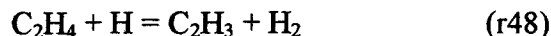


La réaction avec l'hydrogène atomique (r42) est très importante car elle ouvre la voie d'oxydation en C₁; elle représente aussi la principale étape de consommation du radical éthyle (Figure A-IV-9). Dans le cas des réactions de formation de l'éthylène, la réaction de décomposition (r44) est la plus importante mais c'est la réaction avec l'oxygène moléculaire (r40) qui initie la consommation de C₂H₅.

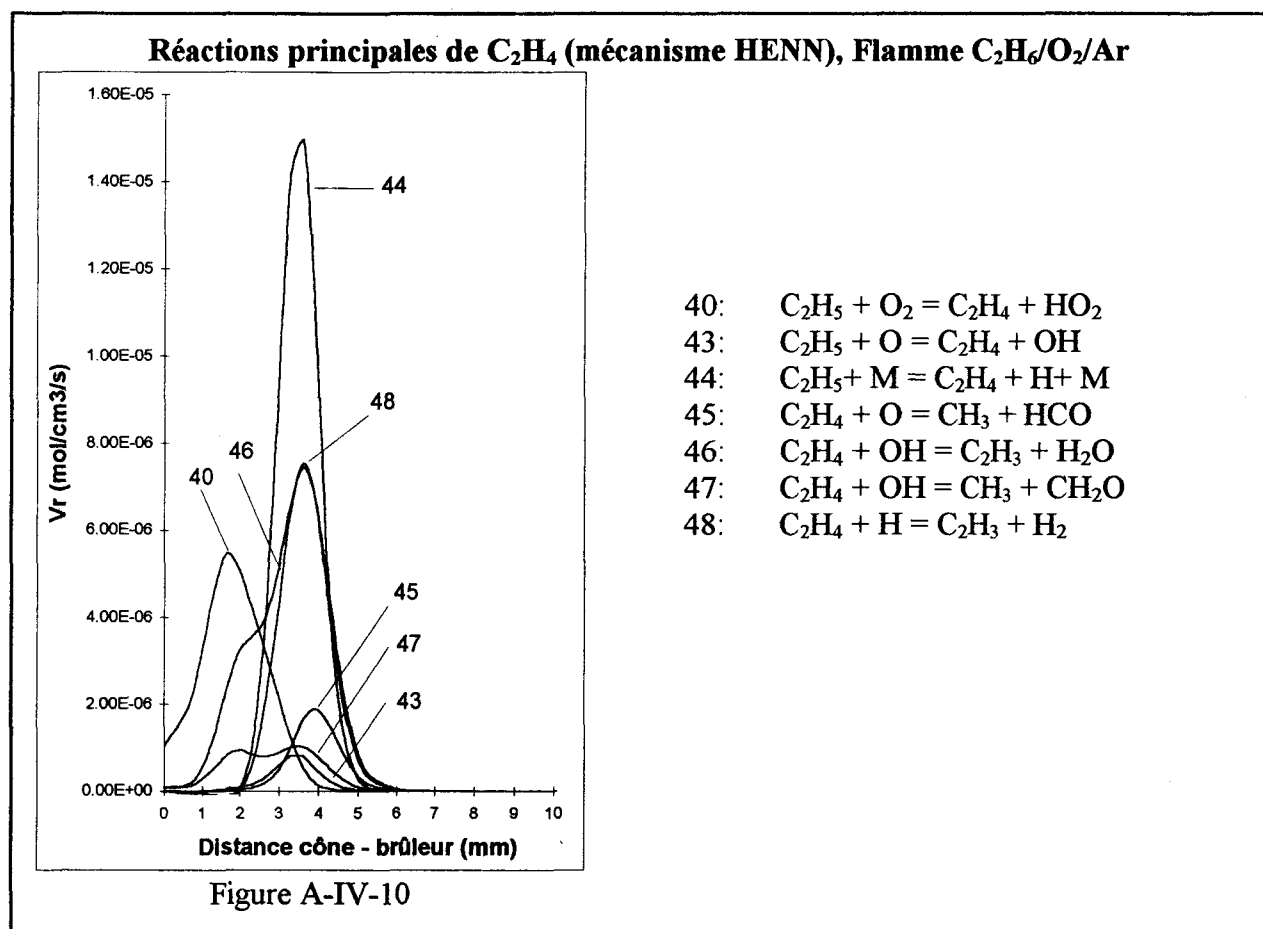
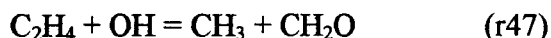


Réactions de C₂H₄:

La consommation de l'éthylène conduit principalement à la formation du radical vinyle par réactions avec H et OH:

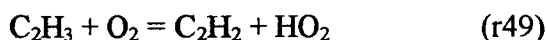
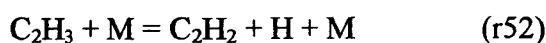
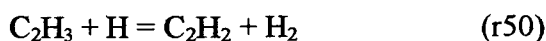


Une faible partie réagit aussi selon les réactions (r45) et (r47) pour former les radicaux méthyle et formyle ainsi que le formaldéhyde (Figure A-IV-10):



Réactions de C₂H₃:

La consommation du radical vinyle C₂H₃ conduit à la formation de l'acétylène selon les réactions (r50), (r52) et (r49):



