

N° 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

Laure PILLIER



**FORMATION DE MONOXYDE D'AZOTE DANS DES
FLAMMES PREMELANGEES $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/O_2/N_2$: ETUDE
EXPERIMENTALE PAR DIAGNOSTICS LASER ET
MODELISATION**

Soutenue le 09 Avril 2003 devant la Commission d'Examen

Président du jury :

Rapporteurs :

**M. Ph. DAGAUT
M. D. STEPOWSKI**

Membres du Jury :

**Mlle A. BONARD
Mlle I. DA COSTA
Mlle P. DESGROUX
M. A. N. HAYHURST
M. J-F. PAUWELS**

TABLE DES MATIERES

Table des Matières

TABLE DES MATIERES	1
INTRODUCTION	5
CHAPITRE I : TECHNIQUES DE DIAGNOSTIC LASER	
<u>I-1- LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER</u>	12
<u>I-1-1- Principe de la Fluorescence Induite par Laser</u>	12
<u>I-1-2- Flux de photons de fluorescence</u>	14
<u>I-2- L'ABSORPTION LASER</u>	18
<u>I-3- LA SPECTROSCOPIE PAR TEMPS DE DECLIN D'UNE CAVITE OPTIQUE</u> (CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY - CRDS)	22
<u>I-4- CONCLUSION</u>	27
CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODOLOGIE	
<u>II-1- DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	29
<u>II-1-1- Le brûleur</u>	29
<u>II-1-2- Les appareils communs à toutes les techniques</u>	30
<i>II-1-2-1- La source Laser : le laser OPO (Oscillateur Paramétrique Optique)</i>	30
<i>II-1-2-2- Le système de détection</i>	32
<i>II-1-2-2-1- Le photomultiplicateur et les photodiodes</i>	32
<i>II-1-2-2-2- L'oscilloscope numérique</i>	33
<i>II-1-2-2-3- La caméra</i>	34
<i>II-1-2-2-4- Le spectromètre</i>	35
<u>II-1-3- Les différents dispositifs expérimentaux</u>	36
<i>II-1-3-1- L'Absorption Laser</i>	36
<i>II-1-3-2- La CRDS</i>	38
<i>II-1-3-3- La Fluorescence Induite par Laser</i>	41
<i>II-1-3-3-1- Mesures locales</i>	41
<i>II-1-3-3-2- Imagerie</i>	42
II-1-3-3-2-1- Imagerie 1D spectrale	43
II-1-3-3-2-2- Imagerie 2D	44
<u>II-2- METHODOLOGIE</u>	46
<u>II-2-1- Choix des flammes et contrôle</u>	46
<i>II-2-1-1- Caractéristiques des flammes</i>	46
<i>II-2-1-2- Contrôle des flammes</i>	50
<i>II-2-1-2-1- Contrôle de stabilité</i>	50
<i>II-2-1-2-2- Degré d'homogénéité des flammes</i>	53

Table des Matières

<u>II-2-2- Méthode d'obtention des profils de concentration absolue d'espèces</u>	57
---	----

CHAPITRE III : MESURE DE TEMPERATURE

<u>III-1- PRINCIPE DE LA MESURE DE TEMPERATURE</u>	
<u>PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER</u>	61
<u>III-2- PROCEDURE DE DETERMINATION DE LA TEMPERATURE</u>	66
<u>III-2-1- Choix de l'espèce</u>	66
<u>III-2-2- Sélection des transitions et exploitation du spectre</u>	68
<u>III-2-3- Influence des variations du rendement quantique de fluorescence</u> <u>sur la mesure de température</u>	71
<u>III-2-4- Mesure de température près du brûleur</u>	76
<u>III-2-5- Mesure de température à partir d'un spectre simulé</u>	76
<u>III-3- INCERTITUDES</u>	78
<u>III-4- RESULTATS</u>	81
<u>III-5- CONCLUSION</u>	88

CHAPITRE IV : MESURE DES PROFILS DE CH

<u>IV-1- MESURE DU RADICAL CH PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER</u>	90
<u>IV-1-1- Spectroscopie de CH</u>	90
<u>IV-1-2- Choix du schéma d'excitation/détection</u>	93
<u>IV-1-3- Mesure des profils de concentration relative</u>	98
<u>IV-1-4- Lien entre les différentes flammes</u>	99
<u>IV-2- MESURE DU RADICAL CH PAR CAVITY RINGDOWN SPECTROSCOPY</u>	101
<u>IV-3- IMAGERIE DE CH</u>	107
<u>IV-4- RESULTATS : PROFILS DE CONCENTRATION ABSOLUE DE CH</u>	111
<u>IV-5- CONCLUSION</u>	114

CHAPITRE V : MESURE DES PROFILS DE NO

<u>V-1- MESURE DE L'ESPECE NO PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER</u>	115
<u>V-1-1- Choix du schéma d'excitation/détection</u>	115
<u>V-1-2- Mesure des profils de concentration relative</u>	119
<u>V-1-3- Lien entre les différentes flammes</u>	122
<u>V-2- MESURE DE L'ESPECE NO PAR CAVITY RINGDOWN SPECTROSCOPY</u>	124
<u>V-2-1- Définition de la correction</u>	126
<u>V-2-2- Calcul de la correction</u>	130
<u>V-2-2-1- Mesure du profil radial de température : $T(r)$</u>	130
<u>V-2-2-2- Influence du niveau vibrationnel</u>	132
<u>V-2-2-3- Influence du niveau rotationnel</u>	133

Table des Matières

<u>V-2-3- Mesure de la concentration absolue de NO</u>	134
<i>V-2-3-1- Mesure dans la flamme dopée</i>	135
<i>V-2-3-2- Mesure dans la flamme de référence</i>	138
<u>V-3- RESULTATS : PROFILS DE CONCENTRATION ABSOLUE DE NO</u>	140
<u>V-4- CONCLUSION</u>	144

CHAPITRE VI : ELABORATION D'UN MECANISME CINETIQUE DETAILLE PREDICTIF DE LA FORMATION DE NO LORS DE LA COMBUSTION DU GAZ NATUREL : GDF-KIN[®]3.0

<u>VI- 1- MODELISATION DES FLAMMES</u>	147
<u>VI-1-1- Equations de conservation</u>	147
<u>VI-1-2- Structure de CHEMKIN II</u>	148
<u>VI-1-3- Les données thermodynamiques</u>	150
<u>VI-1-4- Les données de transport</u>	151
<u>VI-1-5- Le code de calcul PREMIX</u>	151
<u>VI-1-6- Analyse de vitesse</u>	152
<u>VI-1-7- Analyse de sensibilité</u>	153
<u>VI-2- MECANISMES DE FORMATION DES NOx DANS LA COMBUSTION</u>	154
<u>VI-2-1- Mécanismes de formation de NO</u>	154
<i>VI-2-1-1- Le mécanisme de Zeldovich (NO-Thermique)</i>	154
<i>VI-2-1-2- Le mécanisme de Fenimore (NO-Précoce)</i>	155
<u>VI-2-2- Principaux mécanismes cinétiques détaillés de formation des NOx disponibles dans la littérature</u>	157
<u>VI-3- HISTORIQUE DE L'EVOLUTION DES DIFFERENTES VERSIONS DU MECANISME GDF-KIN[®]</u>	159
<u>VI-4- ELABORATION DU MECANISME PREDICTIF DE LA FORMATION DE NO</u>	161
<u>VI-4-1- Mécanisme initial</u>	161
<u>VI-4-2- Modifications apportées au mécanisme initial</u>	164
<i>VI-4-2-1- Actualisation des paramètres cinétiques</i>	164
<i>VI-4-2-2- Ajout de réactions</i>	166
<u>VI-5- VALIDATION DU MECANISME FINAL: GDF-KIN[®]3.0</u>	167
<u>VI-5-1- Validation dans nos conditions de flammes</u>	168
<i>VI-5-1-1- Comparaison des profils expérimentaux et modélisés</i>	168
<i>VI-5-1-2- Comparaison des variations relatives expérimentales et modélisées</i>	173
<i>VI-5-1-3- Conclusion sur l'influence des alcanes en C₂ et C₃</i>	179
<u>VI-5-2- Extension du domaine de validité de GDF-KIN[®]3.0 à d'autres conditions expérimentales</u>	179
<i>VI-5-2-1- Formation de CH et NO dans des flammes de méthane</i>	180
<i>VI-5-2-2- Comparaison GDF-Kin[®]3.0/GDF-Kin[®]2.0</i>	185

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le gaz naturel est un combustible fossile qui couvre aujourd'hui 23,4 % des besoins en énergie dans le monde. En France, il représente 13,2 % de la consommation d'énergie primaire et est en constante croissance depuis plusieurs décennies.

Sa combustion participe au réchauffement de la planète à cause de l'émission de gaz susceptibles d'intervenir dans l'effet de serre. Or, à cause de sa composition (Tableau 1), la combustion du gaz naturel conduit principalement à la formation de monoxyde de carbone CO, de dioxyde de carbone CO₂, d'oxydes d'azote NO_x et d'eau. En ce qui concerne le dioxyde de carbone, la combustion du gaz naturel engendre des émissions polluantes plus faibles, respectivement d'environ 30% et 40 à 45% par rapport au pétrole et au charbon à quantité d'énergie consommée identique.

Provenance du gaz	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀ i - n	C ₅₊	N ₂	CO ₂
Lacq	97,3	2,1	0,2	0,1		0,3	
Algérie (Le Havre)	87,0	9,4	2,6	0,6		0,4	
Algérie (Fos)	91,2	6,5	1,1	0,2		1,0	
Algérie (Montoir)	87,1	8,8	2,5	0,8		0,8	
Mer du Nord	88,6	4,6	1,1	0,3	0,1	3,9	1,4
U.R.S.S.	92,3	3,2	0,8	0,2	0,1	3,0	0,4
Groningue	82,9	3,2	0,6	0,2	0,1	12,0	1,0

Tableau 1: Composition (% en volume) des différents types de gaz naturel distribués en France

Les émissions de CO peuvent devenir importantes dans les équipements thermiques à basse température malgré la présence de O₂ et à cause des phénomènes de confinement (trempe, paroi froide) et des mauvaises conditions de mélange.

Les émissions de CO sont relativement bien maîtrisées grâce à un contrôle simultané des teneurs en CO et O₂ des fumées, c'est-à-dire principalement grâce à la réaction d'oxydation de CO en CO₂ : $CO + 1/2 O_2 = CO_2$.

Toutefois, le problème subsiste pour les oxydes d'azote pour lesquels les normes deviennent de plus en plus sévères et où le gaz naturel semble l'énergie la mieux appropriée pour conduire à une réduction de ces polluants. Un exemple de normes est donné dans le tableau 2 : il concerne les émissions d'oxydes d'azote de chaudières utilisant différents combustibles en fonction de la puissance (P) de l'installation.

Type de combustible	Oxydes d'azote (mg/m ³)	
	P < 10 MW	P ≥ 10 MW
Gaz Naturel	150	100
GPL	200	150
Fuel domestique	200	150
Autres combustibles liquides	550	500
Combustibles solides	550	
Biomasse	500	

*Tableau 2: Exemple de normes concernant l'émission de NOx pour des chaudières de différentes puissances
(Décret du 11 mars 1996)*

On constate que, lorsque le gaz naturel est utilisé comme combustible, les seuils d'émissions de NOx sont les plus bas comparés aux autres combustibles. Les réglementations concernant la combustion du gaz naturel portent essentiellement sur les oxydes d'azote ; c'est-à-dire le monoxyde d'azote NO, le peroxyde d'azote NO₂ et en quantité beaucoup moins importante le protoxyde d'azote N₂O. Ces oxydes sont formés suivant des mécanismes chimiques complexes faisant intervenir l'azote et l'oxygène de l'air. Dans le cas de la combustion du gaz naturel, les mécanismes du NO-thermique (prépondérant à haute

température dans les gaz brûlés des flammes) et du NO-précoce (prépondérant dans la zone réactive riche en espèces hydrocarbonées) sont ceux qui prédominent.

Des études ont montré que pour réduire les émissions de NO_x, il fallait diminuer la température de combustion, la concentration en oxygène (donc jouer sur la richesse locale du mélange) et le temps de séjour dans le réacteur à haute température. Cependant, l'évolution de deux de ces paramètres est en contradiction avec la réduction du CO, puisque des températures élevées et des temps de séjour importants sont nécessaires pour transformer CO en CO₂.

Il est donc important de connaître le mieux possible les mécanismes de formation des polluants azotés. Cet aspect passe d'abord par une compréhension très approfondie du mécanisme de combustion du gaz naturel, notamment dans la prise en compte de la chimie d'oxydation des alcanes en C₂ à C₆ présents dans la composition du gaz naturel. En effet, ces hydrocarbures peuvent modifier considérablement la combustion. A titre d'exemple, l'ajout de 3% de propane à du méthane diminue d'un facteur 2 le délai d'autoinflammation et donc la réactivité du mélange augmente de façon importante. A ce jour, on ne connaît pas encore de façon satisfaisante le rôle des alcanes minoritaires constituant le gaz naturel sur la formation des NO_x.

Le mécanisme cinétique détaillé GDF-Kin[®]2.0 a été développé pour répondre à ces besoins. Il fait suite à une collaboration engagée depuis plusieurs années d'une part entre le laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) et Gaz de France (GDF), et d'autre part entre GDF et le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR) d'Orléans. GDF-Kin[®]2.0 modélise la combustion d'un gaz naturel synthétique, c'est-à-dire un mélange de méthane, d'éthane, de propane et d'autres alcanes minoritaires tels que le butane, l'isobutane, le pentane, l'isopentane et l'hexane. Il ne comporte pas de chimie de l'azote. Il a été validé dans un large domaine de conditions expérimentales (flammes, tube à choc, vitesse de flamme, réacteur auto-agité).

Un autre mécanisme, GRI-Mech, du Gas Research Institute (Bowman [1996], Smith [1999]) a été également développé pour modéliser la combustion du gaz naturel ; il comprend la chimie d'oxydation uniquement des alcanes en C₁, C₂ et C₃, mais également un sous-mécanisme de la chimie des NO_x.

De nombreuses études cinétiques ont été réalisées dans des flammes dopées en composés azotés (NH_3 , HCN , $\text{NO}\dots$) de manière à former des intermédiaires azotés en quantité suffisamment importante pour pouvoir les doser avec les techniques d'analyse de structures de flammes associant un prélèvement par sonde, telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse. Ces études ont contribué à une meilleure connaissance de la chimie de l'azote. Aujourd'hui, cette chimie doit être validée dans des conditions de combustion en lien plus direct avec la réalité, c'est-à-dire lors de la combustion du gaz naturel (et donc sans espèce azotée ajoutée au mélange initial).

Le développement de techniques spectroscopiques laser, notamment la Fluorescence Induite par Laser (FIL), a permis d'améliorer le seuil de détectivité des espèces minoritaires (fraction molaire <1 ppm) et d'en décrire les profils de concentration (en valeur relative), par exemple dans des flammes méthane/air sans additif azoté. Dans le cas des espèces labiles, l'obtention de la concentration absolue nécessite un calibrage par diffusion Raman ou Rayleigh, ou plus récemment par la technique d'absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS).

A notre connaissance, on dénombre quatre études spectroscopiques (Heard [1992], Gasnot [1999], Berg [1998, 2000]) de structure de flammes, dédiées à la mesure de profils de concentrations d'espèces impliquées dans les processus de formation du monoxyde d'azote, et ce, dans le but d'optimiser le mécanisme du NO-précoce. Elles sont toutes réalisées dans des flammes prémélangées, stabilisées à basse pression car ces flammes présentent une zone réactionnelle suffisamment épaisse et décollée du brûleur, ce qui permet une investigation expérimentale soignée. Par ailleurs, elles sont "modélisables" grâce à l'utilisation de codes de calculs de flamme monodimensionnelle (CHEMKIN II et PREMIX). Ces études ont conduit à l'établissement de profils de concentration de CH et NO dans des flammes de méthane ou propane. Le mécanisme de formation prépondérant dans ces flammes, dont la température est inférieure à 1900 K, est celui du NO-précoce. Cependant, aucune de ces études ne montre simultanément les profils de concentration absolue des espèces clés du mécanisme de formation du NO-précoce, à savoir CH et NO. Par ailleurs, le mécanisme GRI3.0 (Smith [1999]), qui sert actuellement de référence dans le domaine, est bien adapté à l'analyse de flammes riches mais sous-estime de plus de 50 % le NO formé dans des flammes pauvres (Berg [1998]).

L'amélioration des mécanismes de prédiction du NO constitue donc toujours un réel enjeu, en particulier pour la combustion du gaz naturel.

L'extension de GDF-Kin[®] 2.0 à la chimie de l'azote est l'objectif de la présente thèse. Ce travail devra répondre à trois exigences :

- 1- La nécessité d'appréhender les effets de l'éthane et du propane sur la formation des composés azotés
- 2- L'amélioration des performances des mécanismes existants vis-à-vis des processus de formation du monoxyde d'azote NO
- 3- La nécessité de maintenir la qualité des résultats obtenus précédemment (GDF-Kin[®] 2.0) pour les grandeurs liées à l'interchangeabilité et à la stabilité des flammes (vitesse de flamme par exemple)

Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire d'acquérir une base de données expérimentales détaillée permettant la mise au point du modèle. Les espèces ciblées dans ce travail sont le radical CH et le monoxyde d'azote NO. Leur concentration absolue est mesurée par couplage des techniques de Fluorescence Induite par Laser et par absorption CRDS afin d'obtenir la sensibilité et la précision requises pour la construction du modèle. Nous avons étudié quatre familles de flammes de prémélange stabilisées à basse pression comportant différentes proportions de méthane, d'éthane et de propane. La proportion des alcanes supérieurs est représentative de celle rencontrée dans le gaz naturel. Ces familles ont été étudiées pour trois richesses (0.7, 1 et 1.25).

Dans ce travail, l'objectif est donc de répondre à un problème cinétique en adoptant une stratégie expérimentale exclusivement basée sur l'utilisation de diagnostics laser. Cette démarche a conduit à l'établissement des profils conjoints de concentrations absolues de CH et de NO dans douze flammes représentatives du gaz naturel.

Le manuscrit se déroule de la façon suivante:

Le chapitre I décrit le principe des méthodes expérimentales utilisées dans ce travail à savoir la Fluorescence Induite par Laser (FIL), l'absorption laser et l'absorption par temps de déclin d'une cavité optique ou CRDS.

Le chapitre II met l'accent sur les différents dispositifs expérimentaux utilisés et décrit en détail les flammes étudiées ainsi que leurs caractéristiques de stabilité et d'homogénéité.

Le chapitre III expose la méthode d'obtention des profils de température par excitation de fluorescence du radical OH. L'établissement des profils de température dans les douze flammes étudiées est indispensable pour la procédure de modélisation.

Les chapitres IV et V décrivent la procédure de couplage FIL/CRDS utilisée pour l'obtention des profils quantitatifs des espèces CH et NO. La détection de NO par CRDS est réalisée pour la première fois et s'est accompagnée d'un travail de mise au point très important.

Enfin, le chapitre VI se focalise sur la mise au point du mécanisme GDF-Kin[®]3.0 à partir d'une étude comparative des profils expérimentaux et modélisés. L'influence des alcanes en C₂ et C₃ sur la formation de NO est analysée. Le modèle proposé est ensuite validé sur une large gamme de conditions expérimentales.

La thèse s'est déroulée dans le cadre d'un contrat associant notre laboratoire, le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR), le CNRS, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et la Direction de la Recherche de Gaz de France. Les expériences ont été réalisées dans le laboratoire central de la Fédération de Recherche FR 2416 "Centre d'Etudes Recherche et Applications" CERLA, dont notre laboratoire fait partie. Le travail de modélisation a été initié au LCSR.

CHAPITRE I : TECHNIQUES DE DIAGNOSTIC LASER

<u>I-1- LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER</u>	12
<u>I-1-1- Principe de la Fluorescence Induite par Laser</u>	12
<u>I-1-2- Flux de photons de fluorescence</u>	14
<u>I-2- L'ABSORPTION LASER</u>	18
<u>I-3- LA SPECTROSCOPIE PAR TEMPS DE DECLIN D'UNE CAVITE OPTIQUE</u> <u>(CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY - CRDS)</u>	22
<u>I-4- CONCLUSION</u>	27

CHAPITRE I : TECHNIQUES DE DIAGNOSTIC LASER

L'objectif général du travail entrepris concerne la mise au point d'un mécanisme cinétique détaillé permettant de rendre compte de la formation des polluants azotés lors de la combustion du gaz naturel. La construction de ce mécanisme s'appuie sur une étude expérimentale spécifique réalisée dans des flammes laminaires de prémélange, stabilisées à basse pression. Les espèces chimiques ciblées sont celles impliquées dans les mécanismes de formation des oxydes d'azote telles que CH et NO. L'établissement des profils de concentration absolue de ces espèces dans les flammes est réalisé par le couplage de diverses techniques de diagnostic laser. En effet, ces techniques, largement utilisées aujourd'hui dans le cadre d'études de flammes, permettent d'accéder à des grandeurs très importantes comme la concentration d'espèces minoritaires, la température, la vitesse, Ce sont des techniques sélectives, non intrusives, instantanées, dotées d'une très bonne résolution spatiale et d'une grande sensibilité. Par ailleurs, l'utilisation de nappes laser, associée à une détection par caméra CCD permet d'accéder à des cartographies bidimensionnelles, instantanées, des grandeurs citées précédemment.

Parmi les techniques les plus courantes, on peut citer la **Fluorescence Induite par Laser**. Elle est parfaitement adaptée à l'obtention de profils de concentration d'espèces minoritaires dans les flammes stabilisées à basse pression. C'est pourquoi nous l'avons utilisée dans le cadre de notre étude pour réaliser les profils de concentration relative des espèces CH et NO, ainsi que les profils de température. Cette technique a également permis d'effectuer des images en deux dimensions (cartographie bidimensionnelle) des espèces OH et CH. Dans ce chapitre, nous verrons donc les bases de cette technique.

Nous verrons également que des techniques de calibrage sont nécessaires à l'obtention des profils de concentration en valeur absolue. Deux techniques de calibrage ont été utilisées lors de cette étude : la technique d'**Absorption Laser**, dans le cas de l'espèce OH et la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (**Cavity Ring-Down Spectroscopy – CRDS**), dans le cas des espèces CH et NO.

I-1 - LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

La Fluorescence Induite par Laser (FIL) est une méthode locale et non intrusive permettant la mesure d'espèces radicalaires et minoritaires, ainsi que la mesure de la température (cf. Chapitre III). Elle est devenue, dans de nombreuses équipes, une technique prédominante pour la mesure d'espèces minoritaires dans les flammes laminaires ou turbulentes (Kohse-Höinghaus [1988], Heard [1992], Reisel [1994], Williams [1994], Meier [2000]). En 1998, au 27^{ème} Symposium en Combustion, 20% des publications impliquaient des applications par FIL. Ceci est dû à la facilité de mise en œuvre de cette technique, à l'existence de bases de données spectroscopiques détaillées permettant l'interprétation des résultats (LIFBASE : Luque [1998]; LASKIN : Kienle [1996]), et à la possibilité d'effectuer des cartographies bidimensionnelles.

I-1-1 - Principe de la Fluorescence Induite par Laser

Comme tout diagnostic optique, la FIL est directement basée sur l'interaction rayonnement/matière. La méthode consiste, dans un premier temps, à exciter l'espèce choisie sur un état électronique supérieur par absorption d'un rayonnement laser. La fréquence de ce rayonnement est accordée sur celle d'une transition rovibronique propre de l'espèce étudiée, permettant ainsi le critère de sélectivité de la méthode. Le signal de fluorescence est le rayonnement qu'émet spontanément l'espèce excitée au cours de sa relaxation vers les états d'énergie inférieure. La détection et l'analyse du signal de fluorescence permettent d'exprimer la densité de population du niveau d'énergie rovibronique excité, qui est proportionnelle à la concentration de l'espèce considérée. Il est possible de décrire l'interaction résonante entre matière et rayonnement par un schéma simplifié à deux niveaux (Figure 1) (Eckbreth [1988]).

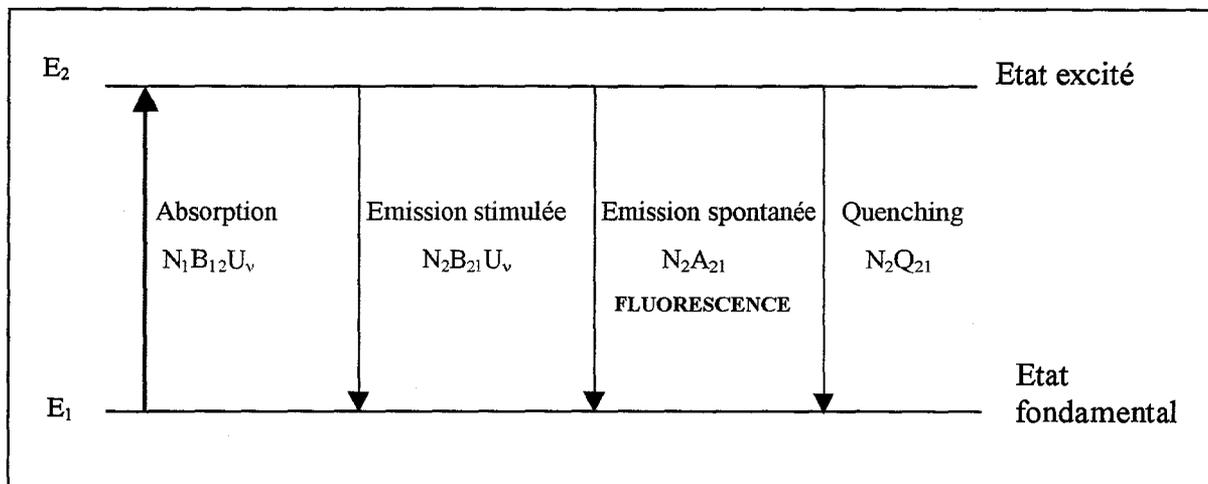


Figure 1 : Principe de la Fluorescence Induite par Laser
Hypothèse simplifiée d'un schéma à deux niveaux

Les niveaux E_1 et E_2 représentent deux états rovibroniques appartenant respectivement à l'état électronique fondamental et à un état électronique excité de la molécule.