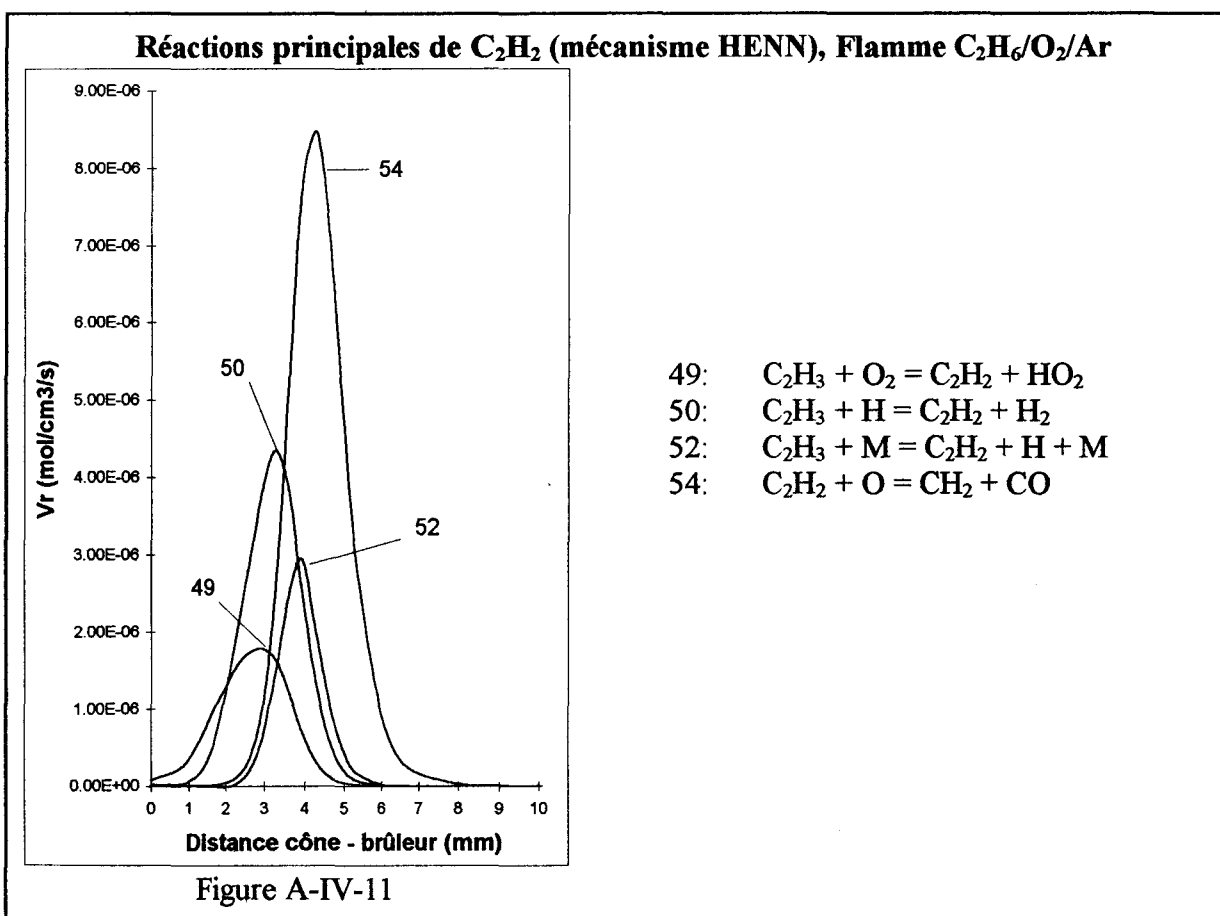
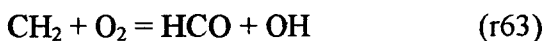
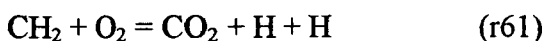
Dans ce cas, c'est la réaction d'abstraction (r50) qui est la plus importante suivie de la réaction de décomposition (r52) qui se produit plus loin du brûleur.

Réactions de C_2H_2 :

L'acétylène réagit essentiellement avec l'atome d'oxygène pour former le radical méthylène (Figure A-IV-11):



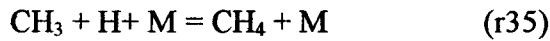
CH_2 est ensuite principalement consommé par l'oxygène moléculaire (r61) et (r63) pour donner le dioxyde de carbone et le radical formyle:



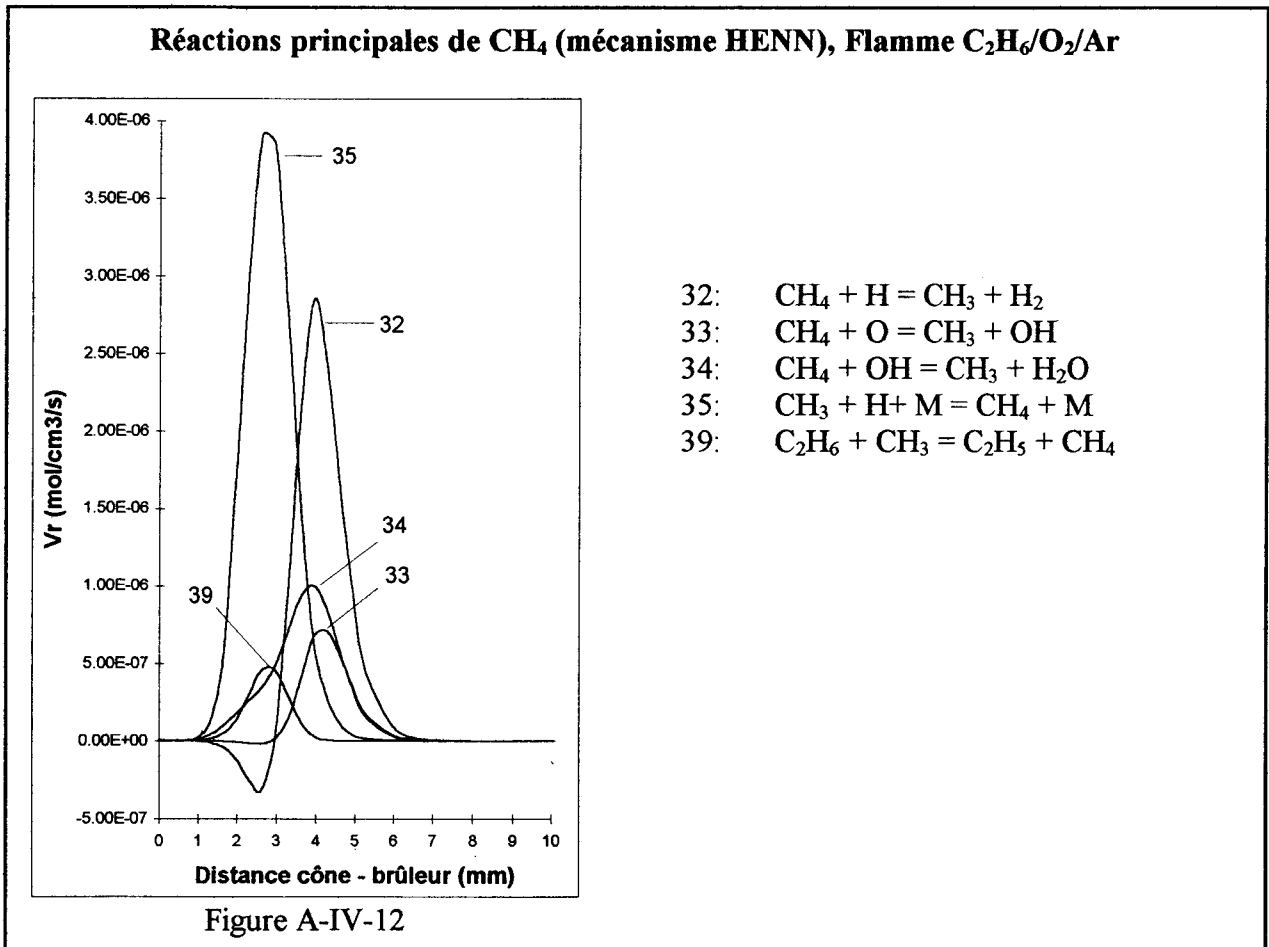
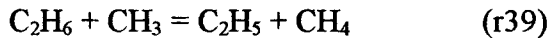
b) La voie d'oxydation en C₁:

Réactions de CH₄:

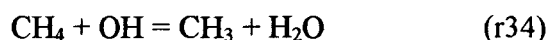
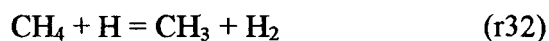
Le méthane est essentiellement produit à partir du radical méthyle, uniquement par recombinaison de CH₃ et H:



La réaction du radical méthyle avec l'éthane contribue de façon moins prépondérante à la formation de CH₄ (Figure A-IV-12):

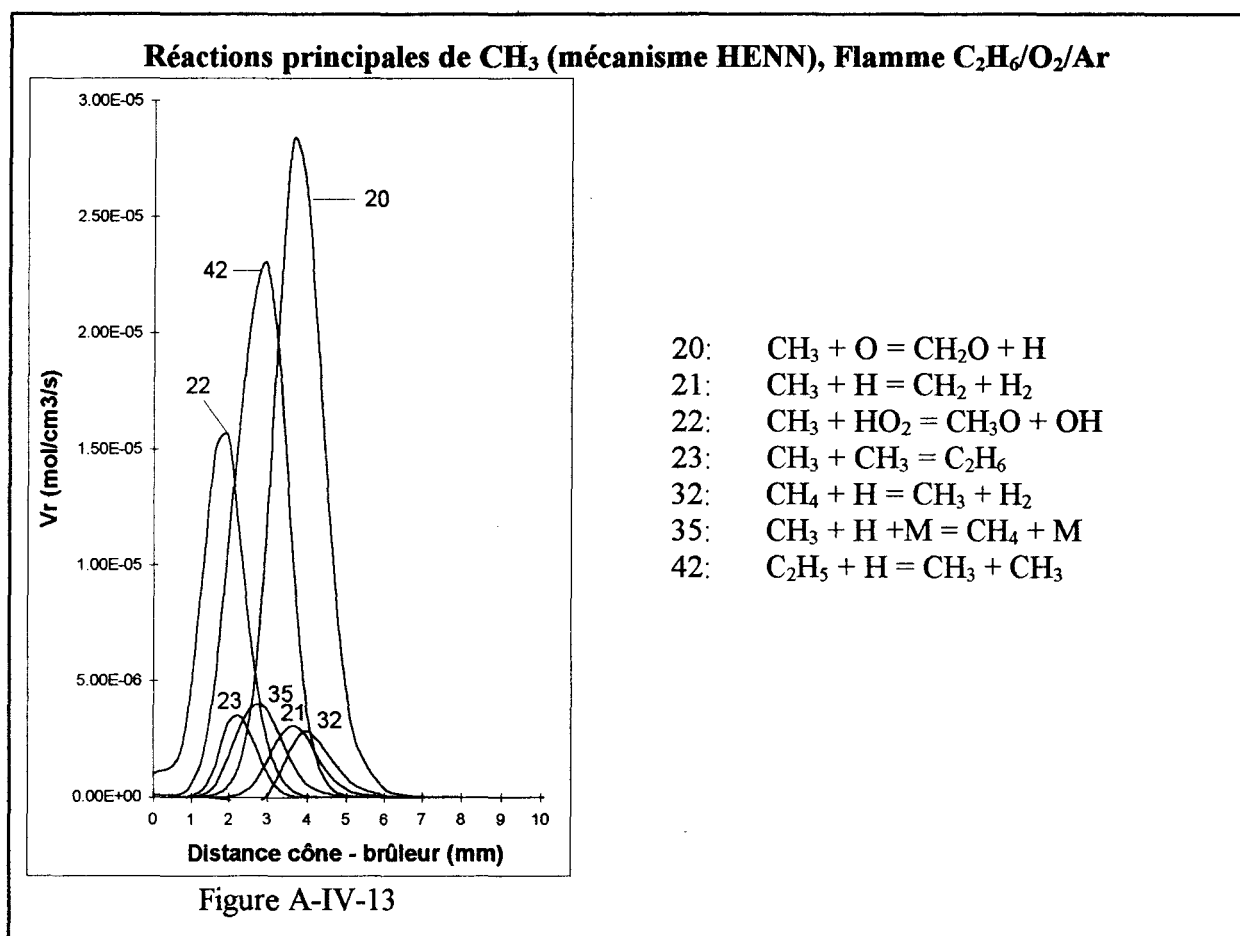


Sa consommation conduit de nouveau à la formation de CH₃ selon les réactions d'abstraction (r32), (r34) et (r33) dont les vitesses passent par un maximum situé environ 2 mm après la vitesse maximale de la réaction de formation de CH₄ (r35):

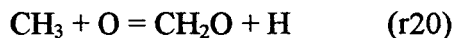


Réactions de CH₃:

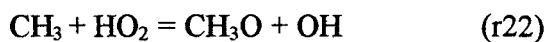
Le radical méthyle est principalement produit à partir du radical éthyle selon la réaction de recombinaison $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ (r42, Figure A-IV-13).



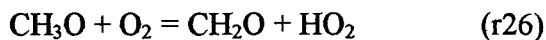
Le radical méthyle réagit ensuite avec l'oxygène atomique pour former le formaldéhyde:



La réaction (r22) qui se produit dans la région des gaz frais contribue également de façon importante à la consommation de CH₃:

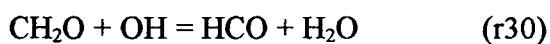
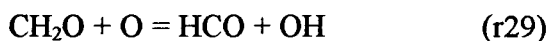
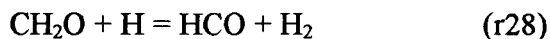


Finalement CH₃O réagit avec l'oxygène moléculaire pour former à son tour le formaldéhyde:

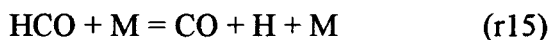


Réactions de CH₂O et HCO:

Le formaldéhyde conduit exclusivement à la formation du radical formyle par réactions avec H, O et OH:



Le radical formyle conduit à la formation du monoxyde de carbone essentiellement par décomposition:



La réaction de HCO avec l'oxygène moléculaire (r13) est également importante car elle initie la consommation du radical formyle:



2) Conclusion

De la même façon que pour la flamme stoechiométrique CH₄/O₂/Ar, la figure A-IV-14 montre les chemins réactionnels principaux empruntés au cours de la combustion dans la flamme stoechiométrique C₂H₆/O₂/Ar selon le mécanisme HENN.

CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX POUR LA FLAMME C₂H₆/O₂/Ar
MECANISME HENN