La variation de la population du niveau excité E_2 , lors de l'impulsion laser, s'exprime selon la loi suivante :

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} U_\nu - N_2 B_{21} U_\nu - N_2 A_{21} - N_2 Q_{21} \quad (1)$$

- avec
- N_1 : Population du niveau fondamental E_1
 - N_2 : Population du niveau excité E_2
 - B_{12} : Coefficient d'Einstein d'absorption
 - U_ν : Densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence ν
 - B_{21} : Coefficient d'Einstein d'émission stimulée
 - A_{21} : Coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence)
 - Q_{21} : Taux de relaxation collisionnelle (quenching)

En supposant que l'origine des temps t_0 correspond au début de l'impulsion laser (de type créneau), et qu'à l'instant t_0 , seul le niveau fondamental est peuplé ($N_{1(t=0)} = N_1^0$), la résolution de l'équation (1) conduit à la solution suivante :

$$N_2(t) = N_1^0 \frac{B_{12} U_\nu}{(B_{12} + B_{21}) U_\nu + A_{21} + Q_{21}} (1 - \exp(-[(B_{12} + B_{21}) U_\nu + A_{21} + Q_{21}]t)) \quad (2)$$

La Fluorescence Induite par Laser consiste alors à recueillir les photons émis spontanément par les molécules occupant l'état E_2 au cours de leur relaxation radiative vers l'état E_1 .

I-1-2- Flux de photons de fluorescence

Le flux de photons de fluorescence selon la transition $2 \leftrightarrow 1$ est issu du volume de mesure V et est collecté (à 90°) dans un angle solide Ω avec un gain G lié au dispositif optique (Figure 2).

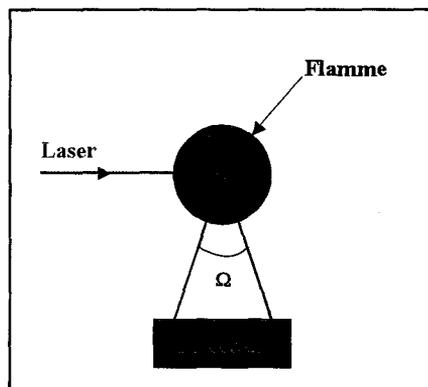


Figure 2 : Collection du flux de photons de Fluorescence

L'expression du flux de photons de fluorescence est donnée par la relation (3) :

$$SF(t) = G \cdot N_2(t) \cdot \frac{A_{21} \cdot \Omega}{4\pi} \cdot V \quad (3)$$

En reprenant l'expression de la densité de population $N_2(t)$ et en se plaçant en régime de faible excitation $(B_{12} + B_{21})U_\nu < (A_{21} + Q_{21})$, la valeur du flux de photons de fluorescence collecté devient :

$$SF(t) = \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4\pi} \cdot N_1^0 \cdot B_{12} \cdot U_\nu \cdot \frac{A_{21}}{(A_{21} + Q_{21})} \cdot (1 - \exp(-t/\tau_{\text{eff}})) \quad (4)$$

où $\tau_{\text{eff}} = (A_{21} + Q_{21})^{-1}$ représente la durée de vie de fluorescence.

La valeur du signal de fluorescence collecté est donc directement proportionnelle à la densité de population N_1^0 de l'espèce se trouvant dans l'état E_1 avant l'impulsion laser, ainsi qu'à l'énergie du laser. Le terme $\frac{A_{21}}{(A_{21} + Q_{21})}$ correspond au rendement quantique de fluorescence (Quantum Yield en anglais). Il représente le nombre de photons émis (< 1) par molécule excitée et est directement dépendant du taux de quenching Q .

L'expression (4) converge vers deux cas limites selon la valeur du rapport $\Delta t/\tau_{\text{eff}}$ où Δt est la durée de vie de l'impulsion laser (en général quelques ns). Lorsque la durée de vie de fluorescence τ_{eff} est suffisamment grande devant Δt , alors :

$$SF(t) = \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4\pi} \cdot N_1^0 \cdot B_{12} \cdot U_\nu \cdot A_{21} \cdot t \quad (5)$$

Le flux de photons de fluorescence est alors indépendant du taux de quenching Q . Ce régime linéaire en temps (Stepowski [1981]) peut être obtenu dans les flammes basse pression (faible quenching).

Au contraire, lorsque la durée de vie de fluorescence est courte devant Δt , la population N_2 atteint un état stationnaire et :

$$SF(t) = \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4\pi} \cdot N_1^0 \cdot B_{12} \cdot U_\nu \cdot \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad (6)$$

La population totale N_{Tot} de l'espèce peut ensuite être déduite de N_1^0 à partir de la loi d'équilibre de Boltzmann :

$$N_1^0 = N_{J''v''} = N_{\text{Tot}} \cdot F_b(J'', v'', T) \quad (7)$$

Où $N_{J''v''}$: Population d'un état rovibrationnel (J'' , v'') particulier de la molécule

(avec J'' le nombre quantique rotationnel et v'' le nombre quantique vibrationnel)

F_b : Facteur de Boltzmann, dépendant de J'' , v'' et de la température T du milieu

Le facteur de Boltzmann représente la proportion de molécules présentes sur un niveau rovibronique (n, J'', v'') particulier à la température T . Il est donné par la relation (8) :

$$F_b = \frac{N_{J''v''}}{N_{Tot}} = \frac{(2J''+1)}{Q_e \cdot Q_r(T) \cdot Q_v(T)} \cdot \exp\left[-\frac{hc}{kT} \cdot (T_e(n) + G(v'') + F(J''))\right] \quad (8)$$

avec

- h : Constante de Planck
- c : Vitesse de la lumière
- k : Constante de Boltzmann
- T : Température du milieu
- Q_e : Fonction de partition électronique
- $Q_r(T)$: Fonction de partition rotationnelle
- $Q_v(T)$: Fonction de partition vibrationnelle
- $T_e(n)$: Energie du niveau électronique n
- $G(v'')$: Energie du niveau vibrationnel v''
- $F(J'')$: Energie du niveau rotationnel J''

Généralement, une espèce particulière est identifiée par FIL à l'aide d'un spectre d'excitation caractéristique, qui représente le signal de fluorescence collecté lorsque l'on effectue un balayage du laser sur une gamme de longueur d'onde couvrant le spectre d'absorption de la molécule. Un exemple de spectre d'excitation est représenté sur la figure 3, pour la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ de OH. Chaque raie est issue d'un (ou de plusieurs, dans le cas d'un recouvrement de raies) niveau rotationnel de l'état électronique fondamental. L'intensité relative de chaque raie peut être reliée à la population de chaque niveau rotationnel par le biais des relations (5) ou (6) selon le cas. La température de la flamme peut également être déterminée à partir de l'analyse de ce spectre, comme nous le verrons dans le chapitre III de ce manuscrit.

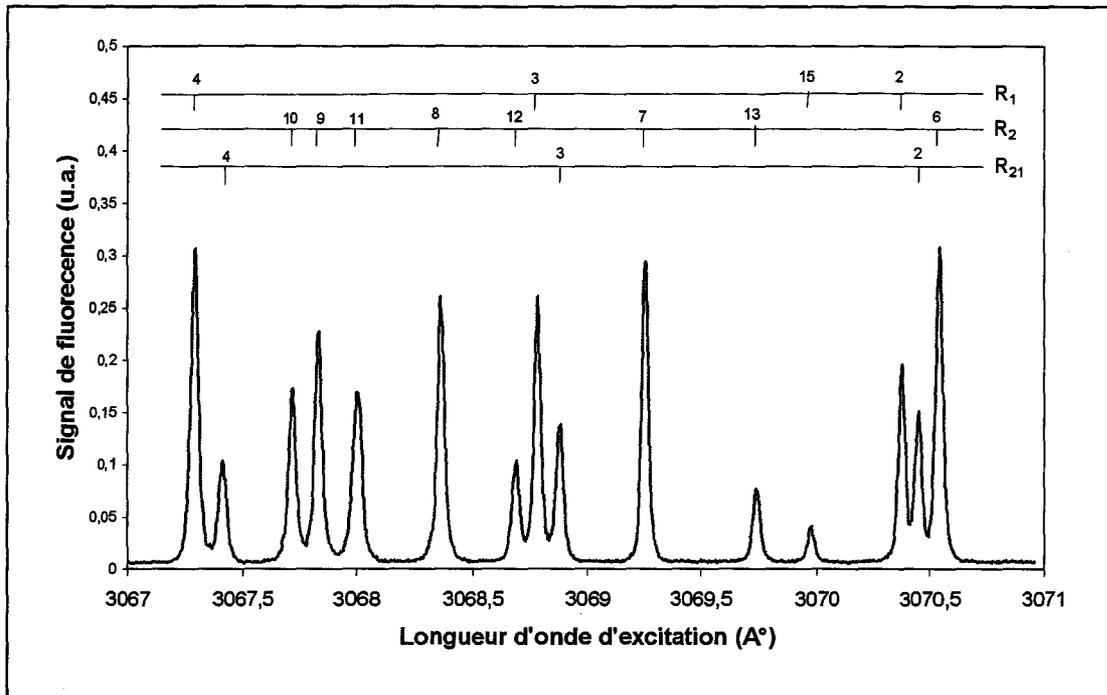


Figure 3: Spectre d'excitation de la branche R dans la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ du radical OH, obtenu dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ stœchiométrique ($P=33$ Torr)

L'inconvénient majeur de la FIL réside dans la détermination du rendement quantique de fluorescence $\frac{A_{21}}{(A_{21}+Q_{21})}$, du facteur $G.\Omega.V$, ainsi que la densité spectrale d'énergie U_v , ce qui rend difficile la mesure de concentration absolue de manière directe. En effet, la détermination expérimentale ou théorique de ces termes, en tenant compte de l'ensemble des paramètres du dispositif expérimental (conditions géométriques, gain du détecteur, ...) est affectée d'une grande incertitude. C'est pourquoi il est préférable en pratique d'avoir recours au calibrage des signaux de Fluorescence Induite par Laser au moyen d'autres techniques.

Les techniques de calibrage généralement utilisées consistent soit à déterminer le facteur $G.\Omega.V$ par diffusion Rayleigh (Luque [1996a], Juchmann [1998], Berg [2000]), soit à mesurer la concentration de l'espèce par une technique annexe. Dans le cas d'une espèce stable (ex. : NO), on peut avoir recours à une technique d'ensemencement de l'espèce associée à la détermination de la droite de calibrage représentant la variation du signal de fluorescence en fonction de la quantité d'espèce injectée (Berg [1998], Gasnot [1999]).

La concentration absolue de l'espèce peut également être mesurée directement à partir de méthodes basées sur l'absorption du rayonnement laser au cours de son trajet dans la flamme. Trois méthodes sont exploitées : l'absorption laser simple passage, la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS) et enfin la technique d'absorption intracavité (ICLAS) où le milieu absorbant (flamme) est directement inséré dans la cavité oscillatrice du laser (Cheskis [1997]). Nous détaillons les deux premières méthodes utilisées dans le cadre de cette thèse.

I-2- L'ABSORPTION LASER

La spectroscopie d'absorption est une technique optique non intrusive, utilisée depuis de nombreuses années pour l'étude de flammes. Sa mise en œuvre et l'interprétation des résultats sont relativement simples. Les fondements de cette méthode sont détaillés dans plusieurs ouvrages (Penner [1959], Lucht [1978], Cattolica [1979]).

Le principe de l'absorption simple passage est le suivant: un faisceau de lumière est envoyé dans un milieu absorbant, le rapport des intensités du faisceau après et avant absorption est lié au coefficient d'absorption de l'espèce étudiée suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot \exp(-k(\omega) \cdot L) \quad (9)$$

- Où I_0 : Intensité incidente
 I : Intensité transmise après absorption
 L : Longueur d'absorption de l'échantillon
 $k(\omega)$: Coefficient d'absorption à la fréquence ω , supposé constant le long du trajet L du faisceau

La source lumineuse peut être une source spectralement large (exemple : lampe au Xénon), la raie d'absorption est alors décrite par un balayage spectral réalisé à l'aide d'un spectromètre haute résolution disposé après le milieu absorbant. La source peut-être fine dans

le cas des lasers, on parlera alors d'Absorption Laser. Dans ce cas, la raie d'absorption est décrite par balayage spectral du laser lui-même.

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures par Absorption Laser est le suivant :

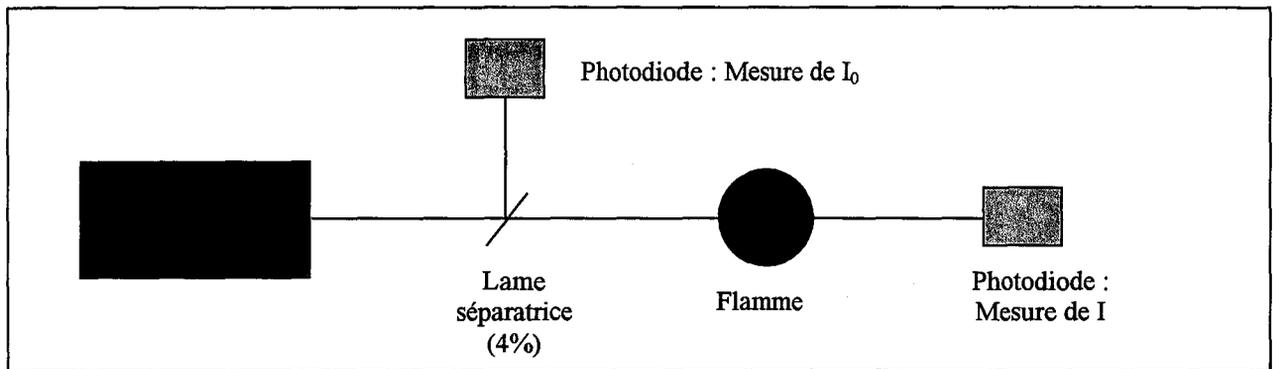


Figure 4: Schéma typique du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'Absorption Laser dans une flamme

Dans notre cas, la source lumineuse est un laser accordable en fréquence. Il est possible de réaliser des spectres d'absorption qui représentent l'évolution relative du rapport I/I_0 en fonction de la longueur d'onde du laser.

Une lame séparatrice est positionnée avant l'entrée du faisceau dans le milieu absorbant, ce qui permet de prélever une fraction de l'intensité du faisceau incident (de l'ordre de 4 %) qui sera la référence I_0 . On mesure alors simultanément I_0 et I de préférence avec deux détecteurs identiques (photodiodes par exemple).

Les mesures par Absorption Laser sont souvent réalisées avec des sources lasers pulsées dont la largeur spectrale ne peut être négligée devant celle de la raie d'absorption. Ainsi, lorsque l'on balaye en fréquence avec le laser une raie d'absorption, la raie que l'on obtient n'est pas la raie naturelle de l'absorbant mais le produit de convolution de celle-ci avec celle du laser.

Comme on le voit sur la figure 5, la raie expérimentale est généralement élargie et de moindre intensité par rapport à la raie naturelle de l'absorbant. C'est pourquoi, afin de tenir

compte des élargissements spectraux de la raie d'absorption mesurée, il est nécessaire d'avoir recours à une mesure d'absorptivité intégrée présentée en Annexe (Annexe I), dont le développement s'appuie sur les travaux de Penner [1959], Lucht [1978] et Cattolica [1982].

La mesure d'absorptivité intégrée consiste à prendre en compte la totalité de l'aire d'absorption afin de réaliser des mesures quantitatives de concentration indépendamment de la connaissance précise du profil spectral de la raie laser.

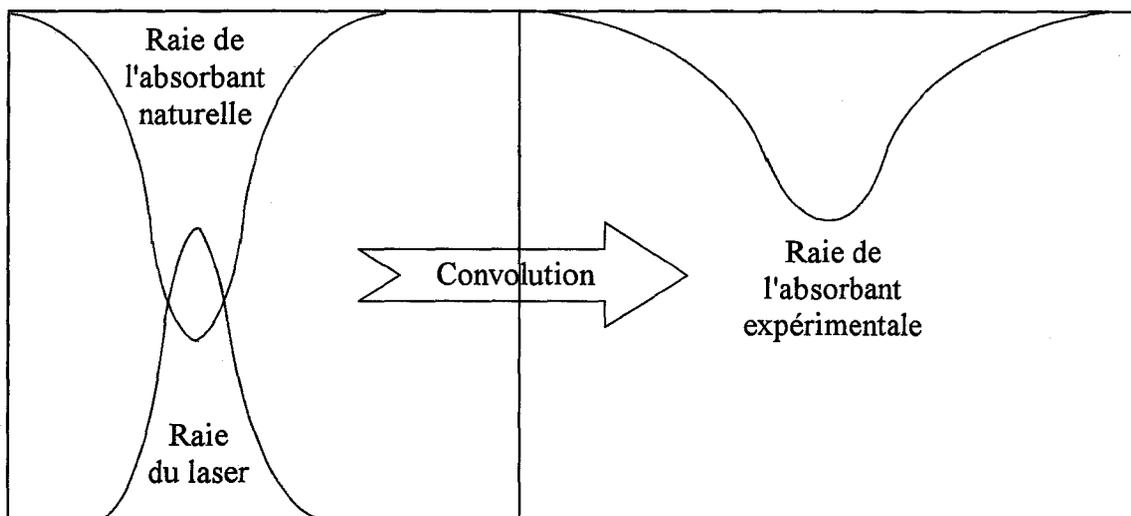


Figure 5: Processus d'élargissement de raie par convolution

La sensibilité de la technique d'Absorption Laser reste limitée. La figure 6 représente une raie d'absorption expérimentale obtenue dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique. On constate que la ligne de base est affectée de fluctuations qui entachent la précision sur la mesure d'absorptivité intégrée et donc la sensibilité. Ceci est essentiellement lié au type de lasers utilisés, généralement des lasers pulsés, dont la stabilité tir à tir n'est pas idéale. Typiquement, on estime à $\pm 15\%$ les fluctuations tir à tir de l'énergie laser, ce qui, même en optimisant les conditions de détection (utilisation de 2 photodiodes identiques, optimisation de l'alignement, moyennage des signaux, ...) ne permet pas de descendre en dessous de 2% de précision quant à la mesure du rapport I/I_0 .

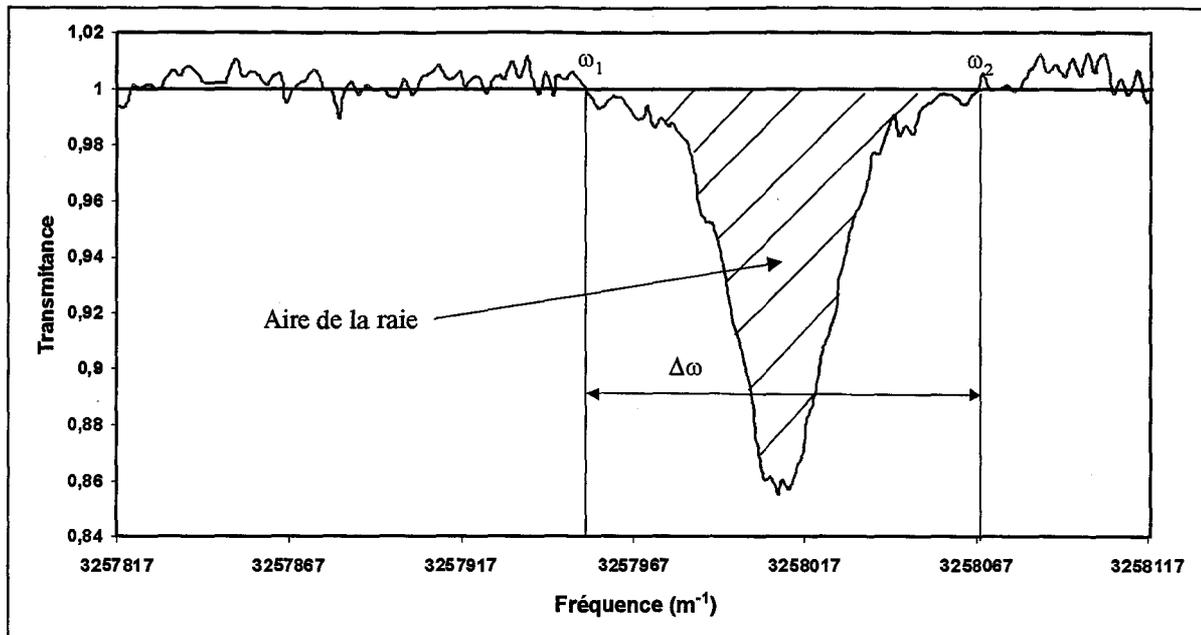


Figure 6: Exemple de raie d'absorption de la transition rovibronique $R_2(7)$ du système $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ du radical OH dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ stoechiométrique

Cette technique est également limitée en ce qui concerne la résolution spatiale. La loi de Beer-Lambert (relation (9)) suppose que l'échantillon absorbant soit traversé sur toute sa longueur par un faisceau laser de même section, ce qui a pour conséquence de rendre toute focalisation du faisceau impossible dans la flamme. Pour améliorer la résolution spatiale, on peut avoir recours à un système de télescope (diaphragme + lentilles) pour diminuer la taille du faisceau tout en le gardant homogène.

Enfin, la technique d'Absorption Laser ne permet l'obtention que de mesures spatialement intégrées sur toute la longueur de l'absorbant, ce qui nécessite de travailler dans des milieux homogènes.

Compte tenu de ces différents aspects limitatifs, l'Absorption Laser a surtout été utilisée en combustion pour l'étude de flammes plates, sur des espèces radicalaires en quantité relativement importante telles que OH (Cattolica [1982], Desgroux [1991], Gasnot [1999]) dans des flammes CH_4 /air, NH (Anderson [1982]) dans des flammes CH_4/N_2O ou NO (Chou [1983]) dans des flammes NH_3/O_2 et CH_4 /air.

I-3- LA SPECTROSCOPIE PAR TEMPS DE DECLIN D'UNE CAVITE OPTIQUE (CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY - CRDS)

La spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (en anglais: Cavity Ring-Down Spectroscopy – CRDS) est une technique d'absorption laser récente, qui offre la possibilité de mesurer quantitativement des espèces atomiques ou moléculaires minoritaires, fluorescentes ou non, avec une grande sensibilité. Cette technique s'inspire des travaux de Herbelin (Herbelin [1980]), qui a cherché à déterminer précisément le coefficient de réflexion de miroirs hautement réfléchissants en suivant le temps de déclin d'une cavité. C'est en 1988, que O'Keefe et Deacon (O'Keefe [1988]) ont, pour la première fois, montré l'applicabilité de cette technique à la spectroscopie moléculaire mais aussi sa grande sensibilité en sondant des transitions spectroscopiques interdites de l'oxygène moléculaire. Depuis, la technique CRDS a connu un essor considérable associé à un nombre conséquent de publications.

Le principe de base de la technique CRDS est relativement simple (Figure 7): une impulsion laser est injectée au sein d'une cavité optique résonante constituée de deux miroirs hautement réfléchissants (M_1 et M_2) au centre de laquelle est placé un milieu absorbant (ici, la flamme). Cette impulsion effectue alors des centaines voire des milliers d'allers et retours (selon le coefficient de réflexion R des miroirs) dans la cavité, traversant à chaque passage l'échantillon absorbant. A la sortie du deuxième miroir, est placé un détecteur qui enregistre l'intensité de l'énergie transmise après chaque passage. Cette intensité diminue au cours du temps : pertes dues aux miroirs mais aussi à la diffusion et à l'absorption de l'échantillon.

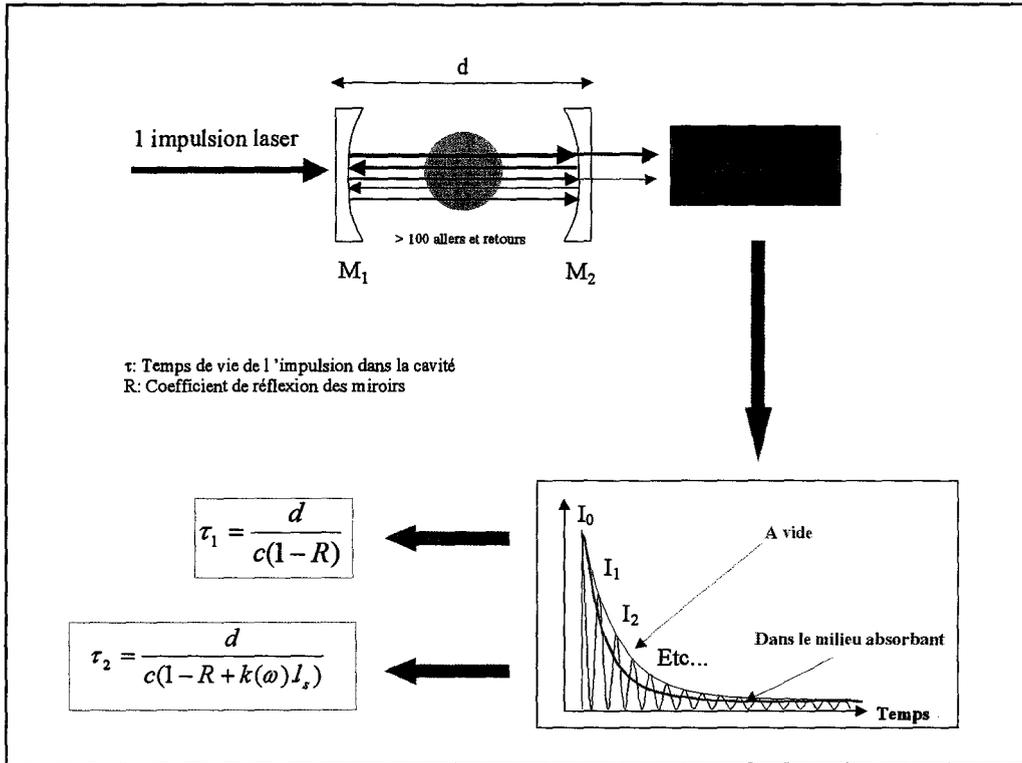


Figure 7 : Schéma de principe de la technique Cavity Ring-Down Spectroscopy

On enregistre alors la décroissance de l'intensité transmise en fonction du temps t , qui, moyennant la prise en compte d'un certain nombre de paramètres expérimentaux, peut être assimilée à une exponentielle décroissante de type :

$$I_t = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (10)$$

Avec I_0 : intensité initiale (1^{ère} impulsion transmise),
 I_t : intensité transmise au temps t ,
 τ : temps de vie de l'impulsion dans la cavité.