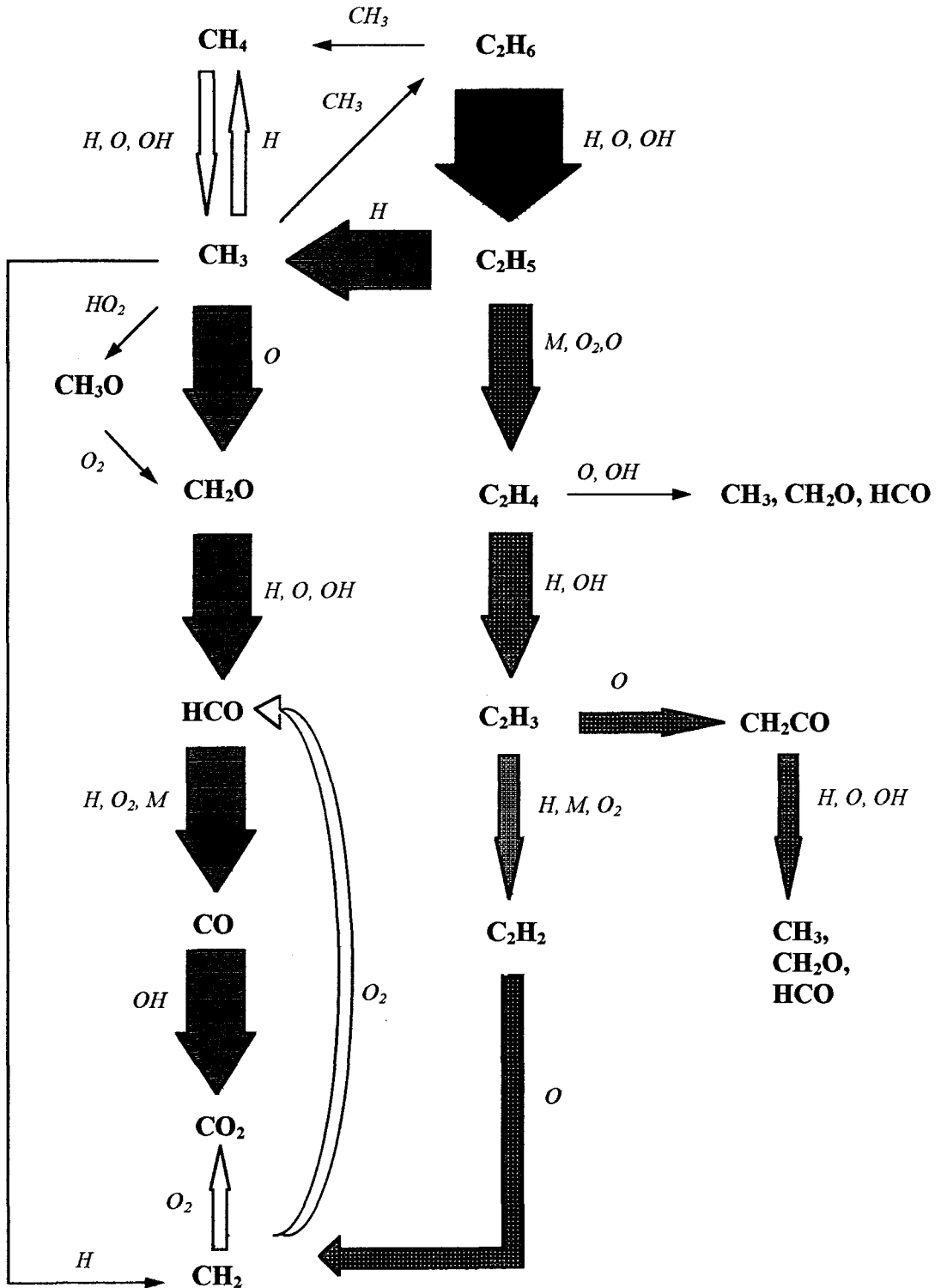


Figure A-IV-14

Annexe IV: Analyse des vitesses des réactions impliquées dans le mécanisme (HENN) de Hennessy et col. (1986)

C) MECANISME (HENN) DE HENNESSY ET COL. (1986)

Espèces chimiques

H, O, OH, H₂, H₂O, O₂, HO₂, HCO, CO, CO₂, CH₄, CH₃, CH, CH₃O, CH₂O, CH₂, C₂H₆, C₂H₅, C₂H₄, C₂H₃, C₂H₂, CH₂CO, C₂H

Liste des réactions

$k = A T^b \exp(-E/RT)$; les unités sont: mol, cm³, s, cal, K
 $(M) = P/(RT)$

	A	b	E
1. H+H ₂ O=OH+H ₂	4.60E+08	1.6	18612.0
2. H+O ₂ =O+OH	1.42E+14	0.0	16411.0
3. H ₂ +O=H+OH	1.50E+07	2.0	7560.0
4. O+H ₂ O=OH+OH	1.50E+10	1.1	17320.0
5. H+H+M=H ₂ +M	4.50E+18	-1.0	0.0
6. H+OH+M=H ₂ O+M	4.40E+23	-2.0	0.0
7. H+O ₂ +M=HO ₂ +M	2.00E+18	-0.8	0.0
8. H+HO ₂ =OH+OH	1.50E+14	0.0	1005.0
9. H+HO ₂ =H ₂ +O ₂	2.50E+13	0.0	694.0
10. H+HO ₂ =H ₂ O+O	1.00E+13	0.0	1076.0
11. OH+HO ₂ =H ₂ O+O ₂	2.00E+13	0.0	0.0
12. O+HO ₂ =O ₂ +OH	2.00E+13	0.0	0.0
13. HCO+O ₂ =CO+HO ₂	3.00E+12	0.0	0.0
14. HCO+H=CO+H ₂	2.00E+14	0.0	0.0
15. HCO+M=CO+H+M	7.10E+14	0.0	16818.0
16. OH+CO=H+CO ₂	4.40E+06	1.5	-741.0
17. CH ₃ +O ₂ =CH ₃ O+O	7.00E+12	0.0	25598.0
18. CH ₃ +OH=CH ₂ O+H+H	2.00E+16	0.0	27512.0
19. CH ₃ +OH=CH ₂ +H ₂ O	4.00E+05	2.1	2464.0
20. CH ₃ +O=CH ₂ O+H	7.00E+13	0.0	0.0
21. CH ₃ +H=CH ₂ +H ₂	1.80E+14	0.0	15407.0
22. CH ₃ +HO ₂ =CH ₃ O+OH	2.00E+13	0.0	0.0
23. CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₆	1.28E+61	-15.0	19617.0
24. CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H ₂	1.00E+16	0.0	32057.0
25. CH ₃ +CH ₂ =C ₂ H ₄ +H	4.00E+13	0.0	0.0
26. CH ₃ O+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	1.00E+13	0.0	7177.0
27. CH ₃ O+M=CH ₂ O+H+M	1.00E+14	0.0	25119.0
28. CH ₂ O+H=HCO+H ₂	6.27E+09	1.2	3995.0
29. CH ₂ O+O=HCO+OH	3.50E+13	0.0	3516.0
30. CH ₂ O+OH=HCO+H ₂ O	6.00E+10	1.0	1004.0
31. CH ₂ O+CH ₃ =HCO+CH ₄	1.00E+11	0.0	6100.0
32. CH ₄ +H=CH ₃ +H ₂	2.20E+04	3.0	8756.0
33. CH ₄ +O=CH ₃ +OH	1.20E+07	2.1	7631.0
34. CH ₄ +OH=CH ₃ +H ₂ O	1.60E+06	2.1	2464.0
35. CH ₃ +H+M=CH ₄ +M	2.00E+34	-5.0	3349.0
36. C ₂ H ₆ +H=C ₂ H ₅ +H ₂	5.40E+02	3.5	5215.0
37. C ₂ H ₆ +O=C ₂ H ₅ +OH	3.00E+07	2.0	5119.0
38. C ₂ H ₆ +OH=C ₂ H ₅ +H ₂ O	6.30E+06	2.0	646.0
39. C ₂ H ₆ +CH ₃ =C ₂ H ₅ +CH ₄	5.50E-01	4.0	8301.0

Annexe IV: Analyse des vitesses des réactions impliquées dans le mécanisme (HENN) de Hennessy et col. (1986)

40. C2H5+O2=C2H4+HO2	2.00E+12	0.0	5000.0
41. C2H5+H=C2H4+H2	1.86E+12	0.0	0.0
42. C2H5+H=CH3+CH3	9.00E+13	0.0	0.0
43. C2H5+O=C2H4+OH	5.00E+13	0.0	0.0
44. C2H5+M=C2H4+H+M	2.00E+16	0.0	31100.0
45. C2H4+O=CH3+HCO	1.50E+09	1.2	741.0
46. C2H4+OH=C2H3+H2O	3.50E+13	0.0	3014.0
47. C2H4+OH=CH3+CH2O	1.30E+12	0.0	-765.0
48. C2H4+H=C2H3+H2	1.50E+14	0.0	10215.0
49. C2H3+O2=C2H2+HO2	1.60E+13	0.0	10048.0
50. C2H3+H=C2H2+H2	2.00E+13	0.0	0.0
51. C2H3+O=CH2CO+H	3.00E+14	0.0	0.0
52. C2H3+M=C2H2+H+M	3.00E+15	0.0	32057.0
53. C2H2+H=C2H+H2	6.00E+13	0.0	23684.0
54. C2H2+O=CH2+CO	4.10E+08	1.5	1698.0
55. C2H2+OH=C2H+H2O	2.00E+13	0.0	7009.0
56. CH2CO+H=CH3+CO	7.00E+12	0.0	3014.0
57. CH2CO+O=HCO+HCO	2.00E+13	0.0	2296.0
58. CH2CO+OH=CH2O+HCO	1.00E+13	0.0	0.0
59. C2H+O2=HCO+CO	5.00E+13	0.0	1507.0
60. C2H+O=CO+CH	1.00E+13	0.0	0.0
61. CH2+O2=CO2+H+H	1.00E+14	0.0	2201.0
62. CH2+O2=CH2O+O	5.00E+13	0.0	9019.0
63. CH2+O2=HCO+OH	1.00E+14	0.0	3708.0
64. CH2+H=CH+H2	4.00E+13	0.0	0.0
65. CH2+O=CO+H+H	8.00E+13	0.0	0.0
66. CH+O2=CO+OH	2.00E+13	0.0	0.0
67. CH+O=CO+H	4.00E+13	0.0	0.0

ANNEXE V
TERMES SPECTROSCOPIQUES D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE EN
FONCTION DE SA CONFIGURATION ELECTRONIQUE
(APPLICATIONS A O₂)

ANNEXE V

Configuration électronique	Termes spectroscopiques
σ	$^2\Sigma^+$
π	$^2\Pi_r$
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+; ^3\Sigma^+$
$\sigma\pi$	$^1\Pi; ^3\Pi_r$
$\sigma\delta$	$^1\Delta; ^3\Delta_r$
$\pi\pi$	$^1\Sigma^+; ^3\Sigma^+; ^1\Sigma^-; ^3\Sigma^-; ^1\Delta; ^3\Delta_r$
$\pi\delta$	$^1\Pi; ^3\Pi; ^1\Phi; ^3\Phi_r$
$\delta\delta$	$^1\Sigma^+; ^3\Sigma^+; ^1\Sigma^-; ^3\Sigma^-; ^1\Gamma; ^3\Gamma_r$
$\sigma\sigma\sigma$	$^2\Sigma^+; ^2\Sigma^+; ^4\Sigma^+$
$\sigma\sigma\pi$	$^2\Pi; ^2\Pi; ^4\Pi_r$
$\sigma\sigma\delta$	$^2\Delta; ^2\Delta; ^4\Delta_r$
$\sigma\pi\pi$	$^2\Sigma^+(2); ^4\Sigma^+; ^2\Sigma^-(2); ^4\Sigma^-; ^2\Delta(2); ^4\Delta_r$
$\sigma\pi\delta$	$^2\Pi(2); ^4\Pi; ^2\Phi(2); ^4\Phi_r$
$\pi\pi\pi$	$^2\Pi(6); ^4\Pi(3); ^2\Phi(2); ^4\Phi_r$
$\pi\pi\delta$	$^2\Sigma^+(2); ^4\Sigma^+; ^2\Sigma^-(2); ^4\Sigma^-; ^2\Delta(4); ^4\Delta(2); ^2\Gamma(2); ^4\Gamma_r$

Tableau V-1

Termes spectroscopiques d'une molécule diatomique selon la configuration électronique: les électrons ne sont pas équivalents

Configuration électronique	Termes spectroscopiques
σ^2	$^1\Sigma^+$
π^2	$^1\Sigma^+; ^3\Sigma^-; ^1\Delta$
π^3	$^2\Pi_i$
π^4	$^1\Sigma^+$
δ^2	$^1\Sigma^+; ^3\Sigma^-; ^1\Gamma$
δ^3	$^2\Delta_i$
δ^4	$^1\Sigma^+$

Tableau V-2

Termes spectroscopiques d'une molécule diatomique selon la configuration électronique: les électrons sont équivalents

Annexe V: Termes spectroscopiques d'une molécule diatomique en fonction de sa configuration électronique (Applications à O₂)