En l'absence d'absorption ou si le laser se trouve à une fréquence hors résonance avec le milieu absorbant, le temps de vie de l'impulsion dans la cavité s'exprime sous la forme :

$$\tau_1 = \frac{d}{c \cdot (1-R)} \quad (11)$$

Avec d : longueur de la cavité,
 c : vitesse de la lumière,
 R : coefficient de réflexion des miroirs.

Et, lorsque le laser entre en résonance avec la transition de l'espèce absorbante, l'expression du temps de vie de l'impulsion devient :

$$\tau_2 = \frac{d}{c(1-R+k(\omega).l_s)} \quad (12)$$

Ainsi, de ces deux expressions, on peut extraire le terme $k(\omega)$, qui correspond au coefficient d'absorption de l'espèce étudiée (l_s étant la longueur du milieu absorbant) :

$$k(\omega).l_s = \frac{d}{c} \left[\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right] \quad (13)$$

En pratique, la conception de la cavité et son réglage constituent le point clé de toute mesure CRDS. L'annexe III décrit la méthode permettant de choisir les optiques (focales des lentilles, rayon de courbure des miroirs, distance entre les différentes optiques) d'un montage CRDS. Elle est basée sur un calcul d'optique matricielle développé dans le cadre de la thèse de X. Mercier (Mercier [2000]).

Quand l'ensemble des paramètres expérimentaux est maîtrisé, on peut réaliser des spectres d'absorption. On enregistre, dans un premier temps, le spectre de l'évolution du temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité en fonction de la longueur d'onde (spectre en haut de la figure 8). On détermine alors la ligne de base de ce spectre, correspondant au temps de vie τ_1 précédemment défini comme le temps de vie hors absorption, et au moyen de la formule (13), on transforme ce spectre en spectre d'absorption. Celui-ci s'exprime en pertes par passage $k(\omega).l_s$, qui représente la fraction de l'énergie perdue lors d'un passage dans le milieu absorbant, en fonction de la longueur d'onde. Les aires des raies de ce spectre sont directement proportionnelles à la concentration de l'espèce sondée et font l'objet d'une analyse similaire à celle décrite précédemment pour la technique d'Absorption Laser.

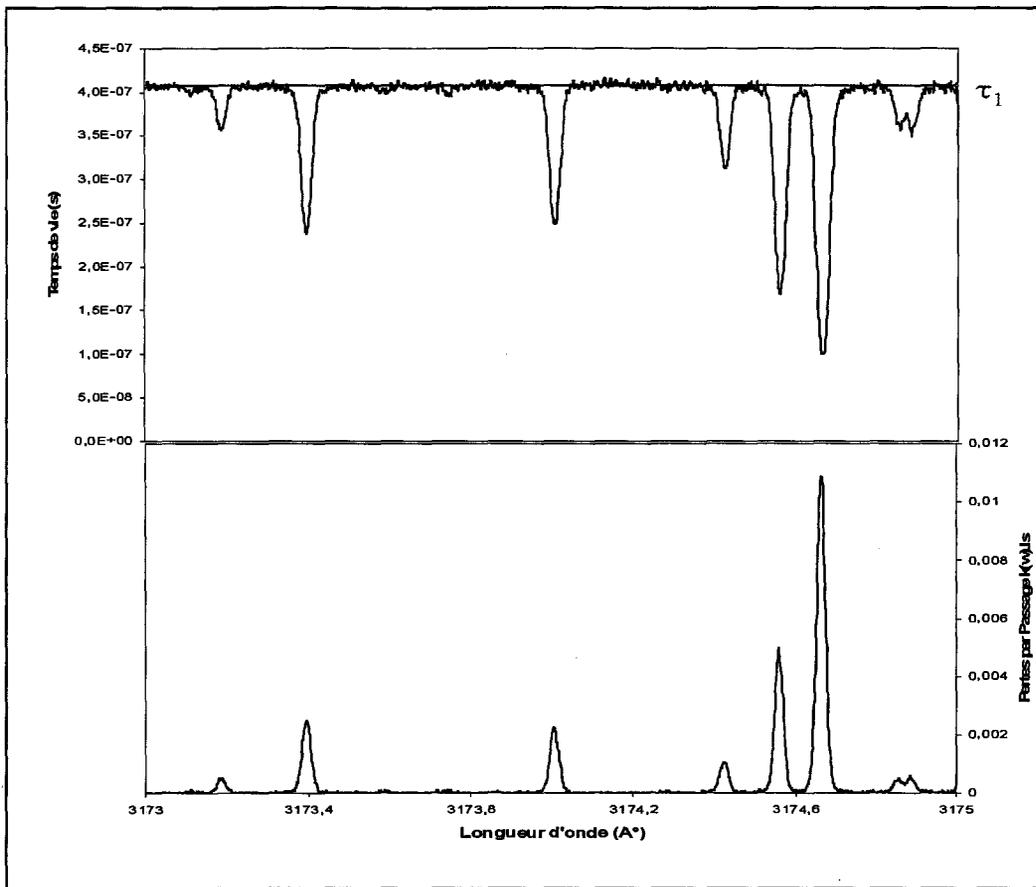


Figure 8 : Transformation du spectre du temps de vie de l'impulsion en spectre d'absorption ($CH C^2 \Sigma^+ - X^2 \Pi (0,0)$ et $OH A^2 \Sigma^+ - X^2 \Pi (0,0)$, flamme $CH_4/O_2/N_2$ riche)

L'équation (13) reste valable tant que la décroissance du signal CRDS est exponentielle. Théoriquement, dans le cas de l'utilisation d'un laser multimode, la plus grande perte par passage mesurable par CRDS est reliée au coefficient de transmission des miroirs $T = (1-R)$. Zalicki et coll. (Zalicki [1995]) ont montré que l'on peut estimer que le modèle exponentiel de la théorie CRDS est valide tant que les pertes mesurées sont inférieures à T . Au-delà de cette valeur, on risque de voir apparaître des décroissances non-exponentielles (surestimation du temps de vie et sous-estimation des pertes). Typiquement, avec des miroirs de coefficient de réflexion $R = 0,997$, la perte maximale que l'on peut mesurer, garantissant l'aspect quantitatif de la technique, est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ par passage. Il est cependant possible de travailler en condition de décroissance non-exponentielle, comme l'ont montré Mercier et coll. (Mercier [2001a]) en élaborant un modèle permettant d'augmenter la dynamique de mesure CRDS, par rapport à la théorie, d'un facteur 10. Dans notre travail, nous nous placerons toujours dans les conditions de validité du modèle exponentiel.

La perte par passage ($k(\omega)l_s$) est indépendante de l'intensité incidente du laser, elle ne dépend que du temps de vie de l'impulsion dans la cavité. La mesure de cette grandeur ne sera donc pas affectée des fluctuations tir à tir du laser. La sensibilité de la technique va donc dépendre essentiellement de la précision avec laquelle les temps de vie sont mesurés. Dans de bonnes conditions expérimentales (coefficient de réflexion des miroirs élevé, prise en compte des paramètres optiques de la cavité,...), on peut atteindre des limites de détection de l'ordre de $k(\omega) = 3.10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ (Romanini [1999]). Dans une flamme, d'autres facteurs limitent cette sensibilité (gradient de température, interférences). Dans ce cas, la limite de détection s'en trouve réduite d'au moins deux ordres de grandeur. Par exemple, Mc Illroy et Jeffries (Mc Illroy, Jeffries [2002]) annoncent une limite de détection $k(\omega) = 3.10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ stabilisée à 31 Torr.

La résolution spatiale de la technique CRDS est imposée par la géométrie de la cavité utilisée. En choisissant un système optique adéquat, on peut obtenir une résolution spatiale de l'ordre de quelques centaines de microns.

Il faut également préciser que la CRDS est une technique de mesure spatialement intégrée sur toute la longueur de l'absorbant, ce qui nécessite d'effectuer les mesures en milieu homogène ou de corriger l'absorption intégrée des effets d'inhomogénéité de l'absorbant. Cet aspect sera discuté dans les prochains chapitres de ce manuscrit.

Quoi qu'il en soit, la CRDS se révèle être une technique parfaitement adaptée aux études de flammes stationnaires, comme le montre le nombre croissant de publications relatant son utilisation dans des flammes prémélangées stabilisées à basse pression (Thoman [2000], Cheskis [1998], Luque [2001], Mercier [2001c], Pillier [2002]), à pression atmosphérique (Evertsen [1999]) ou les flammes de diffusion (Mercier [1999a, b]).

I-4- CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les fondements principaux des techniques laser utilisées au cours de la thèse. Les détails de chacune d'entre elles seront explicités dans les prochains chapitres.

Nous avons vu que la Fluorescence Induite par Laser permet d'accéder aux concentrations relatives des espèces avec une grande sensibilité et une très bonne résolution spatiale. De plus, c'est une technique de mesure locale qui, contrairement aux méthodes d'absorption, ne nécessite pas de travailler dans les milieux parfaitement homogènes.

La technique Cavity Ring-Down Spectroscopy, quant à elle, permet d'accéder directement à la concentration absolue de l'espèce considérée avec une très grande sensibilité. La résolution spatiale obtenue reste cependant inférieure à celle de la FIL. On préférera utiliser l'Absorption Laser dans le cas d'espèces présentes en quantité relativement importante (OH), qui sont susceptibles de provoquer des problèmes de multiexponentielles du signal CRDS.

Par conséquent, la combinaison des techniques FIL/CRDS (et FIL/Absorption) est une méthode très performante puisqu'elle permet d'obtenir des mesures quantitatives de concentration d'espèces, spatialement résolues et avec une grande sensibilité.

CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODOLOGIE

<u>II-1- DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	29
<u>II-1-1- Le brûleur</u>	29
<u>II-1-2- Les appareils communs à toutes les techniques</u>	30
<i>II-1-2-1- La source Laser : le laser OPO (Oscillateur Paramétrique Optique)</i>	30
<i>II-1-2-2- Le système de détection</i>	32
<i>II-1-2-2-1- Le photomultiplicateur et les photodiodes</i>	32
<i>II-1-2-2-2- L'oscilloscope numérique</i>	33
<i>II-1-2-2-3- La caméra</i>	34
<i>II-1-2-2-4- Le spectromètre</i>	35
<u>II-1-3- Les différents dispositifs expérimentaux</u>	36
<i>II-1-3-1- L'Absorption Laser</i>	36
<i>II-1-3-2- La CRDS</i>	38
<i>II-1-3-3- La Fluorescence Induite par Laser</i>	41
<i>II-1-3-3-1- Mesures locales</i>	41
<i>II-1-3-3-2- Imagerie</i>	42
II-1-3-3-2-1- Imagerie 1D spectrale	43
II-1-3-3-2-2- Imagerie 2D	44
<u>II-2- METHODOLOGIE</u>	46
<u>II-2-1- Choix des flammes et contrôle</u>	46
<i>II-2-1-1- Caractéristiques des flammes</i>	46
<i>II-2-1-2- Contrôle des flammes</i>	50
<i>II-2-1-2-1- Contrôle de stabilité</i>	50
<i>II-2-1-2-2- Degré d'homogénéité des flammes</i>	53
<u>II-2-2- Méthode d'obtention des profils de concentration absolue d'espèces</u>	57

CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODOLOGIE

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, plusieurs techniques de diagnostic laser ont été utilisées lors de ce travail : l'Absorption Laser, la technique CRDS et la Fluorescence Induite par Laser. La Fluorescence Induite par Laser a été utilisée, d'une part, pour mesurer localement les concentrations relatives d'espèces et la température, et d'autre part, pour effectuer des mesures d'imagerie couvrant la totalité de la flamme. Celles-ci ont été effectuées sur les radicaux CH (images 1D) et OH (images 2D). Les techniques d'Absorption Laser et CRDS ont été utilisées pour calibrer en absolu les profils de concentration relative obtenus par FIL.

Chacune de ces techniques requiert l'installation d'un dispositif expérimental (optique et de détection) particulier. Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons le brûleur utilisé pour stabiliser, à basse pression, les flammes laminaires de prémélange, puis les appareils communs à toutes les techniques citées précédemment. Les différents dispositifs expérimentaux seront ensuite détaillés.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques des différentes flammes étudiées dans ce travail et les moyens de contrôle de ces flammes. Enfin, nous détaillerons la procédure d'obtention des profils de concentration absolue d'espèces dans ces flammes.

II-1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II-1-1 - Le brûleur

Le brûleur utilisé pour stabiliser les flammes de prémélange à basse pression (Figure 1) est constitué d'un disque poreux en laiton (porosité 15 μm) de diamètre 68 mm, placé au centre d'une enceinte étanche (25 cm de diamètre et 30 cm de hauteur). Cette enceinte possède six fenêtres pour accès optiques ou autre (allumeur, jauge de pression, ...).

Le brûleur est alimenté en gaz au moyen de régulateurs de débit massique (Tylan FC260). Le mélange de gaz (hydrocarbure/oxygène/azote) est acheminé vers le brûleur grâce à un tube en téflon avec un débit total de l'ordre de 5 L/min. Les caractéristiques (débits des différents gaz, pression, ...) des flammes étudiées seront présentées dans la deuxième partie de ce chapitre.

La pression de l'enceinte est obtenue à l'aide d'une pompe à palettes Leybold SV25. Une vanne permet de régler la pression et de la maintenir constante. La lecture de la pression se fait à l'aide d'une jauge Tylan General. Le brûleur et le couvercle de l'enceinte sont refroidis par un système de circulation d'eau thermostatée (55°C). Le brûleur est mobile en translation selon un axe vertical et son déplacement est contrôlé à l'aide d'un repère micrométrique. Un orifice étanche de l'enceinte permet l'introduction d'un allumeur (allumage de la flamme par décharge électrique).

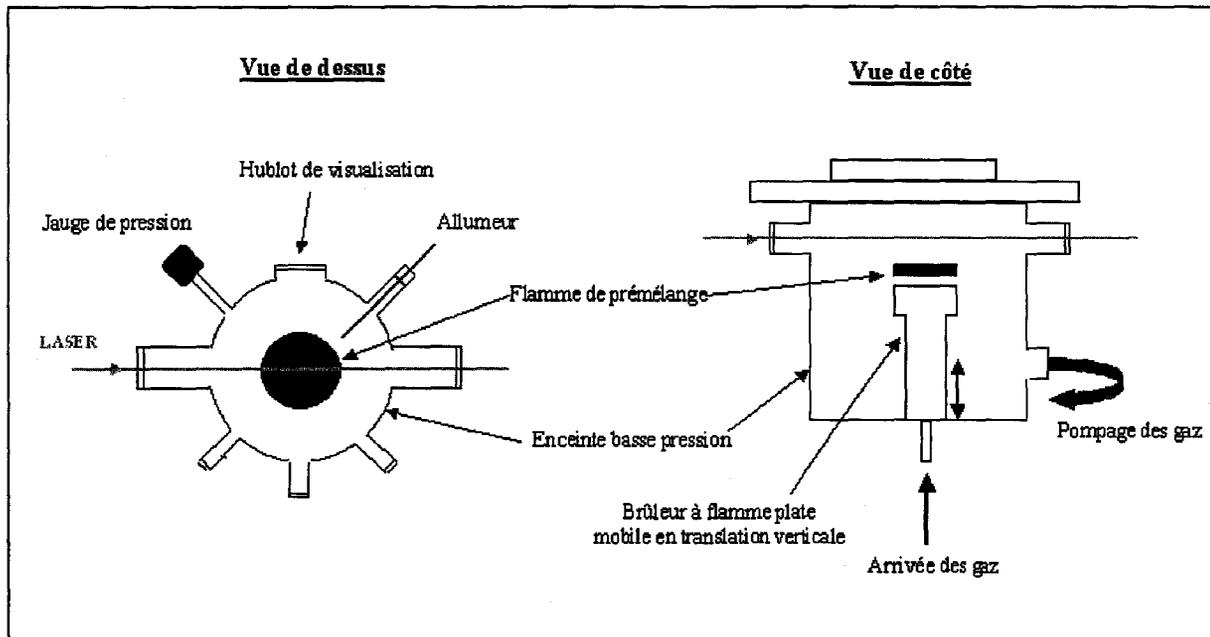


Figure 1: Représentation schématique du brûleur de prémélange à basse pression

Le faisceau laser est aligné parallèlement au brûleur le long du diamètre de l'enceinte.

II-1-2- Les appareils communs à toutes les techniques

II-1-2-1- La source Laser : le laser OPO (Oscillateur Paramétrique Optique)

Le laser utilisé lors de ce travail est un laser de type Oscillateur Paramétrique Optique (OPO). Ce type de laser permet l'obtention d'une source accordable entre 445 et 1750 nm, disposant d'une faible largeur spectrale (de l'ordre de 0.1 cm^{-1} à 470 nm). Le laser OPO utilisé est un laser Continuum de type Sunlite EX (Figure 2) pompé par le 355 nm issu d'un laser YAG injecté par une diode (PL 8000). Il est équipé d'un système de doublage en fréquence qui permet de générer des impulsions sur les gammes [222,5-345 nm] et [365-875 nm]. La durée d'impulsion du laser est d'environ 7 ns.

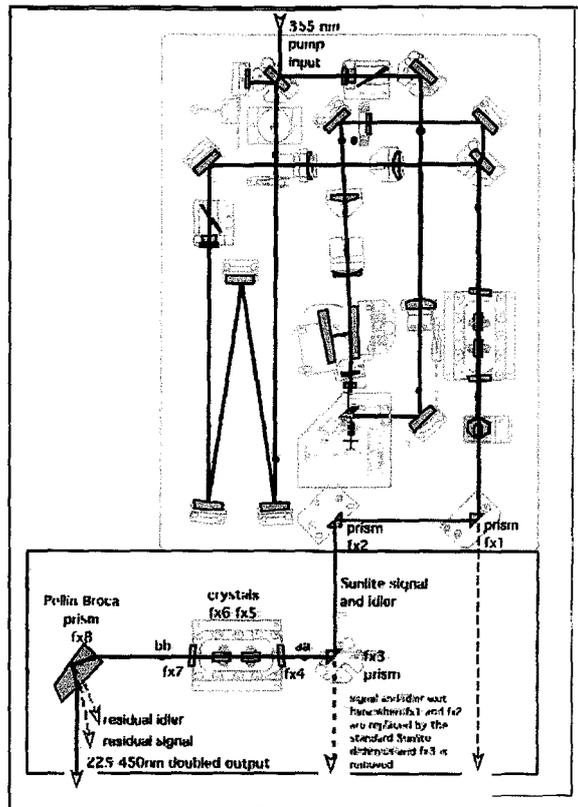


Figure 2 : Le laser OPO

Le principe d'obtention de la fréquence laser repose sur un effet de conversion non linéaire en fréquence dans un cristal BBO (Bétaborate de Baryum). Ce cristal possède une propriété optique appelée biréfringence: son indice de réfraction varie selon la propagation et la polarisation de la lumière incidente.

L'onde incidente, de fréquence ω_p , est décomposée en deux ondes de fréquences différentes appelées Signal (ω_s) et Idler (ω_i) (Figure 3). Le photon incident génère donc deux photons, moins énergétiques mais l'énergie totale est conservée :

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\lambda_p} = \frac{1}{\lambda_s} + \frac{1}{\lambda_i}$$

où λ est la longueur d'onde.

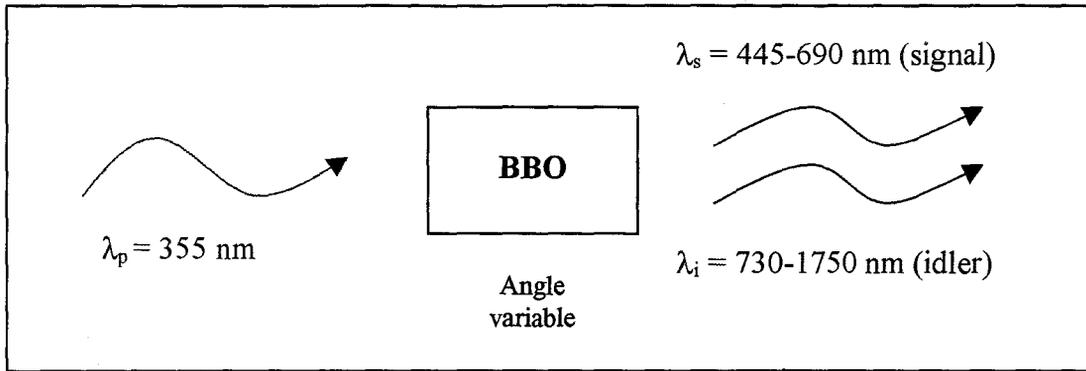


Figure 3 : Principe de génération du signal de sortie et de l'idler

Une simple rotation du cristal, par rapport à la direction de propagation du faisceau incident, permet de changer les longueurs d'onde en sortie du cristal. Un réseau (2400 traits/mm) diffracte les signaux en sortie du cristal BBO : l'idler est réfléchi et le signal diffracté est renvoyé vers le cristal à l'aide d'un miroir. Le cristal paramétrique est placé dans une cavité résonante pour former un oscillateur paramétrique optique (OPO). En fixant la longueur d'onde du laser de pompe et le trajet optique, toute variation d'indice causée par la rotation du cristal modifie la longueur de l'onde résonant dans la cavité (signal), permettant ainsi une accordabilité en longueur d'onde du système.

Cette nouvelle génération de lasers offre un domaine d'accordabilité et une simplicité d'utilisation beaucoup plus grande que celle obtenue avec les lasers à colorant: il est nécessaire d'utiliser 15 colorants différents pour couvrir la gamme spectrale citée précédemment.

II-1-2-2- Le système de détection

II-1-2-2-1- Le photomultiplicateur et les photodiodes

Le photomultiplicateur (PM) utilisé est de type Philips XP2020Q. Cet appareil permet d'amplifier les signaux lumineux et de les transformer en signaux électriques. Ce photomultiplicateur est alimenté par un générateur haute tension de voltage variable, permettant une amplification variable. Les signaux électriques issus du photomultiplicateur sont transférés à un oscilloscope numérique pour y être traités.

Le photomultiplicateur Philips XP2020Q dispose d'un temps de montée de 1,5 ns et sa réponse spectrale est bien adaptée au domaine UV-Visible (Figure 4). Il a été utilisé pour les expériences de FIL et CRDS.

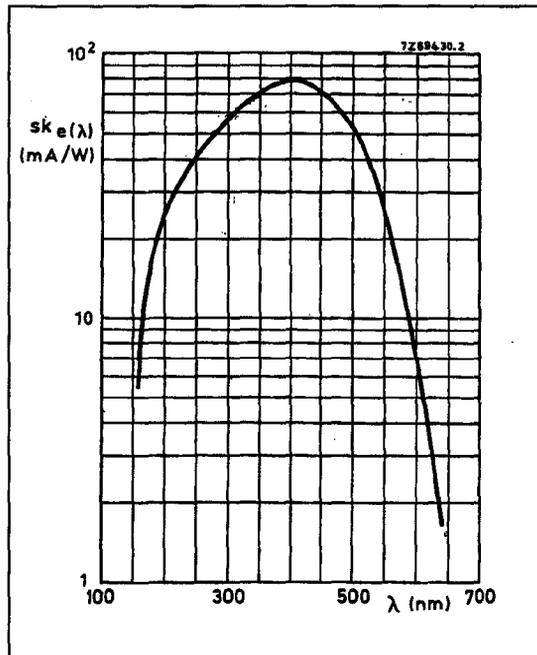


Figure 4: Réponse spectrale du photomultiplicateur

Les photodiodes (PhD) utilisées sont de type Hamamatsu S1722 (temps de montée de 2 ns). Elles ont été utilisées pour contrôler les variations d'énergie du laser et pour réaliser les mesures par absorption.

II-1-2-2-2- L'oscilloscope numérique

Les signaux sont enregistrés, en temps réel, par un oscilloscope numérique (LECROY 9354A), de résolution verticale de 8-bit, de bande passante analogique 500 MHz et de vitesse d'échantillonnage 1 GHz. L'acquisition est déclenchée par le signal issu de la photodiode (trigger). Le flux de photons de fluorescence est mesuré au pic temporel du signal. Lorsque l'on veut effectuer des mesures de quenching, le signal de fluorescence est résolu temporellement, comme le signal CRDS. Cet oscilloscope offre de nombreuses possibilités aussi bien dans le mode d'acquisition (moyenne arithmétique ou « glissante » sur un certain

nombre de tirs) que dans le mode d'analyse des signaux (mesure de l'intensité, de l'aire et traitement du signal).

Il peut également être piloté par un micro-ordinateur, ce qui permet de réaliser l'acquisition de spectres en temps réel.

II-1-2-2-3- La caméra

La caméra utilisée est une caméra ICCD (Intensified Coupled Charge Device) intensifiée et pulsée, de type ICCD576/MG1 Princeton Instruments.

La caméra comprend un intensificateur qui permet de transformer les photons en électrons et d'amplifier le signal collecté. Les photons sont ensuite transférés par fibre optique au détecteur CCD. L'intensificateur permet également d'obturer ou d'exposer la caméra à la lumière très rapidement (de l'ordre de quelques ns) d'où le terme de « caméra pulsée ».

Le détecteur CCD est un matériau continu constitué d'une mosaïque de récepteurs photoélectriques, nommés « pixels » (picture element). Le détecteur utilisé est formé d'un rectangle de 576x384 pixels carrés de 22 μm de côté, soit une dimension globale de 12,672 mm sur 8,448 mm.

La caméra est refroidie en permanence par un effet thermoélectrique Peltier afin de limiter le « courant noir » (charges produites par l'appareil lui-même et dont le nombre diminue en abaissant la température). Pour cela, on fait passer un flux d'eau suffisant à travers la caméra pour atteindre une température de -35°C . Afin d'éviter toute condensation, de l'azote gazeux passe dans la caméra pour l'assécher.

Le logiciel de fonctionnement associé à la caméra permet de choisir de nombreux paramètres comme le temps d'acquisition, le nombre de tirs laser à accumuler, le mode d'acquisition, la soustraction d'un fond continu par traitement mathématique ou le temps d'ouverture de la caméra.

Un générateur de délai PG200 est utilisé pour commander l'ouverture de la caméra en synchronisation avec l'impulsion laser. Pour ce faire, le PG200 est déclenché en mode externe

par un signal électrique issu du laser (fast trig). On cale ainsi l'ouverture de la caméra sur l'impulsion laser par visualisation des deux signaux (porte caméra et impulsion laser) sur l'oscilloscope.

La caméra a été utilisée pour les expériences d'imagerie de fluorescence des espèces CH et OH.

II-1-2-2-4- Le spectromètre

Le spectromètre utilisé (Figure 5), qui a pour rôle de sélectionner en longueur d'onde les radiations incidentes, est de type Spectra Pro 275 ARC. Il est caractérisé par: sa distance focale de 275 mm et le nombre de traits par millimètre du réseau holographique G qui disperse la lumière incidente, soit 1200 traits/mm dans notre cas.

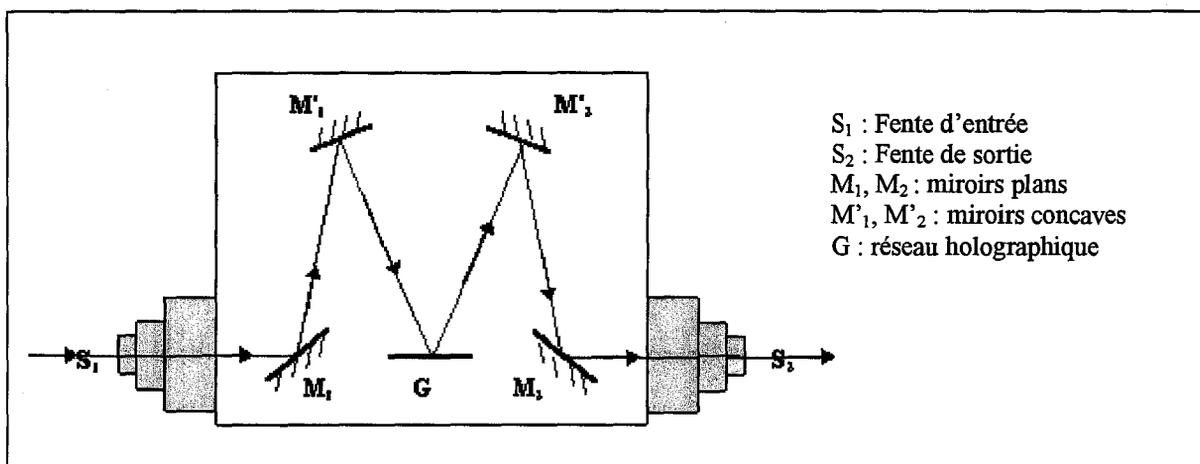


Figure 5 : Représentation schématique du spectromètre Spectra Pro 275 ARC

Les fentes S_1 et S_2 sont réglables en largeur à l'aide d'une vis micrométrique et en hauteur (de 5 à 10 mm). Le spectromètre est disposé de manière à ce que l'image de la fente d'entrée S_1 soit parallèle et confondue avec l'axe laser (Figure 6).

On obtient ainsi un volume de mesure V dont la dimension dans le sens de propagation de la flamme est contrôlée par la largeur de la fente d'entrée (typiquement de l'ordre de 200 à 500 μm). Dans le cas de signaux très faibles, la hauteur de la fente d'entrée peut être augmentée jusqu'à 10 mm sans dégradation de la résolution spatiale (flamme plate).

La largeur de la fente de sortie S_2 détermine la bande passante du système de détection. Les photons transmis sont collectés par un photomultiplicateur placé derrière S_2 .

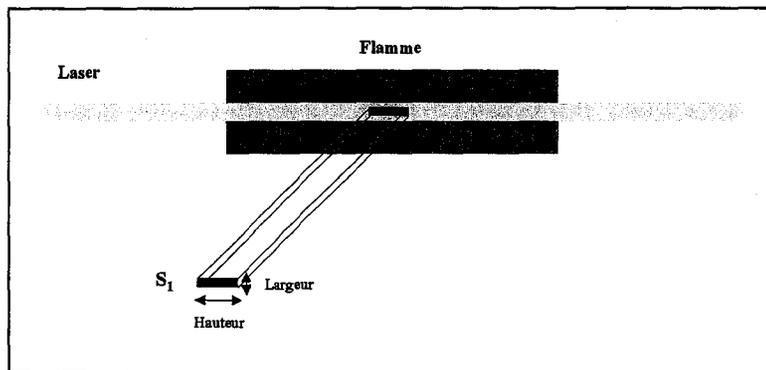


Figure 6 : Contrôle du volume de mesure

Le spectromètre est équipé d'un moteur permettant la rotation du réseau à différentes vitesses, ce qui permet l'acquisition de spectres de fluorescence où la longueur d'onde du laser est fixe et le spectromètre balaie spectralement le signal de fluorescence. L'utilisation d'un spectromètre est préférable à celle d'un filtre interférentiel, car même si ce dernier possède un meilleur rendement de transmission du signal, il ne permet pas l'analyse spectrale de la fluorescence.

Dans le cas des expériences d'imagerie 1D, on utilise un spectromètre imageur (correction de champ cylindrique) (ARC Spectra Pro, 300 mm de focale, $f/4$, Czerny-Turner). L'entrée du spectromètre est équipée d'un objectif (type CERCO de focale 94 mm, ouvert à $f/4,1$) et la caméra CCD est fixée derrière la fente de sortie.

II-1-3- Les différents dispositifs expérimentaux

II-1-3-1- L'Absorption Laser

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures d'absorption simple passage sur le radical OH est représenté sur la figure 7.

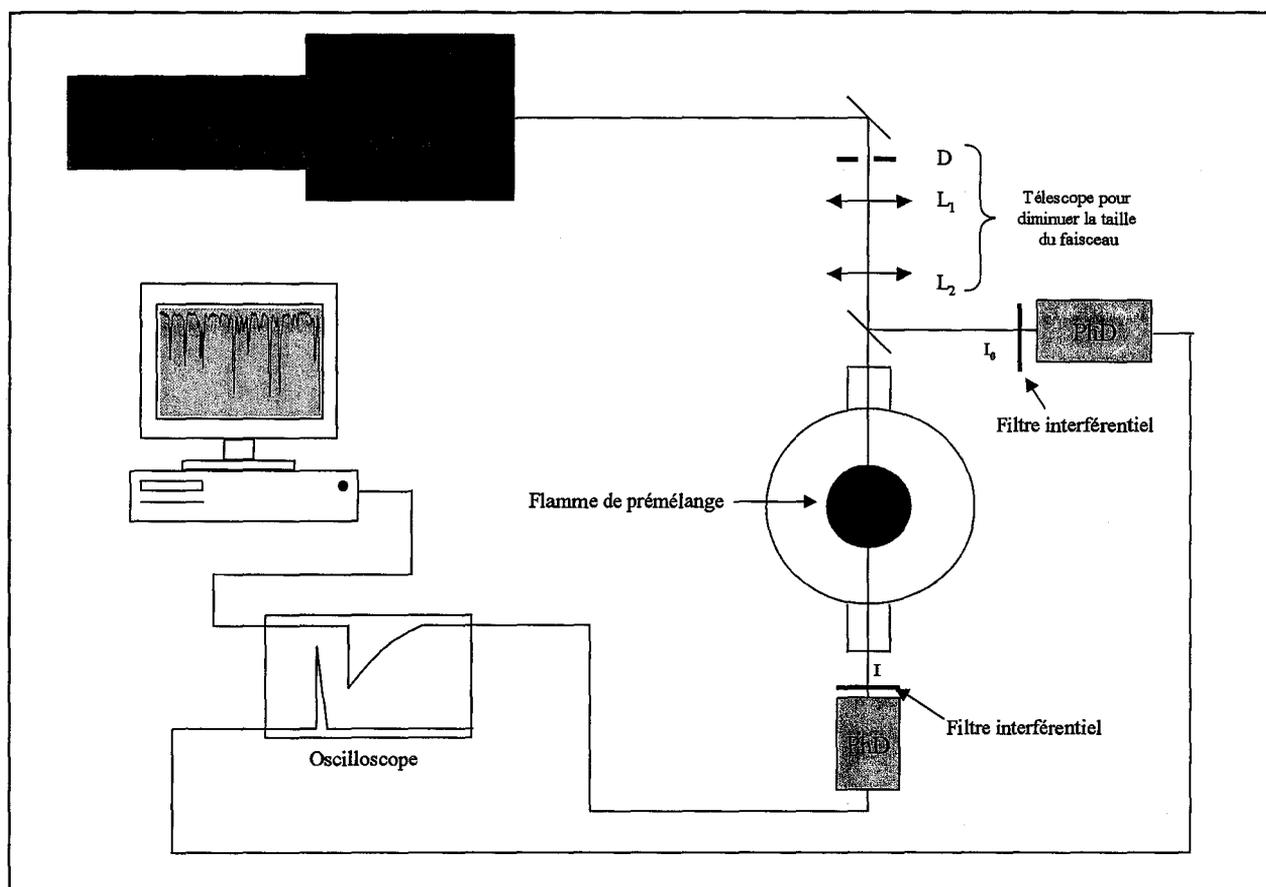


Figure 7: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'Absorption Laser

Le télescope, constitué d'un diaphragme D ($\varnothing=1\text{ mm}$) et de deux lentilles convergentes L_1 ($f=250\text{ mm}$) et L_2 ($f=100\text{ mm}$), est utilisé de manière à réduire la taille du faisceau laser à un diamètre d'environ 1 mm et donc d'optimiser la résolution spatiale de la technique. Une fraction de l'énergie du faisceau laser est prélevée au moyen d'une lame séparatrice (4%) avant le brûleur et son intensité I_0 est mesurée par une photodiode. Cette photodiode permet également de déclencher l'acquisition du signal au niveau de l'oscilloscope. La mesure d'absorption est réalisée en comparant cette valeur I_0 à la valeur de l'intensité I du faisceau mesurée après son passage dans la flamme au moyen d'une deuxième photodiode identique. L'énergie laser injectée au niveau du brûleur est de l'ordre de $5\text{ }\mu\text{J}$. Des filtres interférentiels (UG11, transmission dans la gamme 250-400 nm) sont placés devant les photodiodes.

Le micro-ordinateur utilisé est de type Pentium 166 MHz. L'interface entre l'oscilloscope et le micro-ordinateur est réalisée au moyen d'une carte IEEE. Un logiciel, écrit en QuickBasic, permet le traitement des données expérimentales.

Le traitement consiste à transférer la valeur maximale (en valeur absolue) de chacun des deux signaux (I_0 et I) et de normaliser le signal I par le signal I_0 . Lors de l'acquisition d'un spectre, une fois entrée la valeur de la longueur d'onde initiale de balayage, le logiciel enregistre en temps réel les différentes valeurs des intensités des signaux à des intervalles de temps définis par l'utilisateur et dépendant du temps de moyennage de ces signaux. A la fin de l'acquisition, l'ensemble de ces données (longueur d'onde, intensité des signaux) est alors stocké dans un fichier directement transférable sous Excel.

L'Absorption Laser a été utilisée pour calibrer les profils de concentration relative de OH obtenus par FIL (non discutés dans ce mémoire). La valeur de la concentration absolue de OH est également nécessaire pour corriger les mesures de température réalisées par FIL de OH des effets d'auto-absorption (trapping) de la fluorescence (cf. Chapitre III).

II-1-3-2- La CRDS

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures par CRDS est représenté sur la figure 8.

L'impulsion laser (quelques nanoJoules) est injectée dans la cavité CRDS au moyen d'un dispositif de télescope (constitué de deux lentilles convergentes (L_1 et L_2) de focale $f = 100$ mm placées de part et d'autre d'un diaphragme (D) de diamètre $\varnothing = 30$ μm) permettant d'injecter au mieux l'impulsion laser dans la cavité selon la procédure de «Mode Matching» décrite en annexe (Annexe III).

La cavité CRDS utilisée dans ce travail, est constituée de deux miroirs plan-concaves (25 mm de diamètre et 250 mm de rayon de courbure) séparés par une distance $d = 43$ mm. Deux jeux de miroirs (LaserOptik) ont été utilisés selon les espèces étudiées et leurs gammes spectrales d'absorption, les miroirs R_1 ont permis l'étude de l'espèce NO et les miroirs R_2 celle de CH.

Les coefficients de réflexion de ces miroirs sont variables selon la gamme de longueur d'onde considérée :

- Dans la gamme spectrale [235 nm, NO] : $R_1 = 0,985$
- Dans la gamme spectrale [245 nm, NO] : $R_1 = 0,989$
- Dans la gamme spectrale [317 nm, CH] : $R_2 = 0,997$

Dans le domaine UV lointain, la qualité des traitements de surface des miroirs ne permet pas d'obtenir des coefficients de réflexion élevés. Nous avons constaté que le coefficient de réflexion des miroirs R_1 était inférieur aux spécificités annoncées par le fabricant. Nous verrons que ceci a eu des conséquences sur la stratégie de mesure de l'espèce NO par CRDS.

Les coefficients de réflexion correspondent à des temps de vie hors absorption de l'ordre de 100 ns dans le cas de l'espèce NO et de 400 ns dans le cas de CH. Les miroirs sont installés sur des montures permettant un réglage micrométrique de leur position par rapport à l'axe laser en angle et en translation verticale et horizontale.

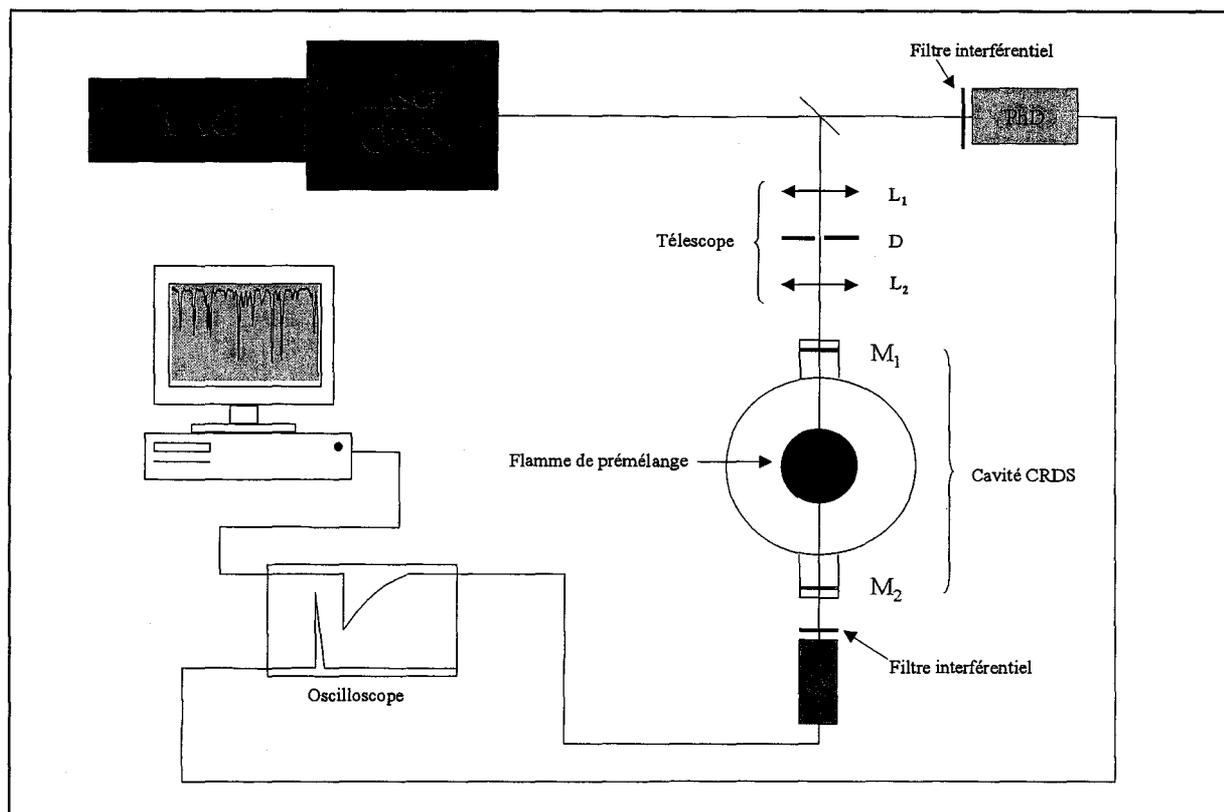


Figure 8: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures par CRDS

Selon la longueur d'onde du laser, le diamètre du faisceau traversant la flamme est estimé en moyenne à 300 μm et est quasi constant sur toute la longueur de la flamme.

Un photomultiplicateur (PM), placé directement derrière le miroir M_2 , recueille les photons transmis par la cavité. Des filtres interférentiels (de type Schott ou Corion) centrés sur les longueurs d'onde des espèces sondées sont placés devant le photomultiplicateur afin de limiter le fond continu de l'ensemble des lumières parasites pouvant interférer avec celle issue de la cavité. Le signal temporel CRDS est recueilli, numérisé et moyenné par l'oscilloscope.

L'ensemble du signal est alors envoyé vers le micro-ordinateur permettant le traitement des données et la détermination du temps de vie de l'impulsion dans la cavité.

La mesure du temps de vie de l'impulsion est réalisée par une méthode de régression non linéaire à l'aide d'un programme écrit en QuickBasic, développé au laboratoire lors de la thèse de X. Mercier (Mercier [2000]). La décroissance de l'intensité du signal en fonction du temps, reçu par le micro-ordinateur, peut être « fittée » par une fonction de type $f(t) = A \cdot \exp(-t/B) + C$. Avant l'acquisition d'un spectre d'absorption en temps réel, il est nécessaire d'entrer des valeurs de A, B et C qui ne soient pas trop éloignées des valeurs expérimentales initiales (A correspond à l'intensité au pic du signal, B au temps de vie de l'impulsion et C à la valeur de l'offset). On entre alors la valeur initiale de la longueur d'onde du laser et on déclenche l'acquisition du spectre. La détermination du temps de vie est automatisée et ne nécessite que quelques centaines de millisecondes. Le signal CRDS est généralement moyenné (moyenne « glissante ») sur 15 à 31 tirs lasers par l'oscilloscope, l'intervalle de temps entre les acquisitions et la vitesse de balayage en longueur d'onde du laser est adapté à ce moyennage qui nécessite environ 3 secondes.

Le logiciel, après l'acquisition, stocke dans un fichier la valeur du temps de vie de l'impulsion assortie de la longueur d'onde correspondante. Ces fichiers sont directement transférables sous *Excel* pour y être traités.

II-1-3-3- La Fluorescence Induite par Laser

La Fluorescence induite par Laser a été utilisée, d'une part, pour effectuer des mesures locales (au centre de la flamme) de concentration et de température et, d'autre part, pour effectuer des mesures d'imagerie permettant d'étudier la répartition radiale (le long du diamètre du brûleur) des espèces afin de tester le degré d'homogénéité de la flamme (hypothèse de flamme monodimensionnelle).

II-1-3-3-1- Mesures locales

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures locales par FIL est représenté sur la figure 9.

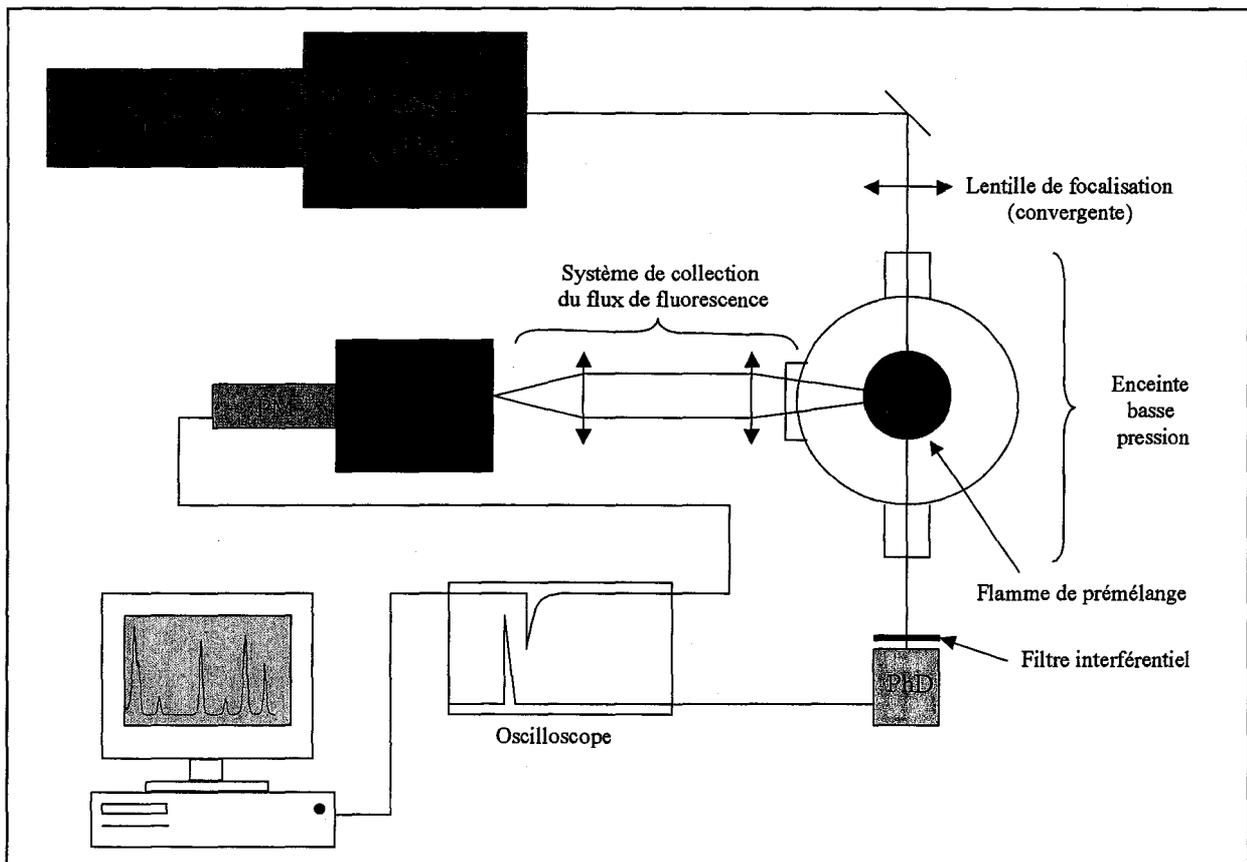


Figure 9 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures locales par FIL

Le faisceau laser est focalisé au centre du brûleur à l'aide d'une lentille de focalisation ($f = 500$ mm). Le signal de fluorescence est collecté à 90° par rapport à l'axe laser et est focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre. Le spectromètre est disposé de manière à ce que l'image de la fente d'entrée soit parallèle à l'axe laser.

La résolution spatiale est contrôlée par le diamètre du faisceau laser focalisé, soit environ $150 \mu\text{m}$. Le photomultiplicateur placé derrière le spectromètre détecte et amplifie le signal, qui est ensuite transféré à l'oscilloscope. Une photodiode, placée derrière le brûleur, permet de contrôler l'énergie du faisceau laser. L'énergie laser est fortement atténuée pour se placer en régime de fluorescence linéaire. Elle est typiquement de l'ordre de quelques μJ à quelques dizaines de μJ selon les espèces étudiées.

Le logiciel utilisé pour le traitement du signal est le même que dans le cas de l'Absorption Laser. Il restitue les valeurs maximales des signaux issus du photomultiplicateur (signal de fluorescence) et de la photodiode (signal de référence). Le signal de fluorescence est ensuite normalisé par le signal de référence.

Ce logiciel permet également l'acquisition de la décroissance temporelle du signal de fluorescence, permettant la détermination expérimentale de la valeur du taux de quenching (Annexe II).

II-1-3-3-2- Imagerie

L'imagerie de fluorescence permet d'obtenir la répartition radiale (le long du diamètre du brûleur) des espèces. La première méthode consiste à envoyer le faisceau laser parallèlement au brûleur et pour différentes hauteurs dans la flamme. On recueille alors la fluorescence émise par l'espèce excitée sur toute la longueur de la flamme au moyen d'un détecteur approprié (caméra CCD). Lorsque cette caméra est placée sur le plan focal image d'un spectromètre, on obtient une image 1D spectrale; c'est-à-dire qu'une dimension correspond à un axe spatial et l'autre à un axe spectral. L'autre méthode consiste à imager le signal de fluorescence issu d'une nappe laser (de quelques centimètres de hauteur) traversant la flamme et perpendiculaire à la surface du brûleur. On obtient une image bidimensionnelle

(Imagerie 2D). Nous détaillons ici les dispositifs utilisés pour réaliser ces deux techniques d'imagerie. Elles sont appliquées pour la première fois au Laboratoire pour l'étude des flammes « plates » de prémélange.