Configuration électronique	Termes spectroscopiques
$\pi^2\sigma$	$^2\Sigma^+; ^2\Sigma^-; ^2\Delta; ^4\Sigma^-$
$\pi^2\pi$	$^2\Pi_r; ^2\Pi_i(2); ^2\Phi_r; ^4\Pi_r$
$\pi^2\delta$	$^2\Sigma^+; ^2\Sigma^-; ^2\Delta_r; ^2\Delta_i; ^2\Gamma_r; ^4\Delta_r$
$\pi^2\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+; ^1\Sigma^-; ^1\Delta; ^3\Sigma^+; ^3\Sigma^-; ^3\Sigma^-(2); ^3\Delta; ^5\Sigma^-$
$\pi^2\sigma\pi$	$^1\Pi(3); ^1\Phi; ^3\Pi_r(2); ^3\Pi_i(2); ^3\Phi_r; ^5\Pi_r$
$\pi^2\sigma\delta$	$^1\Sigma^+; ^1\Sigma^-; ^1\Delta(2); ^1\Gamma; ^3\Sigma^+; ^3\Sigma^-; ^3\Delta(3); ^3\Gamma; ^5\Delta$
$\pi^2\pi\pi$	$^1\Sigma^+(3); ^1\Sigma^-(3); ^1\Delta(4); ^1\Gamma; ^3\Sigma^+(4); ^3\Sigma^-(4); ^3\Delta(5); ^3\Gamma; ^5\Sigma^+; ^5\Sigma^-; ^5\Delta$
$\pi^2\pi^2$	$^1\Sigma^+(3); ^1\Sigma^-(3); ^1\Delta(2); ^1\Gamma; ^3\Sigma^+(2); ^3\Sigma^-(2); ^3\Delta(2); ^5\Sigma^+$
$\pi^3\sigma$	$^1\Pi; ^3\Pi_i$
$\pi^3\pi$	$^1\Sigma^+; ^1\Sigma^-; ^1\Delta; ^3\Sigma^+; ^3\Sigma^-; ^3\Delta$
$\pi^3\delta$ ou $\pi^3\delta^3$	$^1\Pi; ^1\Phi; ^3\Pi; ^3\Phi$
$\pi^3\sigma\sigma$	$^2\Pi; ^2\Pi; ^4\Pi$
$\pi^3\pi^2$	$^2\Pi_i; ^2\Pi_r; ^2\Pi; ^2\Phi_i; ^4\Pi_i$
$\pi^3\pi^3$	$^1\Sigma^+; ^1\Sigma^-; ^1\Delta; ^3\Sigma^+; ^3\Sigma^-; ^3\Delta_i$
$\pi^3\pi^2\sigma$	$^1\Pi(3); ^1\Phi; ^3\Pi_i(2); ^3\Pi_r(2); ^3\Phi_i; ^5\Pi_i$
$\pi^3\pi^3\sigma$	$^2\Sigma^+(2); ^2\Sigma^-(2); ^2\Delta; ^2\Delta_i; ^4\Sigma^+; ^4\Sigma^-; ^4\Delta_i$

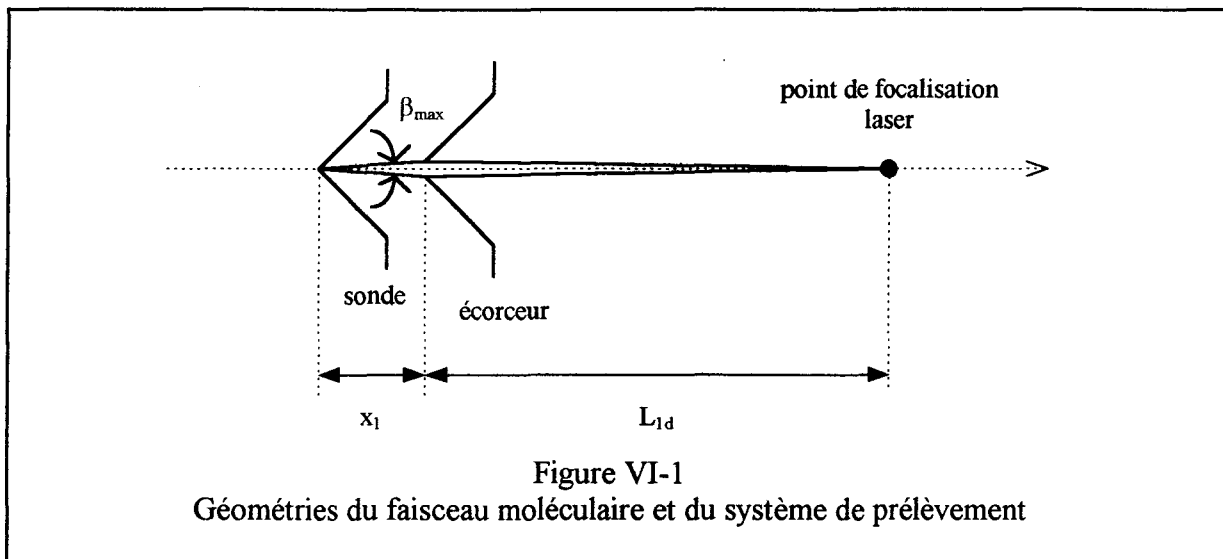
Tableau V-3

Termes spectroscopiques d'une molécule diatomique selon la configuration électronique: les électrons sont équivalents (en exposant) ou non équivalents

ANNEXE VI
APPROXIMATION DE LA DENSITE MOLECULAIRE DE O₂ ET CH₃
A LA SOURCE D'IONS

ANNEXE VI

La géométrie rapportée au faisceau moléculaire et au système de prélèvement est représentée sur la figure A-VI-1:



En faisant les hypothèses suivantes:

- le flux est continu en amont de l'écorceur, il est moléculaire en aval de celui-ci,
- la surface de transition entre le régime continu et le régime moléculaire est sphérique, l'origine est l'orifice d'extraction de la sonde en quartz,
- la distribution de vitesse de translation à la surface de transition est une distribution de Maxwell et la distribution des vitesses radiales est de symétrie sphérique,
- les molécules du gaz résiduel dans la chambre d'extraction et dans la chambre d'analyse n'interfèrent pas avec les molécules prélevées,
- le point de focalisation laser est situé sur l'axe du faisceau moléculaire.

nous pouvons considérer que la densité moléculaire totale au point de focalisation laser (n_d) peut être calculée selon l'expression (Knuth, 1973):

$$n_d = n_1 \left(\frac{x_1}{L_{1d}} \right)^2 \cdot \left[1 - \exp(-S_1^2 \sin^2 \beta_{\max}) \cos^2 \beta_{\max} \right] \quad \text{relation 1}$$

avec les hypothèses supplémentaires: $x_1 \ll L_{1d}$ et $S_1 \cos \beta_{\max} \gg 1$ où x_1 et L_{1d} représentent, d'une part, la distance entre les orifices d'extraction du cône en quartz et de l'écorceur et, d'autre part, la distance entre l'orifice d'extraction de l'écorceur et le point de focalisation

laser; β .représente l'angle totale emprunté par le faisceau moléculaire en amont du cône en quartz.

- S_1 est donné par la relation (Knuth, 1973):

$$S_1 = \sqrt{\frac{\gamma}{2}} \cdot M_t \quad \text{relation 2}$$

avec: γ = rapport des capacités calorifiques à pression et volume constants C_p / C_v du gaz prélevé, M_t = Mach terminal.

- n_1 est la densité moléculaire à l'écorceur. Elle est calculée à partir de l'équation de Shapiro:

$$n_1 = n_0 \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M_t^2 \right)^{\frac{1}{1-\gamma}} \quad \text{relation 3}$$

où n_0 désigne la densité moléculaire au point de prélèvement.

Le Mach terminal M_t est obtenu selon l'expression (chapitreII):

$$M_t = 1,2 (K_{n0})^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad \text{relation 4}$$

avec:

$$K_{n0} = \frac{\lambda}{d_e} \quad \text{relation 5}$$

où λ = libre parcours moyen des molécules du gaz prélevé et d_e = diamètre d'extraction de la sonde en quartz (300 μ m).

En assimilant les molécules à des sphères rigides ayant une distribution de Maxwell pour les vitesses, il vient:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot n_0 \cdot \sigma^2} \quad \text{relation 6}$$

avec σ = diamètre efficace de collision (m).

En supposant maintenant que le Mach terminal, en différents points de la flamme, est proche de celui obtenu pour un gaz composé uniquement d'Argon dans les mêmes conditions de température et de pression, on a $\sigma \sim \sigma_{Ar} = 3,16 \text{ \AA}$.

D'autre part, selon la loi des gaz parfaits:

$$n_0 = N \frac{P}{RT} \quad \text{avec } N = \text{nombre d'Avogadro}$$

Dans le cas de la flamme CH₄/O₂/Ar stoechiométrique, on a à la surface du poreux (chapitre III): $P = 40 \text{ Torr} = 5,28 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$ et $T = 490 \text{ K}$ d'où $n_0 = 7,91 \cdot 10^{17} \text{ molécules.cm}^{-3}$, assimilées comme étant uniquement de l'Argon.

Selon les relations 5 et 6: $K_{n0} = 9,5 \cdot 10^{-3}$ et comme $\gamma_{Ar} = 5/3$ (molécule monoatomique), on trouve en appliquant la relation 4: $M_t = 7,73$.

Finalement, les relations 1, 2 et 3 donnent dans nos conditions expérimentales:

$$n_d = 2,515 \cdot 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}.$$

En reprenant les résultats obtenus pour la flamme CH₄/O₂/Ar stoechiométrique (Chapitre III), on a au maximum des profils de fractions molaires de O₂ et CH₃:

$$X_{O_2} \sim 1,6 \cdot 10^{-1}$$

$$X_{CH_3} \sim 3 \cdot 10^{-3}$$

et par conséquent, au point de focalisation laser, il vient:

$$n_{CH_3}^d \approx 7,5 \cdot 10^{10} \text{ molécules.cm}^{-3}$$

$$n_{O_2}^d \approx 4 \cdot 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$$



Il convient de prendre ces résultats avec beaucoup de prudence car:

- Le raisonnement repose sur l'hypothèse que la transition entre le régime continu et le régime moléculaire se produit à l'écorceur, ce qui correspond à $M_t = 7,73$. Selon Stearns (Chapitre II) et dans nos conditions expérimentales, le nombre de Mach est égal à 4 à seulement 0,5 mm de l'extrémité de la sonde de prélèvement. Il est donc fort probable que l'écorceur est situé bien au-delà de la surface de transition.

- D'autre part, la densité moléculaire au point de focalisation laser décroît lorsque le diamètre d'extraction de la sonde en quartz augmente selon les relations 1, 3 et 4. Ce résultat est surprenant car nous avons trouvé, au contraire, que la détection est nettement améliorée lorsqu'on utilise le cône avec un diamètre d'extraction de 300 μm au lieu du cône avec un diamètre d'extraction de 100 μm .

Référence:

Knuth E.L., 1973; Engine Emissions, Pollutant Formation and Measurement, Chap 9; p 319; Ed. Springer G.S. and Patterson D.J.; Plenum Press; New York - London.