II-1-3-3-2-1- Imagerie 1D spectrale

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les images de fluorescence 1D spectrale est représenté sur la figure 10.

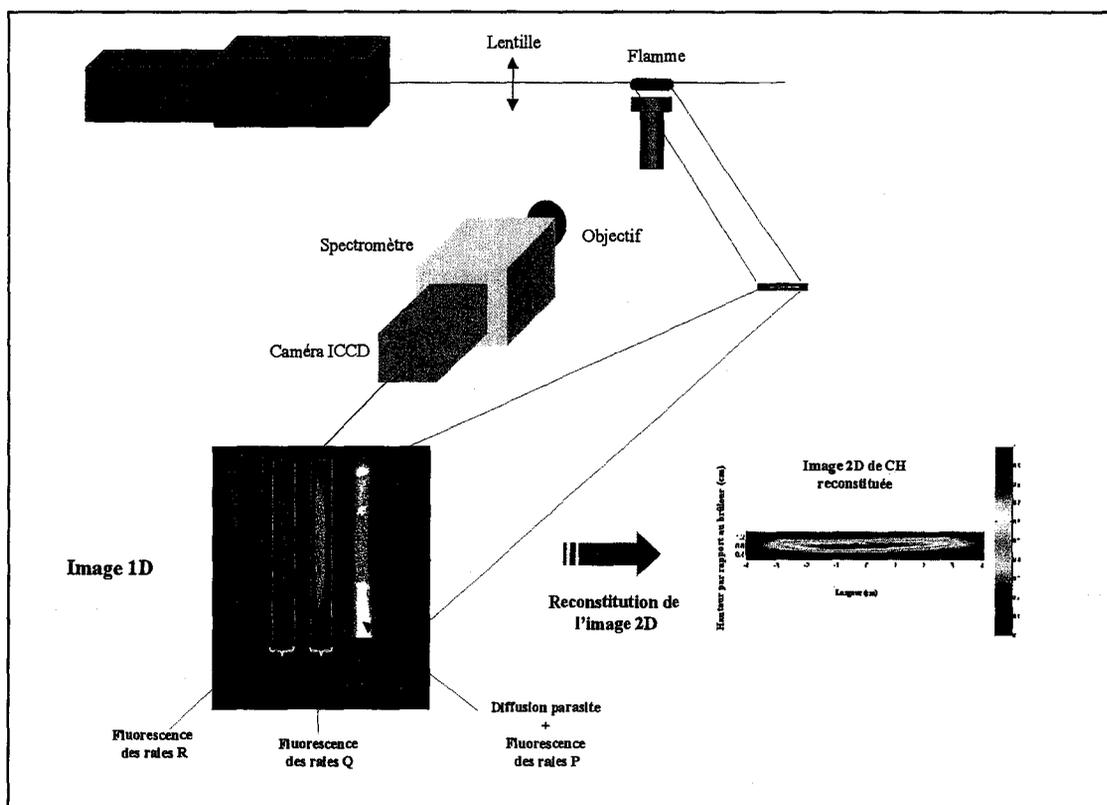


Figure 10 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'imagerie 1D-spectrale (exemple du radical CH, bande $C^2 \Sigma^+ - X^2 \Pi (0,0)$)

Le faisceau laser est focalisé au centre de la flamme à l'aide d'une lentille convergente de longue focale. Le dispositif de détection de la fluorescence comprend le spectromètre, surmonté de l'objectif, et la caméra. Le spectromètre permet de résoudre en longueur d'onde le signal reçu par la caméra. L'objectif (type CERC0 de focale 94 mm, ouvert à $f/4,1$) est utilisé de manière à collecter la fluorescence en provenance de la totalité de la flamme

(diamètre = 6,8 cm) et de ses bords. Le réglage réalisé a permis de visualiser une zone de flamme de 8,22 cm dont l'image à travers le spectromètre est formée sur les 576 pixels de la caméra CCD (soit 12,672 mm). On obtient ainsi un grandissement de $8,22/1,2672 = 6,49$.

La largeur de la fente d'entrée du spectromètre est de l'ordre de 800 μm et sa hauteur de 10 mm. L'énergie laser est de l'ordre de 15 mJ.

Pour chaque hauteur sélectionnée dans la flamme, on obtient une image (Figure 10) dont l'axe des ordonnées représente la dimension spatiale (diamètre de la flamme) et l'axe des abscisses représente la longueur d'onde. L'exploitation des signaux de fluorescence permet de reconstituer le profil radial pour chaque hauteur de la flamme, puis une cartographie bidimensionnelle.

Le dispositif 1D spectral a l'avantage d'utiliser une forte densité d'énergie (focalisation du faisceau laser) et assure une excellente séparation spectrale. Il a été utilisé pour réaliser les images du radical CH, présent en très faible quantité dans nos flammes. Nous reviendrons en détail sur l'exploitation des images de CH dans le chapitre IV.

II-1-3-3-2-2- Imagerie 2D

Pour des espèces plus abondantes comme OH, on préférera réaliser directement des images 2D à l'aide d'une nappe laser. Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les images 2D de OH est représenté sur la figure 11.

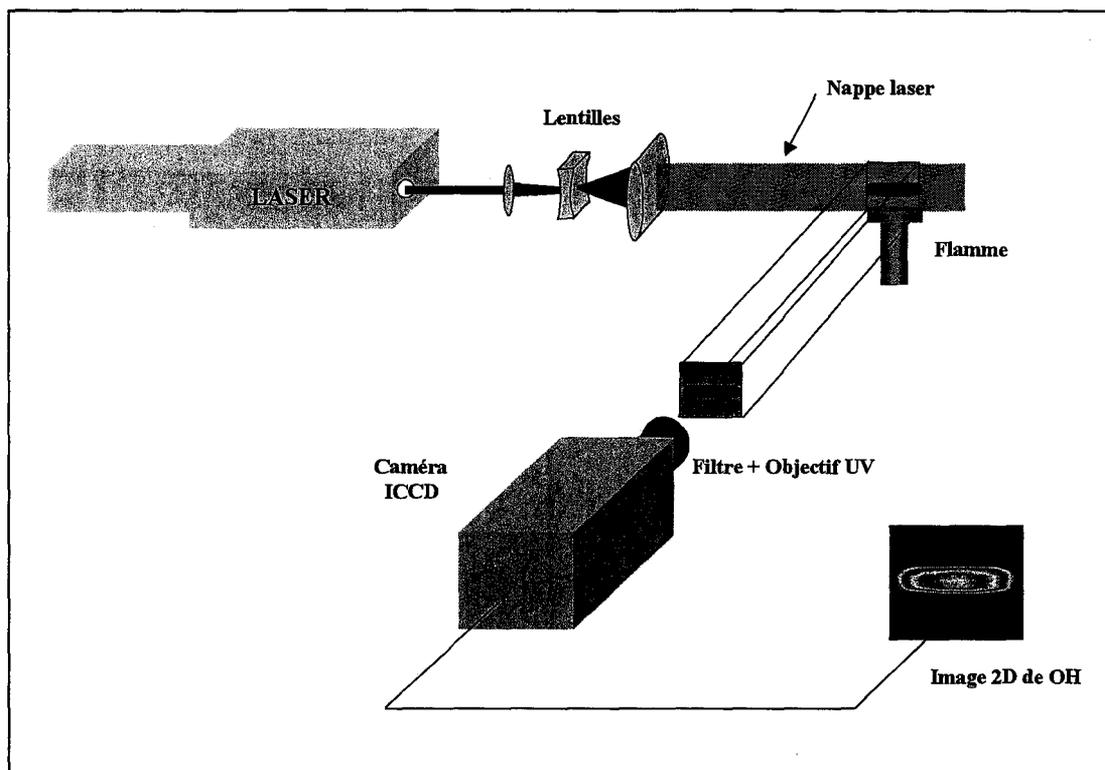


Figure 11 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'imagerie 2D
(exemple du radical OH, bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$)

On réalise une nappe laser à l'aide de différentes lentilles: une lentille sphérique de focale 1000 mm permettant d'obtenir une largeur de nappe de l'ordre de $300\ \mu\text{m}$ et deux lentilles cylindriques, une divergente de focale -25 mm et une convergente de focale 200 mm, permettant d'obtenir la hauteur de nappe souhaitée (couvrant la totalité de la hauteur de flamme, soit environ 20 mm).

La détection du signal de fluorescence se fait, dans ce cas, directement avec la caméra équipée de l'objectif. Le réglage de l'objectif permet d'obtenir une image de dimensions 9×2 cm, soit un grandissement de 7,1. Un filtre UG11, placé devant l'objectif, permet de sélectionner la gamme de longueurs d'onde souhaitée.

Le traitement des images nécessite la prise en compte de la répartition d'énergie laser dans la nappe. Celle-ci est mesurée à l'aide d'une cuve remplie d'acétone traversée par la nappe laser, on mesure alors le signal de fluorescence de l'acétone.

La technique d'imagerie 2D est caractérisée par une excellente définition spatiale. L'utilisation d'une nappe nécessite cependant une prise en compte rigoureuse de la répartition d'énergie. De plus, la densité d'énergie laser reste faible par rapport à l'imagerie 1D spectrale où le faisceau laser est focalisé, il est alors difficile de détecter les espèces présentes en très faible quantité. Le filtrage spectral reste également limité par la qualité et la sélectivité du filtre interposé devant l'objectif.

Pour les espèces minoritaires ou pour des applications nécessitant un très bon filtrage spectral, on utilisera plutôt la technique 1D spectrale, qui requiert cependant la reconstitution de l'image 2D à partir des images 1D. Cette méthode est moins précise que l'imagerie directe 2D.

II-2- METHODOLOGIE

II-2-1- Choix des flammes et contrôle

II-2-1-1- Caractéristiques des flammes

Les flammes étudiées lors de ce travail sont des flammes de prémélange d'hydrocarbure/oxygène/azote, laminaires, stabilisées à basse pression. La pression réduite permet d'obtenir une zone réactionnelle de quelques millimètres, bien éloignée du brûleur. La structure de la flamme peut ainsi être décrite spatialement grâce aux techniques laser utilisées dans ce travail.

Afin de mettre en évidence l'influence des hydrocarbures en C_2 et C_3 sur la formation des oxydes d'azote, nous avons choisi de travailler avec des flammes de méthane seul et des flammes de mélange méthane/éthane, méthane/propane et méthane/éthane/propane. Les proportions de méthane, d'éthane et de propane dans chaque mélange sont représentatives des quantités contenues dans le gaz naturel. Leur pourcentage respectif a été sélectionné de manière à obtenir une température adiabatique identique pour les différents mélanges à richesse fixée (cf. Chapitre III). Ces mélanges ont été réalisés par Air Liquide et

conditionnées en bouteille. La précision sur les teneurs des différents hydrocarbures est de ± 2 %.

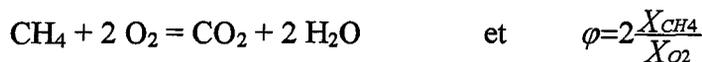
Les flammes sont diluées dans l'azote de manière à maintenir un rapport Azote/Oxygène proche de celui de l'air ambiant.

Pour chaque type d'hydrocarbure, l'influence de la richesse sur la formation des oxydes d'azote a également été étudiée: les trois richesses retenues sont 1,0 ; 0,7 et 1,25. La pression d'étude a été fixée à 33 torr. La richesse et la pression ont été choisies afin d'obtenir des flammes plates (tout au moins visuellement) et stables (pas de fluctuations).

La richesse du mélange est définie par le rapport entre la fraction molaire du combustible (RH) et celle du comburant (O_2) divisé par le même rapport à la stœchiométrie :

$$\phi = \frac{X_{RH}/X_{O_2}}{\left[X_{RH}/X_{O_2} \right]_{\text{Stœchiométrie}}}$$

Par exemple, dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2$, l'équation stœchiométrique s'écrit :



Si $\phi < 1$, la flamme est pauvre.

Si $\phi > 1$, la flamme est riche.

Les expressions des richesses des différentes flammes étudiées sont les suivantes :

Flamme de méthane (C_1) :

$$\phi = 2 \cdot \frac{X_{CH_4}}{X_{O_2}}$$

Flamme de méthane/éthane (C_1C_2) :

$$\phi = 2 \cdot \frac{X_{CH_4}}{X_{O_2}} + \frac{7}{2} \cdot \frac{X_{C_2H_6}}{X_{O_2}}$$

Flamme de méthane/propane (C_1C_3) :

$$\phi = 2 \cdot \frac{X_{CH_4}}{X_{O_2}} + 5 \cdot \frac{X_{C_3H_8}}{X_{O_2}}$$

Flamme de méthane/éthane/propane ($C_1C_2C_3$):
$$\phi = 2 \cdot \frac{X_{CH_4}}{X_{O_2}} + \frac{7}{2} \cdot \frac{X_{C_2H_6}}{X_{O_2}} + 5 \cdot \frac{X_{C_3H_8}}{X_{O_2}}$$

Au total, douze flammes ont été étudiées. Leurs caractéristiques (débits, fractions molaires des gaz, taux de dilution et pression) sont données dans les tableaux 1 à 4, par type d'hydrocarbure.

FLAMMES $CH_4/O_2/N_2$ (C1)									
Richesse	Q_{CH_4} (L/min)	X_{CH_4} (%)	Q_{O_2} (L/min)	X_{O_2} (%)	Q_{N_2} (L/min)	X_{N_2} (%)	$\frac{X_{N_2}}{X_{O_2}}$	Q_r (L/min)	Pression (torr)
1,0	0.491	9.5	0.983	19.0	3.696	71.5	3.76	5.170	33
0,7	0.354	7.4	1.012	21.3	3.390	71.3	3.35	4.756	33
1,25	0.600	12.4	0.960	19.8	3.290	67.8	3.42	4.850	33

Tableau 1 : Conditions de stabilisation des flammes de méthane

(Q_i : débit volumique de l'espèce i , X_i : fraction molaire de l'espèce i et Q_r : débit total)

FLAMMES $CH_4/C_2H_6/O_2/N_2$ (C1C2)									
(Mélange : 92% CH_4 , 8% C_2H_6)									
Richesse	Q_{C1C2} (L/min)	X_{C1C2} (%)	Q_{O_2} (L/min)	X_{O_2} (%)	Q_{N_2} (L/min)	X_{N_2} (%)	$\frac{X_{N_2}}{X_{O_2}}$	Q_r (L/min)	Pression (torr)
1,0	0.466	9.0	0.988	19.1	3.716	71.9	3.76	5.170	33
0,7	0.335	7.1	1.016	21.7	3.336	71.2	3.28	4.687	33
1,25	0.570	11.4	0.966	19.4	3.447	69.2	3.57	4.984	33

Tableau 2 : Conditions de stabilisation des flammes de méthane/éthane

(Q_i : débit volumique de l'espèce i , X_i : fraction molaire de l'espèce i et Q_r : débit total)

FLAMMES CH ₄ /C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ (C1C3)									
(Mélange : 93.6% CH ₄ , 6.4% C ₃ H ₈)									
Richesse	Q _{C1C3} (L/min)	X _{C1C3} (%)	Q _{O2} (L/min)	X _{O2} (%)	Q _{N2} (L/min)	X _{N2} (%)	$\frac{X_{N_2}}{X_{O_2}}$	Q _r (L/min)	Pression (torr)
1,0	0.452	8.7	0.991	19.2	3.727	72.1	3.76	5.170	33
0,7	0.325	7.0	1.018	21.8	3.314	71.2	3.27	4.657	33
1,25	0.553	10.8	0.970	19.0	3.585	70.2	3.69	5.108	33

Tableau 3 : Conditions de stabilisation des flammes de méthane/propane

(Q_i : débit volumique de l'espèce i, X_i : fraction molaire de l'espèce i et Q_r : débit total)

FLAMMES CH ₄ /C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ (C1C2C3)									
(Mélange : 89% CH ₄ , 9% C ₂ H ₆ , 2% C ₃ H ₈)									
Richesse	Q _{C1C2C3} (L/min)	X _{C1C2C3} (%)	Q _{O2} (L/min)	X _{O2} (%)	Q _{N2} (L/min)	X _{N2} (%)	$\frac{X_{N_2}}{X_{O_2}}$	Q _r (L/min)	Pression (torr)
1,0	0.452	8.7	0.991	19.2	3.727	72.1	3.76	5.170	33
0,7	0.325	7.0	1.018	22.0	3.290	71.0	3.23	4.633	33
1,25	0.552	11.0	0.970	19.3	3.498	69.7	3.61	5.021	33

Tableau 4 : Conditions de stabilisation des flammes de méthane/éthane/propane

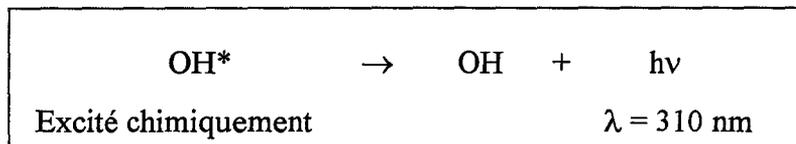
(Q_i : débit volumique de l'espèce i, X_i : fraction molaire de l'espèce i et Q_r : débit total)

*II-2-1-2- Contrôle des flammes**II-2-1-2-1- Contrôle de stabilité*

Selon les conditions imposées en richesse, débit et pression, la position de la zone réactionnelle de la flamme sera plus ou moins proche du brûleur. Par exemple, dans notre cas, la zone réactionnelle de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique se situe vers 9 mm par rapport au brûleur, tandis que celle de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ pauvre vers 13,5 mm.

La position des flammes par rapport au brûleur peut être contrôlée par un indicateur très fiable: l'émission propre de la flamme qui lui confère sa couleur. Dans les flammes hydrocarbure/air, la lumière provient principalement de la chimiluminescence de OH (A-X) de 280 à 320 nm, de CH (A-X) à 430 nm, de CH (B-X) à 390 nm et des bandes de Swan de C_2 (Smith [2002]).

Autour de 310 nm, l'émission propre correspond aux radicaux excités OH^* (état électronique $\text{A}^2\Delta$), formés chimiquement par la réaction $\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} (\text{A}) + \text{CO}$ et qui retournent vers l'état électronique fondamental en émettant des photons:



On peut alors déterminer le profil d'émission propre de la flamme très simplement, en mesurant le signal émis à 310 nm par la flamme elle-même (sans interaction avec le laser), pour chaque hauteur par rapport au brûleur. Cette émission est recueillie sans aucune modification du dispositif utilisé pour les mesures par FIL. On obtient ainsi un profil dont le maximum servira de « marqueur » de la position de la flamme.

Afin de confirmer la corrélation entre la position du profil d'émission propre et la position de la zone réactionnelle de la flamme par rapport au brûleur, nous avons étudié l'influence du débit d'azote sur la position des profils d'émission propre ($\text{OH A}^2\Delta$) et des profils de OH (état électronique fondamental $\text{X}^2\Pi$) déterminés par Fluorescence Induite par Laser.

Une diminution du débit d'azote va entraîner une diminution du débit total en gaz et la flamme va se rapprocher du brûleur, et inversement lorsque l'on augmente le débit d'azote. La figure 12 montre le déplacement du profil d'émission propre OH* et du profil de OH engendré lorsque l'on augmente le débit d'azote [b) $Q_{N_2} = 3,70 + 1,5\% \text{ L/min}$] et lorsqu'on le diminue [c) $Q_{N_2} = 3,70 - 1,5\% \text{ L/min}$]. L'incrément de 1,5% correspond à l'incertitude sur le débit délivré par les régulateurs de débit massique Tylan FC260 (incertitude du constructeur).

On constate que le déplacement du profil de OH est très bien corrélé au déplacement du profil d'émission propre OH* : l'augmentation du débit d'azote décale les profils de OH et de OH* de 1,5 mm vers les gaz brûlés et une diminution du débit d'azote décale les deux profils de 1 mm vers le brûleur. La position de la zone réactionnelle de la flamme par rapport au brûleur suit donc la même évolution que le profil d'émission propre. On notera que le déplacement de la zone réactionnelle est très sensible à la stabilité du débit d'azote.

Chaque profil de concentration d'espèces ou de température est systématiquement assorti du profil d'émission propre correspondant, afin de contrôler la position de la flamme par rapport au brûleur.

Malgré toutes les précautions prises lors de l'étude de stabilité des flammes (débits, pression, ...), nous avons constaté, au cours des trois ans de thèse, des variations de la position des flammes par rapport au brûleur. Les facteurs mis en cause peuvent être :

- La régulation en pression de l'enceinte,
- La régulation en température du brûleur (circulation d'eau de refroidissement),
- La stabilité des débits délivrés par les régulateurs de débit massique,
- Les conditions de flammes imposées : taux de dilution élevé, flammes stabilisées loin du brûleur, richesses.

Bien que l'ensemble de ces facteurs ait été systématiquement contrôlé au cours de la thèse, nous avons observé, pour certaines flammes, une variation de la position du front de flamme par rapport au brûleur entre les différents profils d'espèces et de température réalisés à des périodes différentes.

Compte tenu de la très bonne corrélation existant entre la position de la flamme et la position du profil d'émission propre, nous avons opéré certaines translations de quelques centaines de μm de manière à rendre cohérentes les mesures réalisées sur une même flamme au cours des trois ans de thèse.

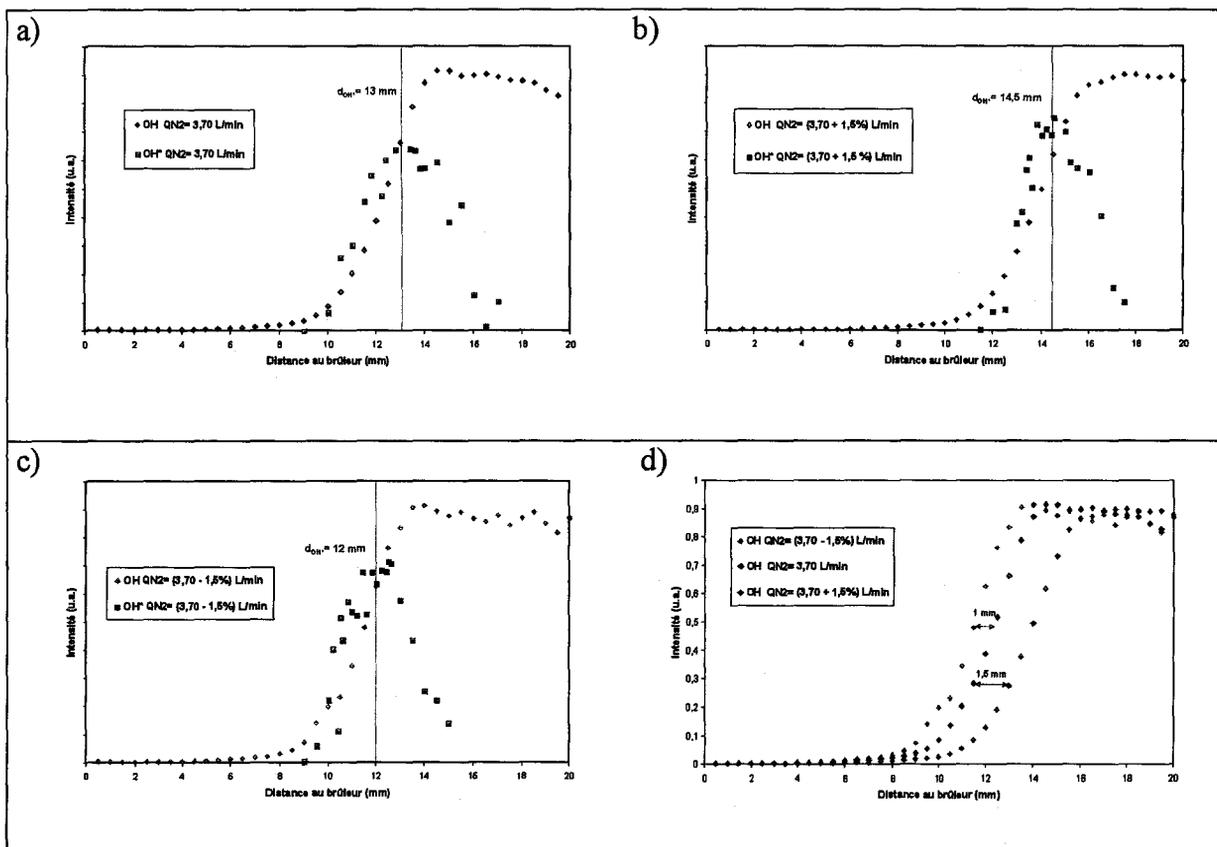


Figure 12 : Effet d'une variation du débit d'azote sur la position des profils d'émission propre OH^* et des profils de OH (cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ pauvre)

- a) Profils de OH^* et de OH pour un débit d'azote $Q_{\text{N}_2} = 3,70 \text{ L/min}$
- b) Profils de OH^* et de OH pour un débit d'azote $Q_{\text{N}_2} = (3,70 + 1,5\%) \text{ L/min}$
- c) Profils de OH^* et de OH pour un débit d'azote $Q_{\text{N}_2} = (3,70 - 1,5\%) \text{ L/min}$
- d) Profils de OH en fonction du débit de N_2

II-2-1-2-2- Degré d'homogénéité des flammes

Nous avons présenté dans le premier chapitre de ce manuscrit les techniques d'absorption utilisées pour calibrer en absolu les profils de concentration d'espèces dans les flammes, à savoir la technique CRDS et la technique d'Absorption Laser. Ce sont des techniques de mesure intégrée sur tout le diamètre de la flamme, ce qui nécessite de travailler en milieu homogène, c'est-à-dire que la répartition des espèces le long de l'axe laser doit être homogène. De plus, le code de calcul (PREMIX) permettant de simuler les résultats expérimentaux utilise l'hypothèse d'une flamme parfaitement monodimensionnelle.

De récents travaux (Thoman [2000] et Luque [2001]) montrent, à partir d'images de fluorescence, que cette hypothèse n'est pas exacte. Dans ce travail, nous avons également entrepris de tester l'homogénéité de nos flammes à partir de techniques d'imagerie. Rappelons que le choix des conditions de flammes a été effectué afin d'obtenir des flammes « plates » et stables visuellement.

Les premiers tests ont été réalisés à partir de l'émission propre des flammes. La figure 13 représente une image 2D d'émission propre OH* de la flamme CH₄/O₂/N₂ stœchiométrique. Cette image montre que la zone lumineuse de la flamme est axisymétrique et parfaitement parallèle au plan du brûleur. Cependant, on constate une répartition non homogène du signal d'émission propre le long du diamètre de la flamme.

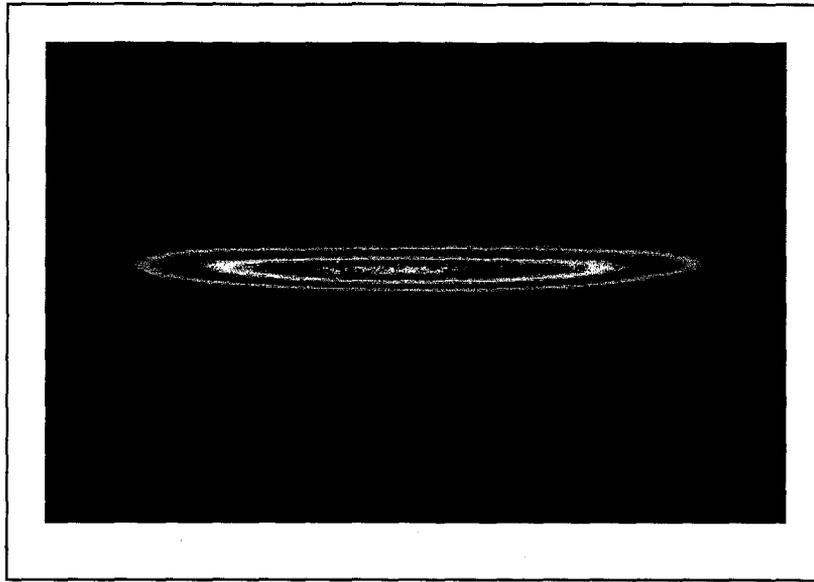


Figure 13 : Image 2D de l'émission propre de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ stœchiométrique

Pour tester la répartition spatiale des espèces dans les gaz brûlés de la flamme, nous avons réalisé une image de Fluorescence Induite par Laser 2D de OH dans la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ (Figure 14). On obtient à nouveau une image axisymétrique et une répartition non homogène de l'espèce le long du diamètre du brûleur. De plus, on remarque une légère expansion radiale du signal de OH en dehors des limites du brûleur. Nous avons observé que cette expansion devient plus importante lorsque l'on s'éloigne de la stœchiométrie.

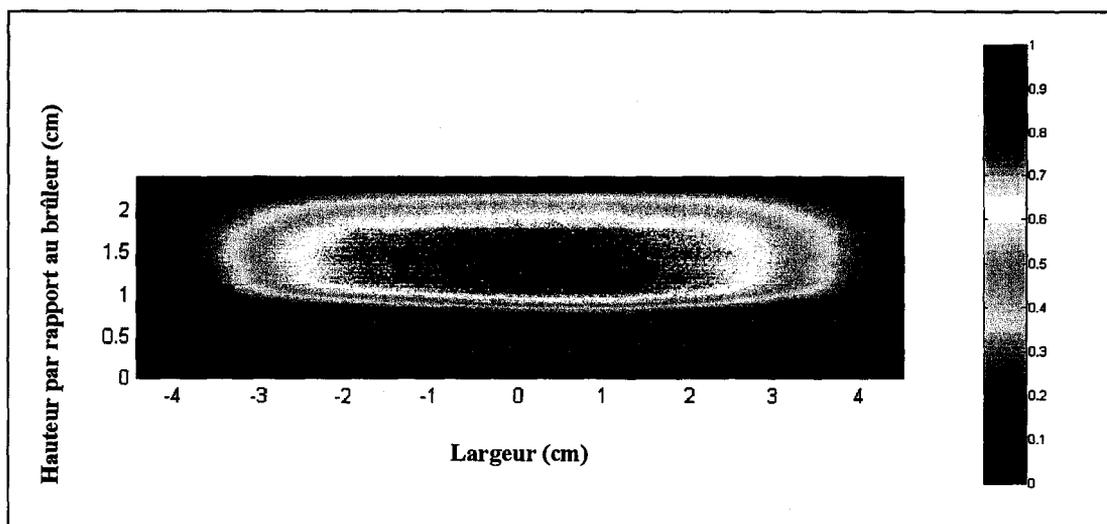


Figure 14 : Image 2D de fluorescence de OH $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ obtenue dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ stœchiométrique

Quant à la répartition du radical CH dans la zone réactionnelle de la flamme, celle-ci est représentée sur la figure 15 et a été obtenue par accumulation d'images 1D spectrales selon la bande $C^2\Sigma^+-X^2\Pi(0,0)$. La zone réactionnelle n'est pas parfaitement axisymétrique et présente un défaut de planéité par rapport au brûleur. On obtient une forme légèrement incurvée (« en assiette ») et la répartition de l'espèce CH le long du diamètre du brûleur n'est pas homogène. Cette répartition n'est pas un artéfact de la technique d'imagerie 1D. Elle a été confirmée par de multiples tests, y compris par imagerie directe 2D (non présentée ici car trop bruitée).

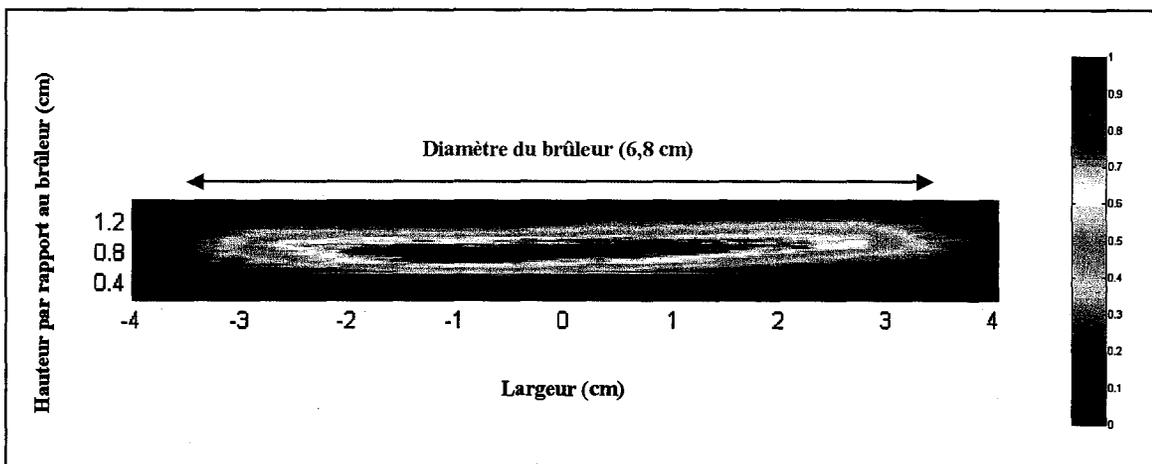


Figure 15 : Image 2D reconstituée de fluorescence de $CH C^2\Sigma^+-X^2\Pi(0,0)$ dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ stœchiométrique

La répartition spatiale des espèces est différente selon que l'on l'analyse par FIL ou par émission propre. Ceci peut être dû au fait que l'image obtenue par émission propre résulte d'une intégration spatiale sur plusieurs millimètres (profondeur de champ du système de collection) alors que la FIL analyse finement la répartition dans un plan laser de 300 μm d'épaisseur, située perpendiculairement au brûleur.

Thoman et coll. (Thoman [2000]) présente les courbes de concentration de CH, obtenues à partir d'une image de fluorescence 2D, d'une flamme $CH_4/O_2/Ar$ riche stabilisée sur un brûleur de type McKenna à 31 Torr. Ils utilisent la transition $A^2\Delta-X^2\Pi(0,0)$. Cette image, présentée sur la figure 16, montre également un défaut de planéité de la flamme par rapport au brûleur, ainsi qu'une expansion radiale en dehors des limites du brûleur. Ces

résultats sont très similaires aux nôtres.

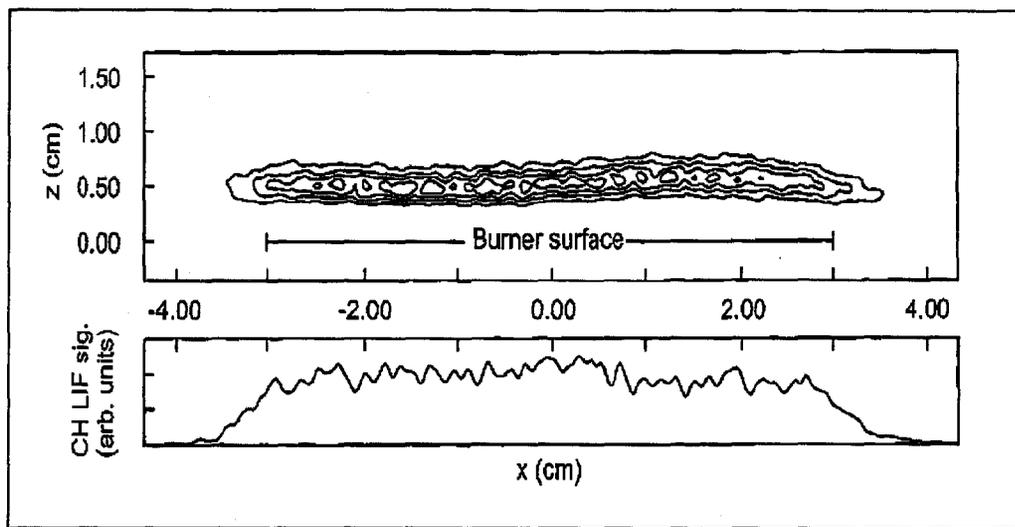


Figure 16 : Courbes de concentration issues d'une image 2D de fluorescence de $CH A^2 \Delta-X^2 \Pi(0,0)$ dans une flamme $CH_4/O_2/Ar$ (Richesse= 1.2, $P= 31$ Torr)

D'après Thoman [2000]

Luque et coll. (Luque [2001]) ont, quant à eux, mesuré une image de fluorescence 2D reconstituée, à partir d'images 1D-spectrales, de $CH (B^2 \Sigma-X^2 \Pi(0,0))$ dans une flamme $CH_4/NO/O_2/N_2$ stabilisée sur un brûleur de type McKenna à 25 Torr. Cette image, présentée figure 17, montre une forme « en assiette » très prononcée de la flamme.

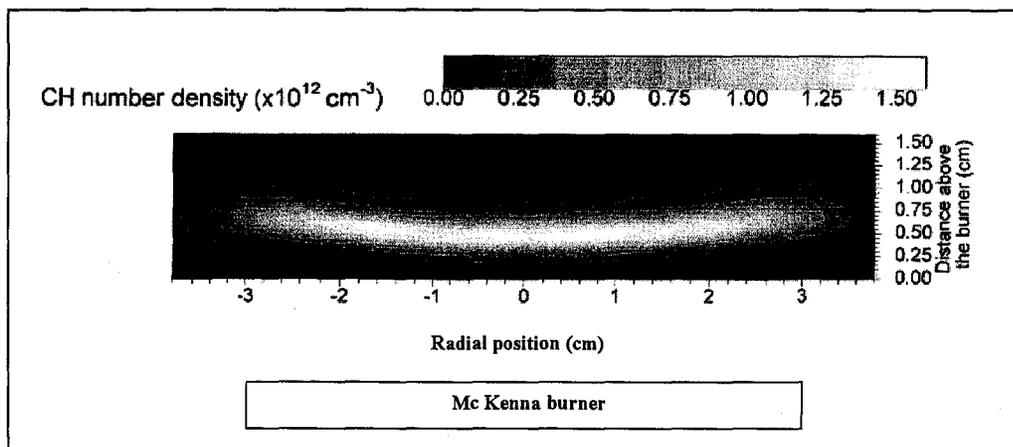


Figure 17 : Image de fluorescence 2D reconstituée de $CH (B^2 \Sigma-X^2 \Pi(0,0))$ dans une flamme $CH_4/NO/O_2/N_2$

(Richesse= 1.07, $P= 25$ Torr)

D'après Luque [2001]

Ces mesures d'imagerie FIL montrent bien que la répartition des espèces n'est pas homogène le long du diamètre du brûleur et présente des défauts de planéité non apparents à l'œil.

L'apport des expériences d'imagerie est très important car il remet en cause l'hypothèse de flamme monodimensionnelle. D'un point de vue expérimental, ceci nous a conduit à corriger les mesures spatialement intégrées (Absorption et CRDS) afin de prendre en compte ces inhomogénéités et d'obtenir la concentration réelle de l'espèce au centre du brûleur. Ceci sera développé dans le chapitre IV de ce manuscrit. Par contre, en ce qui concerne la modélisation, l'hypothèse de flamme monodimensionnelle a été conservée, faute de code de calcul 3D disponible au Laboratoire.

II-2-2- Méthode d'obtention des profils de concentration absolue d'espèces

La procédure d'obtention des profils de concentration absolue d'une espèce (CH ou NO) dans une flamme passe par plusieurs étapes.

La première étape consiste à mesurer le profil de concentration relative de l'espèce considérée par FIL (mesure locale) dans chaque flamme. Pour cela le laser est fixé à la longueur d'onde de la raie d'excitation choisie. Celle-ci doit être, si possible, isolée et intense, le facteur de Boltzmann correspondant ne doit pas varier de façon importante sur la gamme de température considérée (300-2000K). Le signal de fluorescence (flux de photons de fluorescence) est alors mesuré pour chaque hauteur dans la flamme en s'assurant de l'obtention d'un régime linéaire en énergie. La prise en compte du quenching sera analysée au cas par cas dans le chapitre IV pour le radical CH et le chapitre V pour la molécule NO.

Le profil du signal de fluorescence, corrigé des variations d'énergie du laser, est alors converti en profil de densité de population N_1^0 , ou population rotationnelle N_J . Pour chaque hauteur dans la flamme (mesures tous les 250 μm), le signal de fluorescence est moyenné en général sur 200 tirs laser. La mesure du profil de concentration relative dans chaque flamme est répétée deux fois puis on effectue une moyenne. Le contrôle de la stabilité de la longueur

d'onde émise par le laser est assuré par la comparaison des signaux de fluorescence dans les gaz brûlés de la flamme au cours du temps.

La seconde étape consiste à calibrer en absolu le profil de concentration relative discuté précédemment. Pour cela, on utilisera les techniques d'absorption : CRDS (pour CH et NO) et Absorption Laser (pour OH). Ce calibrage est réalisé au maximum de concentration de l'espèce considérée : dans les gaz brûlés pour OH et NO et dans le front de flamme pour CH.

Deux méthodes peuvent être envisagées :

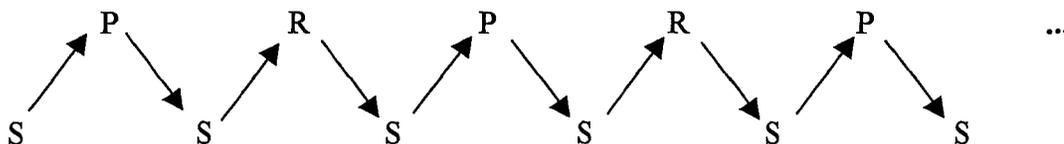
- Le calibrage est effectué dans chacune des douze flammes, pour chaque espèce.
- Le calibrage est effectué, pour chaque espèce, dans une seule flamme, dite « flamme de référence » et les onze flammes restantes sont reliées à cette flamme de référence en mesurant les rapports des signaux de fluorescence $\frac{SF_{Flamme}}{SF_{Référence}}$.

Nous avons choisi cette dernière méthode car la détermination expérimentale des rapports $\frac{SF_{Flamme}}{SF_{Référence}}$ engendre une incertitude moins importante que le calibrage individuel de chaque flamme par CRDS ou Absorption Laser. Par ailleurs, cela aurait nécessité la mise en œuvre de l'imagerie de fluorescence dans les douze flammes pour correction ultérieure des effets d'inhomogénéité.

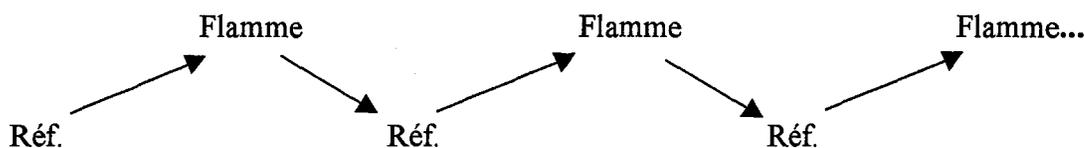
La flamme de référence qui a été choisie est la flamme la plus simple de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique (flamme la plus proche du brûleur, plate visuellement). On mesure alors la concentration maximale absolue de l'espèce considérée dans cette flamme. Pour cela, on effectue un balayage du laser autour de la raie considérée (la même que pour les mesures FIL) et on détermine l'absorptivité intégrée (cf. Annexe I) qui est directement reliée à la population rotationnelle absolue N_j . Cette mesure étant intégrée sur tout le diamètre de la flamme, elle est finalement corrigée des inhomogénéités de la répartition radiale de l'espèce.

Le lien entre toutes les flammes et la flamme de référence est ensuite réalisé en mesurant les rapports des signaux de fluorescence $\frac{SF_{Flamme}}{SF_{Référence}}$.

Pour un même type d'hydrocarbure (méthane, méthane/éthane, méthane/propane et méthane/éthane/propane), on relie tout d'abord les richesses entre elles, en mesurant, tour à tour le signal dans la flamme stœchiométrique (S), pauvre (P) et riche (R):



Puis toutes flammes stœchiométriques sont reliées à la flamme de référence (Réf.) de méthane stœchiométrique :



Chaque signal, mesuré au maximum de concentration de l'espèce considérée, est moyenné sur 500 tirs laser. Le rapport $\frac{SF_{Flamme}}{SF_{Référence}}$ est mesuré une dizaine de fois pour une espèce et pour chaque flamme puis on effectue une moyenne. Les rapports des signaux de fluorescence sont ensuite corrigés des variations éventuelles du taux de quenching et de la température entre les flammes.

Finalement, à partir de la population rotationnelle absolue de l'espèce considérée dans la flamme de référence et des rapports des signaux de fluorescence entre chaque flamme et cette flamme de référence, l'ensemble des profils de population rotationnelle peuvent être calibrés en absolu.

Les profils de concentration totale sont obtenus à l'aide du calcul du facteur de Boltzmann et des profils de température des flammes, ils sont ensuite transformés en profils de fraction molaire, dimension souvent utilisée en modélisation, en prenant en compte la température.

CHAPITRE III : MESURE DE TEMPERATURE

<u>III-1- PRINCIPE DE LA MESURE DE TEMPERATURE PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER</u>	61
<u>III-2- PROCEDURE DE DETERMINATION DE LA TEMPERATURE</u>	66
<u>III-2-1- Choix de l'espèce</u>	66
<u>III-2-2- Sélection des transitions et exploitation du spectre</u>	68
<u>III-2-3- Influence des variations du rendement quantique de fluorescence sur la mesure de température</u>	71
<u>III-2-4- Mesure de température près du brûleur</u>	76
<u>III-2-5- Mesure de température à partir d'un spectre simulé</u>	76
<u>III-3- INCERTITUDES</u>	78
<u>III-4- RESULTATS</u>	81
<u>III-5- CONCLUSION</u>	88

CHAPITRE III : MESURE DE TEMPERATURE

La mesure des profils de température des différentes flammes étudiées représente une information indispensable à la compréhension des mécanismes de structure de flammes. L'influence de la température est d'autant plus importante que son effet sur les processus chimiques est souvent non linéaire. Lors de la comparaison résultats expérimentaux/modélisation, le profil de température joue également un rôle prépondérant puisqu'il constitue une des variables d'entrée les plus importantes du modèle. La connaissance du profil de température permet de s'affranchir de la résolution de l'équation de conservation de l'énergie lors des calculs par modélisation. La précision sur la mesure expérimentale de la température doit donc être optimale afin de se placer dans les meilleures conditions de calcul.

La température est également un paramètre qui intervient au niveau du calibrage en absolu des profils de concentration des espèces chimiques étudiées. Les techniques FIL, d'Absorption Laser et CRDS nécessitent une mesure précise de la température du milieu afin de relier la population rotationnelle mesurée $N_{J''}$ à la population totale de l'espèce par l'intermédiaire du facteur de Boltzmann. Enfin, la température permet de relier la population d'une espèce à sa fraction molaire, grandeur généralement utilisée pour décrire une flamme.

Plusieurs méthodes expérimentales sont utilisées pour mesurer la température en milieu réactif. La méthode la plus courante est une technique intrusive basée sur l'utilisation d'un thermocouple (généralement du type Pt/Pt-Rh). Les effets catalytiques peuvent être réduits après traitement de la jonction. D'autre part, les mesures doivent être corrigées des pertes par radiation, par conduction et convection, corrections pouvant atteindre 25% de la température totale. Enfin, la résolution spatiale qui dépend de la taille de la jonction, peut considérablement nuire à la mesure et surtout à la résolution du gradient de température correspondant à la zone réactionnelle de la flamme.

Les techniques de diagnostic optique, méthode de mesure non intrusive et bénéficiant d'une excellente résolution spatiale, permettent des mesures précises de la température dans le milieu réactif. Les méthodes les plus couramment utilisées sont la Fluorescence Induite par Laser (Rensberger [1989], Tamura [1998]), la spectroscopie de diffusion Raman et Rayleigh (Nguyen [1996], Zhao [1993]) et la technique DRASC (Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente) (Lawitzki [1990], Bergmann [1995]).

La méthode que nous avons retenue pour mesurer la température des flammes est la Fluorescence Induite par Laser. Elle est basée sur la loi d'équilibre de Boltzmann et consiste à exciter plusieurs niveaux rovibroniques d'une espèce, et à mesurer la population relative de chacun de ces niveaux. La présence d'un équilibre thermodynamique permet de relier directement ce rapport de populations à la température du milieu (Rensberger [1989]). Cette méthode nécessite de travailler de préférence en milieu stationnaire, elle est donc parfaitement adaptée à l'étude de flammes laminaires de prémélange, stabilisées à basse pression.

III-1- PRINCIPE DE LA MESURE DE TEMPERATURE PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

La température du milieu est obtenue à partir de la loi de Boltzmann basée sur l'équilibre thermodynamique local du milieu:

$$N_{J''} = \frac{N_{totale}}{Z_{totale}} \cdot g_{J''} \cdot \exp\left(-\frac{E_{J''}}{k \cdot T}\right) \quad (1)$$

Avec $N_{J''}$	= population du niveau inférieur pompé par le laser.
N_{totale}	= population totale de l'espèce.
Z_{totale}	= fonction de partition totale.
$g_{J''}$	= dégénérescence du niveau rotationnel (= $2J''+1$)
$E_{J''}$	= énergie du niveau pompé.
k	= constante de Boltzmann.
T	= température du milieu.

Ainsi, en excitant au moins deux transitions rovibroniques d'une même espèce (par exemple : OH ou NO), et en collectant le signal de fluorescence correspondant (et donc en mesurant $N_{J''}$), on peut déterminer la température T du milieu.

Typiquement, l'excitation d'une transition conduit à trois raies de fluorescence ($\Delta J'' = J' - J'' = 0, \pm 1$, J' étant le niveau rotationnel de l'état excité et J'' le niveau rotationnel de l'état fondamental). La bande passante de la détection doit donc être adaptée quel que soit le niveau rotationnel excité. En collectant le signal de fluorescence sur tout le spectre (collection en large bande), on prend en compte les redistributions rotationnelles. Dans le régime linéaire en énergie, le flux de photons recueillis « en large bande » s'exprime sous la forme:

$$\varphi = \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4\pi} \cdot N_0 \cdot B_{J''J'} \cdot U_\nu \cdot \frac{\sum A_{J''J'}}{\sum A_{J''J'} + Q_{J''J'}} \cdot (1 - \exp(-t/\tau_{eff})) \quad (2)$$

où $\sum A_{J''J'}$ prend en compte l'émission des trois raies de fluorescence.

Le signal de fluorescence est collecté et normalisé par l'intensité laser en temps réel afin de prendre en compte les variations éventuelles de cette dernière.

L'excitation des transitions rovibroniques de l'espèce est effectuée par l'acquisition d'un spectre d'excitation en régime de fluorescence linéaire en énergie. Cette procédure consiste à réaliser un balayage en longueur d'onde du laser sur la région spectrale contenant les transitions sélectionnées (Figure 1).

Le spectre ainsi obtenu est ensuite stocké dans un fichier, puis analysé afin de relever les intensités correspondant à chacune des transitions excitées. A partir de l'expression du flux de fluorescence large bande (2) et de la relation de Boltzmann (1), on peut relier la température T du milieu au signal de fluorescence mesuré pour chacune des transitions rovibroniques:

$$\ln \left(\frac{\varphi}{U_\nu \cdot B_{J''J'} \cdot g_{J''}} \cdot \frac{(\sum A_{J''J'} + Q_{J''J'})}{\sum A_{J''J'}} \cdot \frac{1}{(1 - \exp(-t/\tau_{eff}))} \right) = K - \frac{E_{J''}}{k \cdot T} \quad (3)$$

où K est une constante.

Cette expression est alors simplifiée selon que l'on se trouve en régime linéaire en temps ($\tau_{\text{eff}} > \Delta t$, cas du radical OH dans nos flammes) ou en régime stationnaire ($\tau_{\text{eff}} < \Delta t$) (cf. Chapitre I).

Si l'on trace, pour chacune des transitions excitées, le logarithme népérien du signal de fluorescence (ϕ) corrigé en fonction de l'énergie E_J du niveau rovibronique pompé, on obtient une droite dite droite de Boltzmann (Figure 2) dont la pente ($-1/kT$) permet de déterminer la température rotationnelle T et donc la température du milieu.

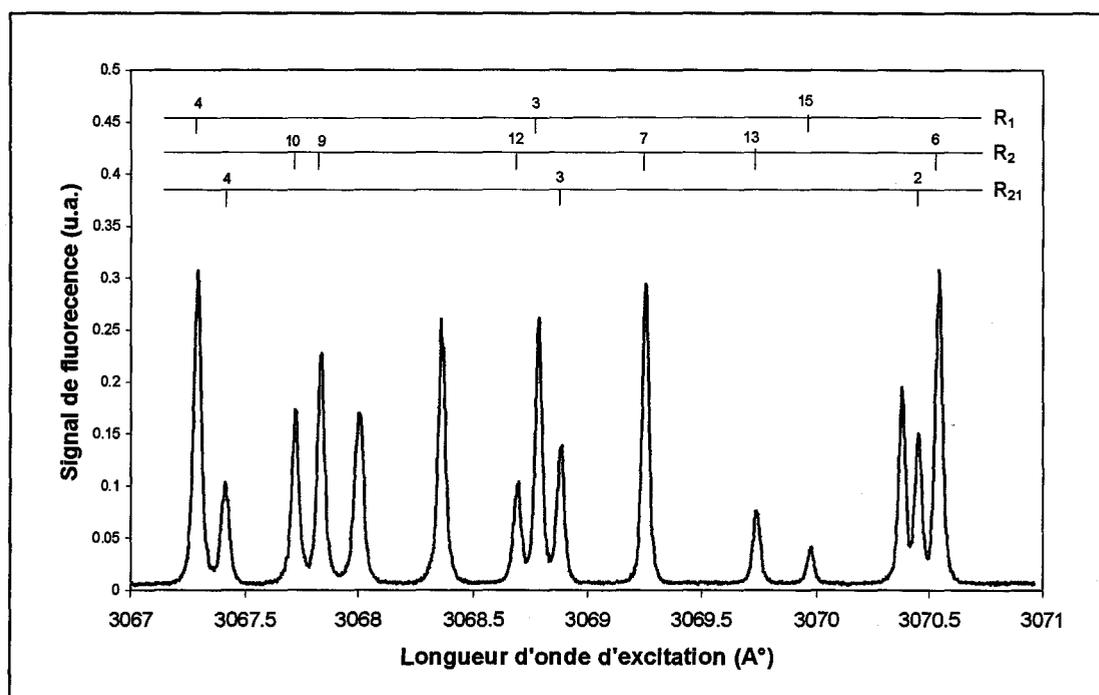


Figure 1: Exemple de spectre d'excitation de $\text{OH } A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$, obtenu dans les gaz brûlés de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique

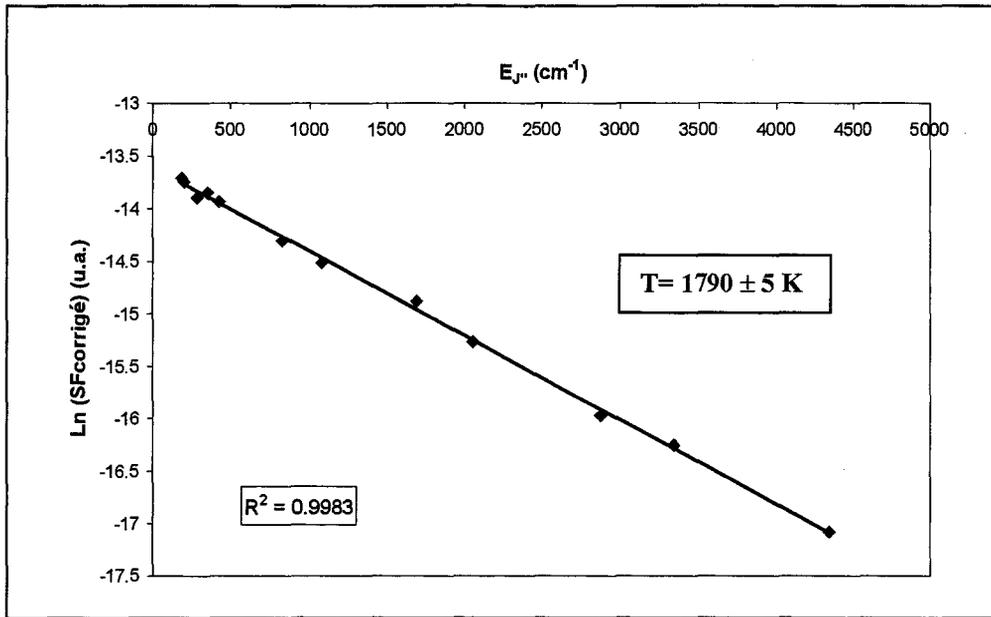


Figure 2: Exemple de droite de Boltzmann obtenue dans les gaz brûlés de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique. L'erreur statistique est de $\pm 5 \text{ K}$.

Notons que la relation (3) n'est valable qu'au point de mesure; c'est-à-dire au centre de la flamme. En effet, lorsque le volume de mesure est situé au centre du brûleur, d'une part le faisceau laser parcourt un demi-diamètre de la flamme avant d'atteindre le point de mesure, et d'autre part la fluorescence traverse également la flamme avant d'être détectée (Figure 3). L'énergie incidente et la fluorescence subissent donc l'absorption du milieu (absorption laser et « Trapping »). Ceci se traduit par une sous-estimation du signal de fluorescence qui est d'autant plus importante lorsque le niveau rotationnel de départ J'' est fortement peuplé à la température de flamme. La pente de la droite de Boltzmann est alors atténuée et la température déduite est surestimée (Rensberger [1989]).

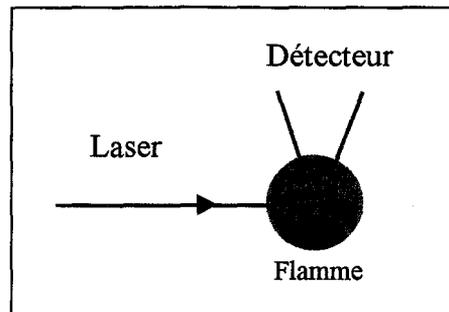


Figure 3 : Représentation schématique du chemin optique suivi par le faisceau laser (—) et la fluorescence (—)

Nous avons mis en œuvre une méthode de correction des processus de « Trapping » (absorption de la fluorescence) et d'absorption laser (absorption de l'énergie incidente) (Desgroux [1995]). Cette méthode suppose que les intensités du laser et des raies de fluorescence sont atténuées selon la loi de Beer-Lambert. Le facteur correctif est évalué pour chaque transition au moyen d'un programme itératif. Il dépend de la concentration de l'espèce considérée, ici OH, dont la concentration en valeur absolue a été mesurée par Absorption Laser dans la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ (raie $R_2(7)$ à 307 nm).

Globalement, on obtient une correction de température d'environ -35 K dans les gaz brûlés des flammes étudiées et cette correction diminue lorsque l'on s'approche du brûleur, la concentration de l'espèce (OH) diminuant dans cette zone de la flamme.

Notons que cette procédure de correction a été reprise par Berg et coll. (Berg [2000]) qui ont calculé une correction de l'ordre de -30 K dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane stabilisée à 25 torr, et par Rumminger et coll. (Rumminger [1996]).

III-2- PROCEDURE DE DETERMINATION DE LA TEMPERATURE

III-2-1- Choix de l'espèce

Les mesures de température par FIL sont, en général, effectuées sur le radical OH (bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) ou (1,0)), qui est présent en quantité suffisante dans toutes les zones de la flamme, et dont la spectroscopie est parfaitement connue. Dans le cas de l'espèce OH, il est nécessaire de corriger les mesures de température des effets d'absorption laser et de trapping discutés précédemment, ainsi que des variations du rendement quantique de fluorescence selon les transitions excitées. Cette dernière correction s'avère difficile à évaluer et peut être relativement importante, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

Certains auteurs (Hartlieb [2000], Tamura [1998], Mokhov [1997]) préconisent d'effectuer les mesures de température sur l'espèce NO (bande vibrationnelle A-X(0,0) située autour de 226 nm). En effet, ils mettent en évidence qu'à basse pression et à pression atmosphérique, les variations du rendement quantique de fluorescence de NO avec le niveau rotationnel excité sont négligeables. Cette méthode implique cependant un ensemencement de la flamme avec une petite quantité de NO (0,2 à 1 %) et donc une perturbation éventuelle de la chimie de la flamme (consommation de NO). L'espèce NO est présente dans toutes les zones de la flamme, notamment dans la zone des gaz frais.

Hartlieb et coll. (Hartlieb [2000]) ont comparé les mesures de température effectuées par différentes méthodes dans une flamme riche stabilisée à basse pression (Figure 4): la FIL sur OH, la FIL sur NO, le thermocouple et la diffusion Raman. Les techniques de FIL de NO et de OH sont les plus précises et se complètent. La FIL de NO est bien adaptée pour décrire la zone des gaz frais et la zone réactionnelle. Au-delà, la consommation de NO dans la flamme (flamme riche dopée en NO) diminue considérablement le signal de fluorescence et il est alors préférable de sonder le radical OH.

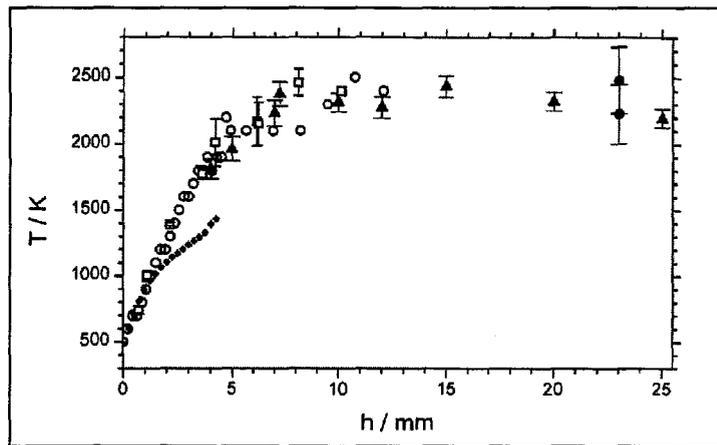


Figure 4 : Mesures de température dans une flamme de propène/O₂/Ar riche ($\varphi = 2,3$, $P = 38$ Torr) par différentes méthodes : \blacktriangle FIL OH, \bullet Raman Stokes/anti-Stokes, \square FIL NO (0-D), \circ FIL NO (1D) et \blacklozenge Thermocouple (Ni/Cr-Ni)
D'après Hartlieb [2000]

Mises à part les mesures par thermocouple non corrigées, dans ce travail, des pertes par rayonnement, on constate un accord relativement bon entre les différentes méthodes. Cependant, on notera que pour une même méthode (FIL de OH par exemple) on observe une dispersion de l'ordre de ± 100 K des températures mesurées dans les gaz brûlés (dispersion supérieure à l'incertitude expérimentale) et que les valeurs issues des différentes méthodes sont contenues dans un intervalle de température également non négligeable (par exemple vers 7 mm au dessus du brûleur).

Ce travail a le grand mérite de démontrer que même dans les flammes basse pression (phénomènes collisionnels réduits), il est difficile d'obtenir une précision sur la mesure de température supérieure à 100 K.

Si la FIL de NO est bien adaptée pour décrire les profils de température de flammes riches, cette technique est beaucoup plus délicate dans le cas des flammes pauvres du fait des problèmes d'interférence importants avec la fluorescence issue des bandes de Schumann-Runge de O₂ (Desgroux [1998]). Dans ce travail, nous avons opté pour l'utilisation de la FIL de OH pour obtenir les profils de température de nos flammes riches, stœchiométriques et pauvres.

Les profils de température ont donc été mesurés par FIL sur le radical OH, dans la bande vibrationnelle $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$. Le dispositif expérimental utilisé a été présenté dans le chapitre II de ce manuscrit. La bande passante de collection de la fluorescence couvre la totalité du spectre de OH afin de prendre en compte les redistributions rotationnelles : bande passante de 20 nm centrée autour de 312 nm. A cette longueur d'onde, on est confronté aux problèmes d'émission propre de la flamme, en effet le signal de OH* vient parasiter le signal de fluorescence et peut saturer le photomultiplicateur. Le gain du photomultiplicateur est donc optimisé autour du maximum du pic d'émission propre, position à laquelle ce signal parasite risque de le saturer. Par contre, lorsque l'on s'approche du brûleur, où la concentration de OH devient faible et où le niveau d'émission propre diminue, on augmente le gain du photomultiplicateur afin d'augmenter la sensibilité de détection de OH par FIL.

III-2-2- Sélection des transitions et exploitation du spectre

Le choix des transitions à exciter pour la mesure de température repose principalement sur trois critères :

- > Les niveaux pompés $E_{J'}$ doivent couvrir une large gamme d'énergie afin d'obtenir une mesure précise.
- > Les niveaux pompés $E_{J'}$ doivent être peuplés dans la gamme de température de la flamme.
- > Il est préférable que les raies soient regroupées sur une gamme spectrale étroite afin de faciliter l'acquisition du spectre d'excitation.

Les raies non isolées peuvent être exploitées grâce aux techniques de déconvolution.

En tenant compte de ces différents critères, nous avons sélectionné douze raies couvrant un domaine énergétique compris entre 188 cm^{-1} et 4343.5 cm^{-1} . Les données spectroscopiques nécessaires à l'établissement de la droite de Boltzmann sont données dans le tableau 1. La figure 5 représente un exemple de spectre d'excitation obtenu dans les gaz brûlés de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique. Les raies sélectionnées sont notées sur le graphe. Le signal de fluorescence correspond à l'intensité de chacune des raies.

Raies	N''	J''	g _{J''}	E _{J''} (cm ⁻¹)	λ (nm)	B _{J',J''} (m ² .J ⁻¹ .s ⁻¹)	ΣA _{J',J''} (s ⁻¹)
R ₂₁ (2)	2	2.5	6	188	307.128	9.090E+08	1436760
R ₁ (3)	3	3.5	8	202.1	306.960	1.333E+09	1427920
R ₂₁ (3)	3	3.5	8	289.1	306.969	7.173E+08	1426460
R ₁ (4)	4	4.5	10	355.5	306.813	1.492E+09	1415300
R ₂₁ (4)	4	4.5	10	429.3	306.825	5.600E+08	1413830
R ₂ (6)	6	5.5	12	824	307.317	1.778E+09	1381160
R ₂ (7)	7	6.5	14	1077.1	307.007	1.798E+09	1361220
R ₂ (9)	9	8.5	18	1692.3	306.867	1.802E+09	1314550
R ₂ (10)	10	9.5	20	2053.2	306.856	1.790E+09	1287955
R ₂ (12)	12	11.5	24	2879	306.951	1.747E+09	1228417
R ₂ (13)	13	12.5	26	3342.8	307.058	1.717E+09	1195726
R ₁ (15)	15	15.5	32	4343.5	307.080	1.620E+09	1126669

Tableau 1 : Données spectroscopiques des transitions sélectionnées pour la mesure de température à partir de l'excitation de la bande $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0, 0)$ du radical OH. Les constantes spectroscopiques $B_{J',J''}$ et $A_{J',J''}$ sont issues des travaux de Luque et coll. (LIFBASE, (Luque [1998]))

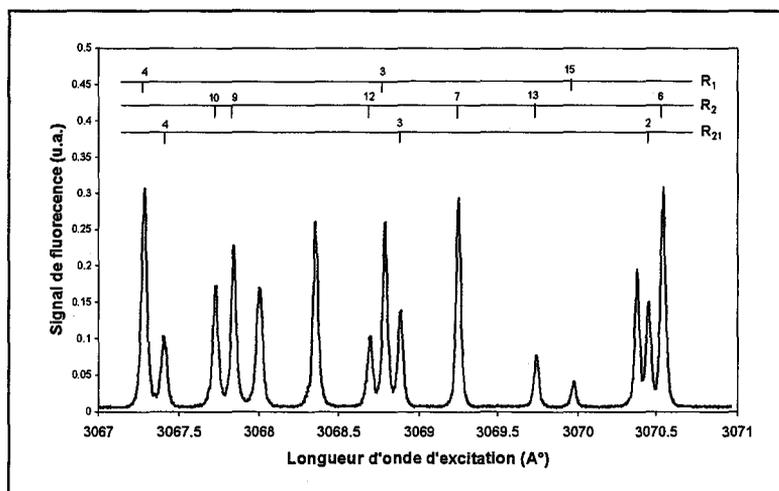


Figure 5 : Exemple de spectre d'excitation obtenu dans les gaz brûlés ($d=25$ mm) de la flamme de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique. Les raies indiquées sont celles utilisées pour les mesures de température.

Notons qu'en cas de recouvrement de plusieurs raies (exemple : les raies $R_2(12)$, $R_1(3)$ et $R_{21}(3)$), il est nécessaire de déconvoluer celles-ci à l'aide d'un logiciel informatique (Origin 6.1), basé sur une procédure de lissage qui nécessite plusieurs paramètres d'entrée qui sont :

- La position approximative des raies (en nombre d'onde m^{-1}),
- La fonction mathématique correspondant au type de raies (généralement une fonction Voigt),
- La largeur spectrale à mi-hauteur approximative des raies,
- La valeur de la ligne de base.

La procédure est alors lancée et le meilleur lissage du spectre est obtenu lorsque la différence des moindres carrés du spectre expérimental et du spectre lissé est minimale. Le logiciel restitue l'aire, l'intensité et la largeur spectrale à mi-hauteur de chaque raie. La figure 6 représente le lissage du spectre donné en figure 5.

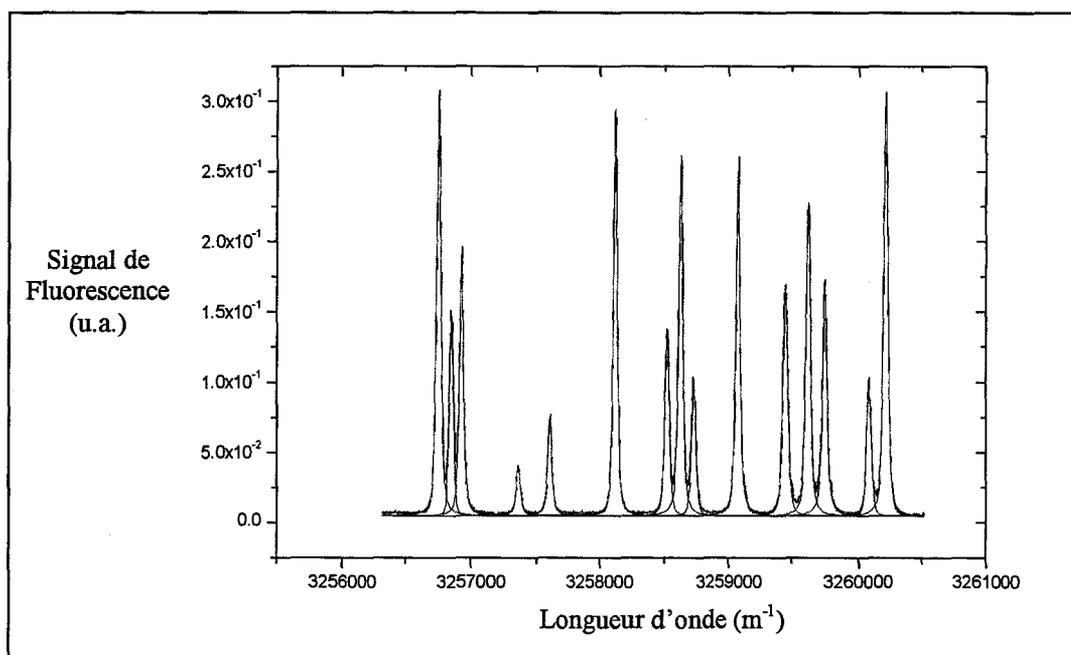


Figure 6 : Lissage du spectre présenté en figure 5 obtenu à partir du logiciel Origin 6.1

(— Spectre expérimental, — Spectre déconvolué, — Spectre lissé)

On obtient une très bonne superposition du spectre expérimental et du spectre lissé (calculé par le logiciel Origin 6.1), ce qui confère une très grande précision à la déconvolution des différentes raies.

A partir de l'intensité de chacune des raies sélectionnées, des constantes spectroscopiques données dans le tableau 1 et de la loi de Boltzmann (relation (3)), on peut tracer la droite de Boltzmann à une hauteur donnée dans la flamme et ainsi déterminer la température.

III-2-3- Influence des variations du rendement quantique de fluorescence sur la mesure de température

Le rendement quantique de fluorescence est défini comme suit :
$$\frac{\sum A_{J'J''}}{\sum A_{J'J''} + Q_{J'J''}}$$

où $A_{J'J''}$ est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée ($\sum A_{J'J''}$ prend en compte les différentes transitions impliquées dans la relaxation radiative de l'espèce),
 $Q_{J'J''}$ est le taux de Quenching.

Le rendement quantique de fluorescence dépend de la transition excitée et influe donc sur la droite de Boltzmann (cf. relation (3)). Cependant son influence sur la mesure de température est difficile à évaluer étant donné que ce terme évolue constamment pendant la durée de relaxation de fluorescence. Comme l'ont souligné Hartlieb et coll. (Hartlieb [2000]), il faudrait considérer un coefficient d'Einstein A effectif prenant en compte les variations des redistributions rotationnelles (RET) et vibrationnelles (VET) au cours du temps, et de même pour le taux de collisions. En effet, au cours du pompage, les RET et les VET se produisent, conduisant à un peuplement des niveaux d'énergie voisins i de celui directement pompé par le laser. Chaque niveau i se désexcite à son tour avec une probabilité A_{ij} (j étant le niveau électronique fondamental). La détection large bande permet de collecter l'ensemble des radiations émises à partir du niveau directement pompé et des niveaux i . Cependant, cette prise en compte est impossible sans l'aide de modèles sophistiqués permettant d'analyser finement les équations bilan mettant en jeu les variations de populations des différents

niveaux rotationnels et vibrationnels impliqués dans les processus de transfert au cours du pompage optique et lors de la relaxation (Kienle [1996]).

Notons que la précision de ces modèles est également limitée par le fait que de nombreuses données expérimentales (ou théoriques) concernant les sections efficaces de RET et VET font défaut à haute température. Face à cette complexité, la méthode expérimentale généralement admise à basse pression, reposant sur un modèle à deux niveaux et proposée par Rensberger et coll. (Rensberger [1989]) consiste à mesurer l'intensité de fluorescence au pic temporel du signal afin de limiter l'influence du quenching. Cette méthode, qui permet a priori de s'affranchir des variations de quenching, a été appliquée par de nombreuses équipes dans des flammes basse pression pour lesquelles il est possible de résoudre temporellement le signal de fluorescence (peu de collisions) (Etzkorn [1992], Desgroux [1995], Berg [1998, 2000]).

Cependant, dans un article très complet, Kienle et coll. (Kienle [1996]) montrent à l'aide d'un logiciel de simulation des équations bilan (code LASKIN), que la température « vraie » n'est pas obtenue au pic de l'impulsion du signal de fluorescence et qu'au contraire, il faut déplacer la porte temporelle d'intégration à des dates postérieures à ce pic. Ces simulations ont été réalisées dans des flammes stabilisées à basse pression. Le problème, souligné par les auteurs, est que la position de cette porte d'intégration dépend des conditions de flamme (composition, pression). Cependant, les simulations opérées par les auteurs montrent que la température est systématiquement sous-estimée au pic temporel de fluorescence.

La prise en compte des variations du rendement quantique constitue la plus grande difficulté des mesures de température par FIL. Les profils de température adoptés dans notre étude expérimentale constituent un compromis entre les différentes techniques proposées précédemment.

La température a été calculée selon trois procédés différents :

Procédé 1 : Le rendement quantique de fluorescence est supposé indépendant de la transition excitée. Ceci revient à considérer que les transferts par collisions (Quenching) n'ont pratiquement pas eu le temps de s'effectuer :

$$\frac{\sum A_{J,J''}}{\sum A_{J,J''} + Q_{J,J''}} \approx \frac{\sum A_{J,J''}}{\sum A_{J,J''}} \approx 1$$

Procédé 2 : Les variations de quenching sont supposées indépendantes de la transition excitée mais le quenching est considéré comme une grandeur non négligeable devant ΣA à la date de mesure. Concrètement, les signaux de fluorescence sont corrigés des variations de ΣA :

$$\frac{\sum A_{J,J''}}{\sum A_{J,J''} + Q_{J,J''}} \approx \frac{\sum A_{J,J''}}{Q_{J,J''}} \approx \frac{\sum A_{J,J''}}{Cste}$$

Procédé 3 : Les variations du rendement quantique sont prises en compte. Cela nécessite la détermination expérimentale du rendement quantique de fluorescence à partir de la décroissance temporelle de l'intensité du signal de fluorescence (Annexe II), pour chaque transition et en chaque point de la flamme.

La figure 7 représente, dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique, la variation du rendement quantique de fluorescence en fonction de l'énergie rotationnelle de la transition sondée, dans deux zones différentes de la flamme (front de flamme en bleu et gaz brûlés en rouge). On constate, sur la gamme d'énergie $E_{J,J''}$ allant de 0 à 3000 cm^{-1} , une variation du rendement quantique de l'ordre de 7% dans la zone des gaz brûlés et beaucoup plus faible dans la zone du front de flamme.

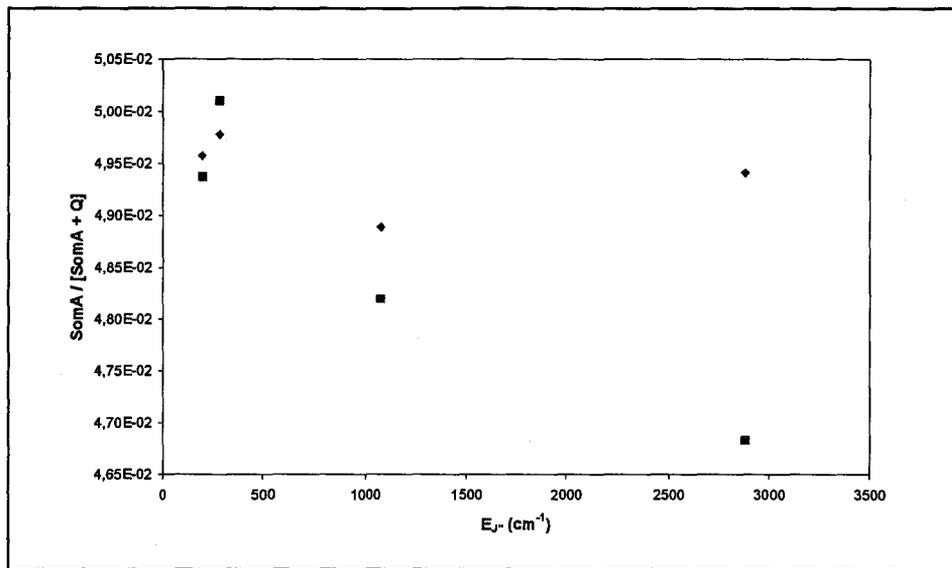


Figure 7 : Rendement quantique de fluorescence de OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0, 0)$) en fonction de l'énergie rotationnelle dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ stœchiométrique (■ zone des gaz brûlés, ◆ zone du front de flamme)

Les profils de température obtenus selon les trois procédés décrits précédemment, dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ stœchiométrique, sont représentés sur la figure 8, les carrés rouges représentent les mesures de température effectuées par thermocouple discutées dans le prochain paragraphe.

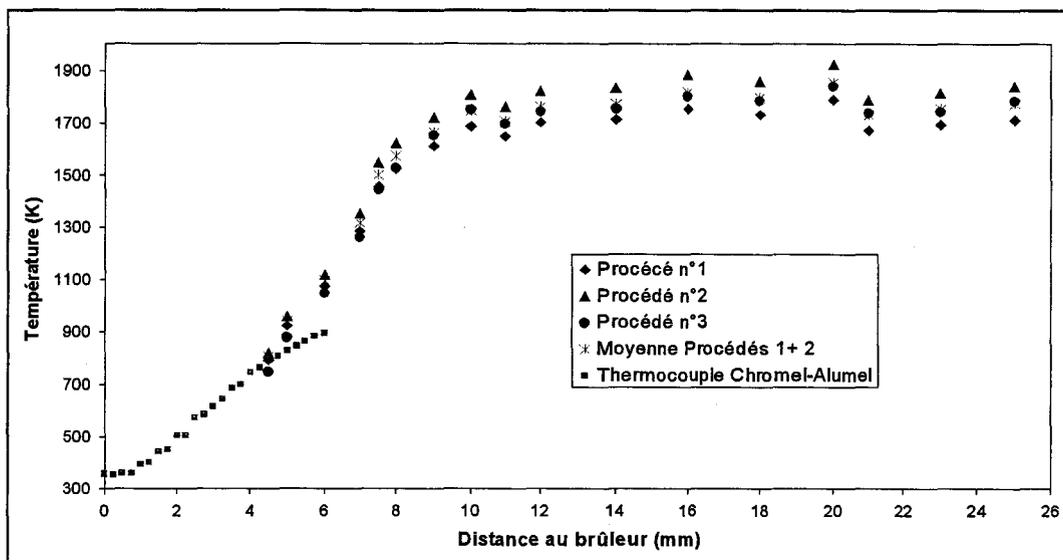


Figure 8: Profils de température bruts et corrigés des variations du rendement quantique de fluorescence, cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique
(les points rouges représentent les mesures effectuées par thermocouple près du brûleur)

Notons que, dans le cas « idéal » du procédé n°3 (prise en compte des variations du rendement quantique), il est nécessaire de mesurer expérimentalement le rendement quantique de fluorescence pour chaque raie du spectre et en chaque point de la flamme. Compte tenu du nombre important de flammes étudiées (douze flammes), ce travail devient considérable. Afin d'apporter la correction de température la plus précise possible tout en évitant la mesure, coûteuse en temps, du rendement quantique, nous avons retenu une méthode qui consiste à faire la moyenne arithmétique des températures obtenues par les procédés 1 et 2. On constate en effet que le profil moyen ainsi obtenu (*) est très proche du profil « idéal » (●). Nous obtenons, dans les gaz brûlés, une correction d'environ + 70 K par rapport à la température brute sans aucune correction (calculée avec le procédé n°1).

Cette méthode, déjà utilisée lors de la thèse de X. Mercier (Mercier [2000]), a été appliquée pour le calcul des profils de température de toutes les flammes étudiées dans ce travail.

III-2-4- Mesure de température près du brûleur

Les mesures de température ont été effectuées par FIL sur le radical OH car il est présent quasiment dans toutes les zones de la flamme. Cependant, près du brûleur, la concentration de OH devient très faible, la technique FIL n'est alors plus assez sensible (limite de détection) pour effectuer une mesure de température précise. C'est pourquoi, les mesures de température dans cette zone de la flamme sont réalisées à l'aide d'un thermocouple de type Chromel-Alumel (thermocouple réalisé au laboratoire, jonction < 1 mm), bien adapté à la gamme de température rencontrée dans cette zone de la flamme (cf Figure 8). Expérimentalement, on observe un rougissement progressif du thermocouple au delà de 4 mm au dessus du brûleur ($T > 700$ K). La réponse du thermocouple, non corrigée des pertes par rayonnement, sous-estime alors la température. Néanmoins, on observe une bonne continuité des mesures obtenues par thermocouple puis par FIL, ce qui permet de reconstituer le profil de température sur toute l'étendue de la flamme.

III-2-5- Mesure de température à partir d'un spectre simulé

La température peut également être déterminée à partir du programme LIFBASE, développé par Luque et coll. (Luque [1998]). Ce logiciel permet la simulation de spectres d'excitation non corrigés des variations de Trapping et de Quenching. Les variables sont la température, la forme de raie et la largeur des raies. On peut alors déterminer la température optimale, pour laquelle l'écart entre le spectre simulé et le spectre expérimental est minimal (Figure 9a). Cette procédure reste cependant moins précise que la détermination de la température à partir de la droite de Boltzmann. En effet, un changement de ± 100 K est difficilement perceptible lors de la comparaison spectre expérimental/spectre simulé (Figures 9a, b et c). Par contre, ce changement apparaît clairement lorsque l'on compare les droites de Boltzmann (Figure 10).

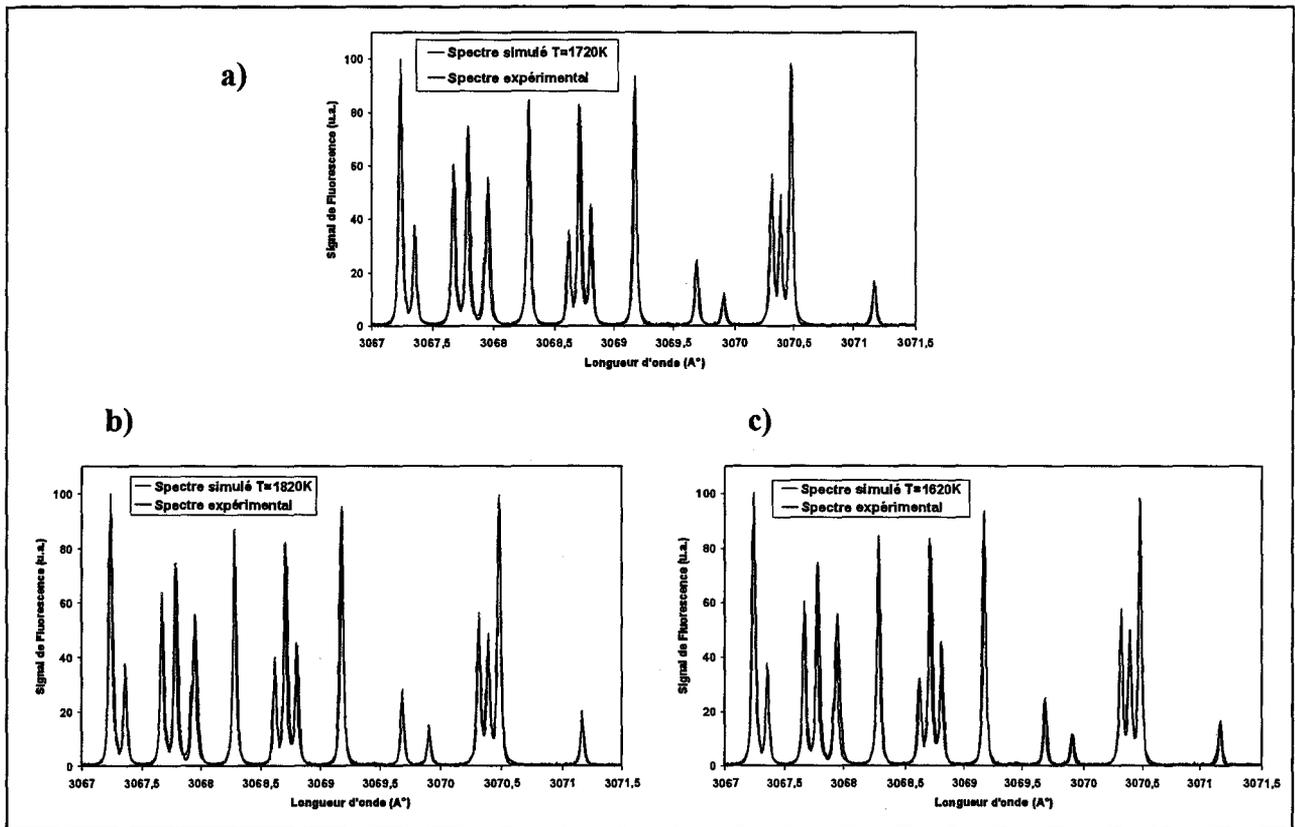


Figure 9 : Comparaison spectre simulé (LIFBASE)/spectre expérimental d'excitation de $\text{OH } A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0, 0)$ pour a) $T=1720 \text{ K}$, b) $T=1820 \text{ K}$ et c) $T=1620 \text{ K}$
 Spectre expérimental obtenu dans les gaz brûlés de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique.

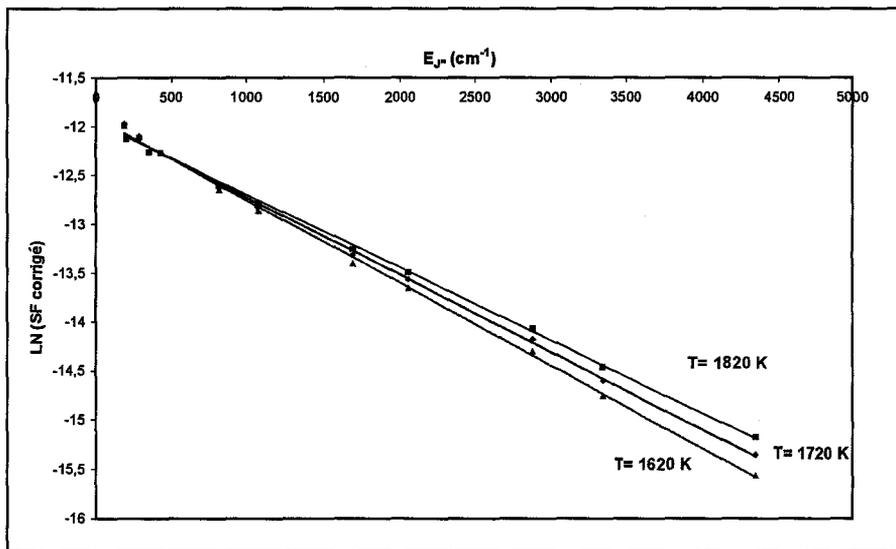


Figure 10 : Droites de Boltzmann obtenues à partir des spectres d'excitation de $\text{OH } A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0, 0)$ simulés (LIFBASE) pour $T=1620 \text{ K}$, 1720 K et 1820 K

III-3- INCERTITUDES

La procédure de détermination de la température par FIL comporte plusieurs étapes qui induisent chacune une incertitude.

La première étape est l'enregistrement des spectres d'excitation; pour chaque point de la flamme, on effectue deux spectres pour lesquels on obtient, en moyenne, une dispersion de l'ordre de 2 % dans les gaz brûlés. Cette dispersion est atténuée en calculant la moyenne de ces deux mesures.

La seconde étape concerne le traitement des spectres (déconvolution, détermination des intensités des raies et détermination de la droite de Boltzmann). L'erreur statistique sur la détermination de la droite de Boltzmann est excellente, elle est de l'ordre de ± 5 K. L'incertitude sur la déconvolution du spectre et la détermination des aires des raies est estimée à ± 5 K.

Enfin, les corrections apportées aux mesures de température par FIL (absorption laser, trapping et variations du rendement quantique) engendrent une incertitude estimée à ± 30 K dans les gaz brûlés et ± 20 K dans le front de flamme.

Finalement, on peut considérer que l'incertitude sur la mesure de température par FIL est de l'ordre de ± 70 K dans les gaz brûlés et ± 60 K dans la zone du front de flamme (absorption laser, trapping moins importants). Pour les mesures de température effectuées par thermocouple près du brûleur, l'incertitude est estimée à ± 20 K. Les incertitudes sur les mesures de température données dans la littérature sont du même ordre de grandeur, le tableau 2 regroupe quelques références bibliographiques dans lesquelles sont données les incertitudes sur la mesure de température par FIL sur OH dans les gaz brûlés de différents types de flamme. Notons que les auteurs ne précisent pas si les incertitudes dues aux corrections d'absorption, de trapping et de quenching sont incluses dans l'incertitude totale.

Référence	Flamme	Système d'excitation	Température dans les gaz brûlés (K)	Incertitude
Hartlieb [2000]	Propène/O ₂ /Ar Richesse = 2,3 P= 38 torr	OH A-X (1,0)	2350 K	± 80 K
Gasnot [1999]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ Richesse = 1 P= 40 torr	OH A-X (1,0)	1650 K	± 40 K
Berg [1998]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ Richesse = 1,07 P= 25 torr	OH A-X (0,0)	1900 K	± 30 K
Luque [1996b]	Propane/O ₂ /N ₂ Richesse= 1,15 P= 40 torr	OH A-X (0,0)	1620 K	± 40 K

Tableau 2 : Exemples de références bibliographiques donnant les incertitudes sur la mesure de température par FIL sur OH

La détermination expérimentale des profils de température dans les douze flammes étudiées représente un travail considérable. En effet, pour chaque point de la flamme, on effectue deux spectres d'excitation comprenant les douze raies citées précédemment, chaque spectre nécessitant 30 minutes d'expérience. Une méthode plus rapide consisterait à effectuer des spectres d'excitation plus courts et donc à travailler sur un nombre de transitions plus restreint.

Nous avons effectué une étude consistant à comparer les profils de température obtenus à partir des douze raies citées précédemment avec les profils de température obtenus à partir de quatre raies seulement. Les quatre raies choisies dans ce cas sont les raies R₂(12), R₁(3), R₂₁(3) et R₂(7) qui couvrent un domaine énergétique allant de 202.1 à 2879 cm⁻¹ et un domaine de longueur d'onde d'environ 0.1 nm contre 0.4 nm si l'on utilise les douze raies. Cette comparaison a été effectuée sur les flammes de méthane/éthane stœchiométrique, pauvre et riche (Figure 11a, b et c).

Le spectre expérimental de départ pour une hauteur donnée dans la flamme est le même dans les deux cas, c'est la pente de la droite de Boltzmann qui diffère éventuellement selon qu'elle est construite à partir de douze ou quatre points (Figure 12). On peut constater que l'erreur sur la détermination de la droite de Boltzmann (erreur statistique de ± 5 K) n'est pas entachée lorsque le nombre de raies sélectionnées diminue.

On constate que les profils de température obtenus à partir de quatre raies sont en très bon accord avec les profils initiaux (douze raies). On notera toutefois une température légèrement plus faible dans les gaz brûlés de la flamme pauvre. Les gradients de température sont, quant à eux, quasiment identiques. De plus, la dispersion et donc l'incertitude sur la mesure de température n'est pas accrue en diminuant le nombre de raies.

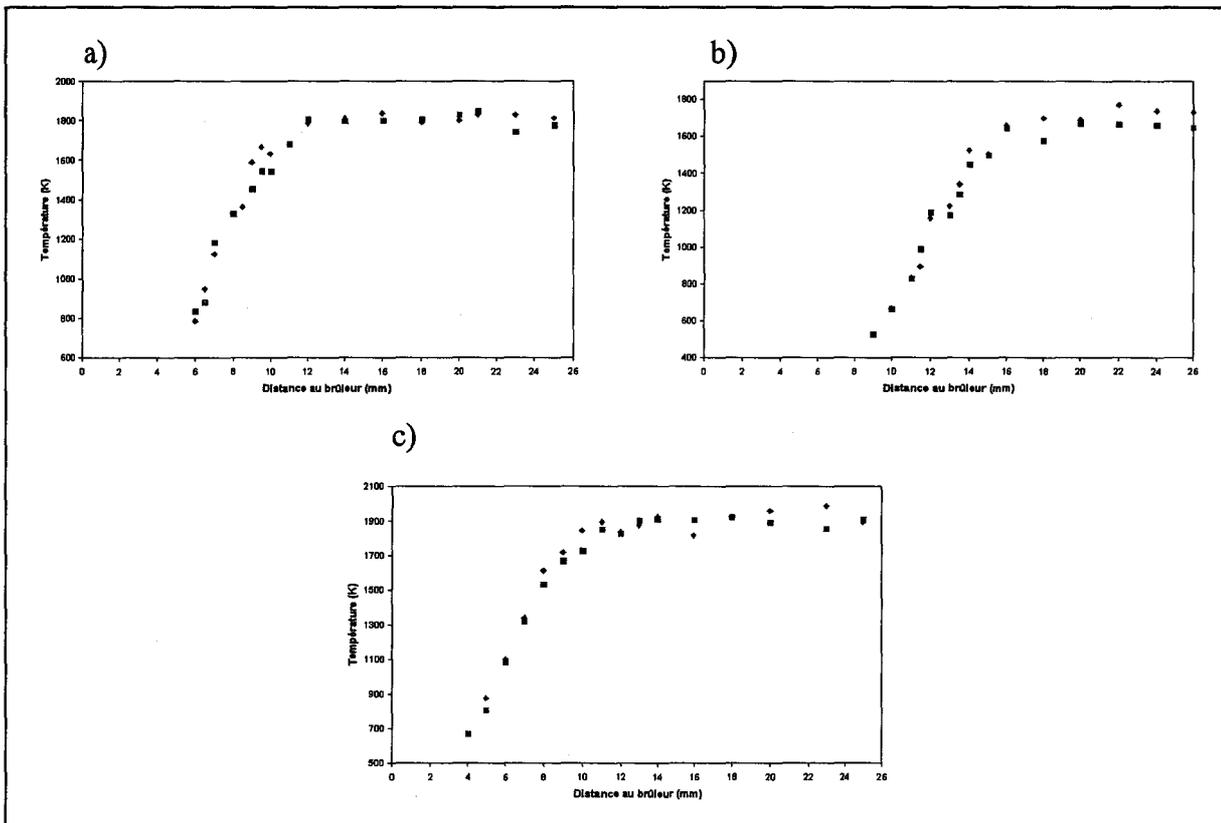


Figure 11 : Profils de température de la flamme de méthane/éthane a) stœchiométrique, b) pauvre et c) riche,

- ◆ dans le cas où la température est calculée à partir de douze raies
- dans le cas où la température est calculée à partir de quatre raies

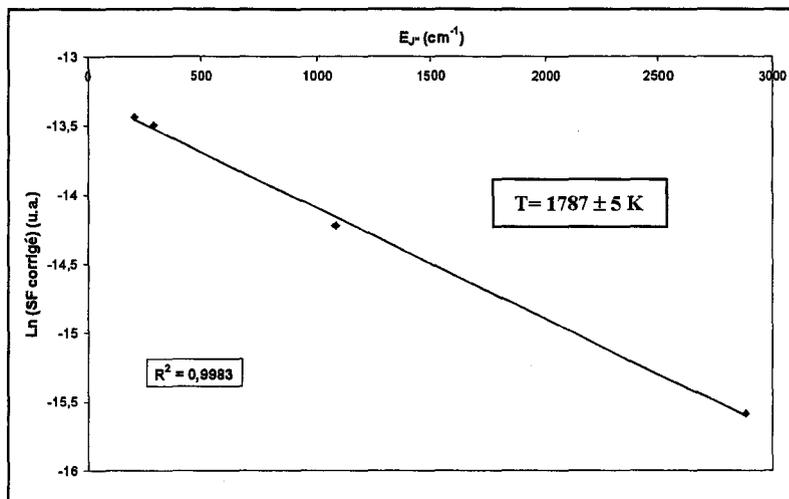


Figure 12 : Exemple de droite de Boltzmann obtenue dans les gaz brûlés ($d= 25 \text{ mm}$) de la flamme de méthane/éthane stœchiométrique, construite à partir des raies $R_2(12)$, $R_1(3)$, $R_{21}(3)$ et $R_2(7)$

Au cours de la thèse, nous avons été amenés à mesurer l'ensemble des profils de température à deux reprises, du fait des problèmes de stabilité de flamme rencontrés (cf. Chapitre II). Cette méthode de mesure de température à partir de quatre raies nous a donc permis un gain de temps, sans entacher la précision de la mesure. Les résultats finaux sont présentés dans le paragraphe suivant.

III-4- RESULTATS

Les figures suivantes (13 à 16) présentent les profils de température des douze flammes étudiées. Les triangles verts représentent les points expérimentaux moyennés, corrigés de l'Absorption Laser, du Trapping et des variations du rendement quantique. Les carrés rouges représentent les mesures de température par thermocouple près du brûleur et les traits pleins représentent les lissages des profils de température qui seront utilisés pour la modélisation. Les barres d'incertitude sont représentées sur les figures.

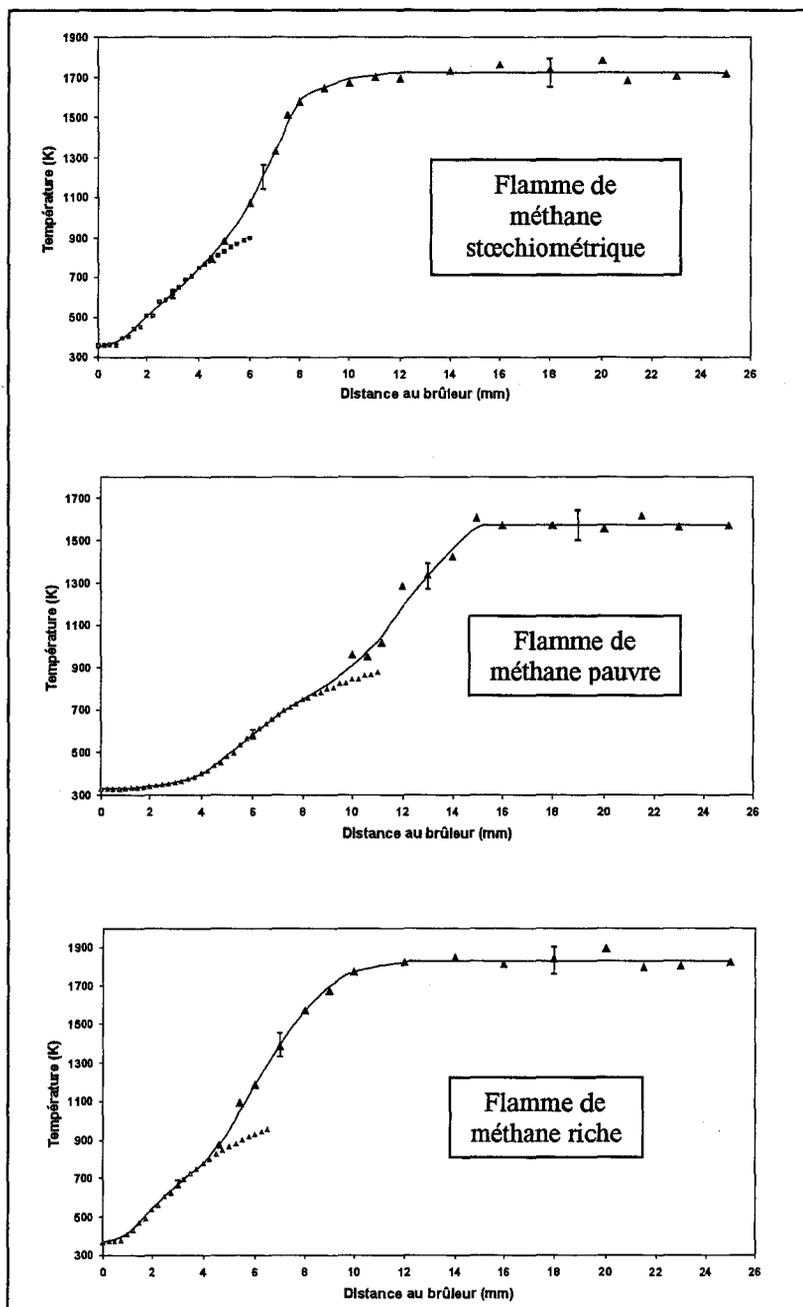


Figure 13: Profils de température des flammes de méthane

- ▲ Points expérimentaux obtenus par FIL
- ▲ Points expérimentaux obtenus par thermocouple
- Profil de température lissé

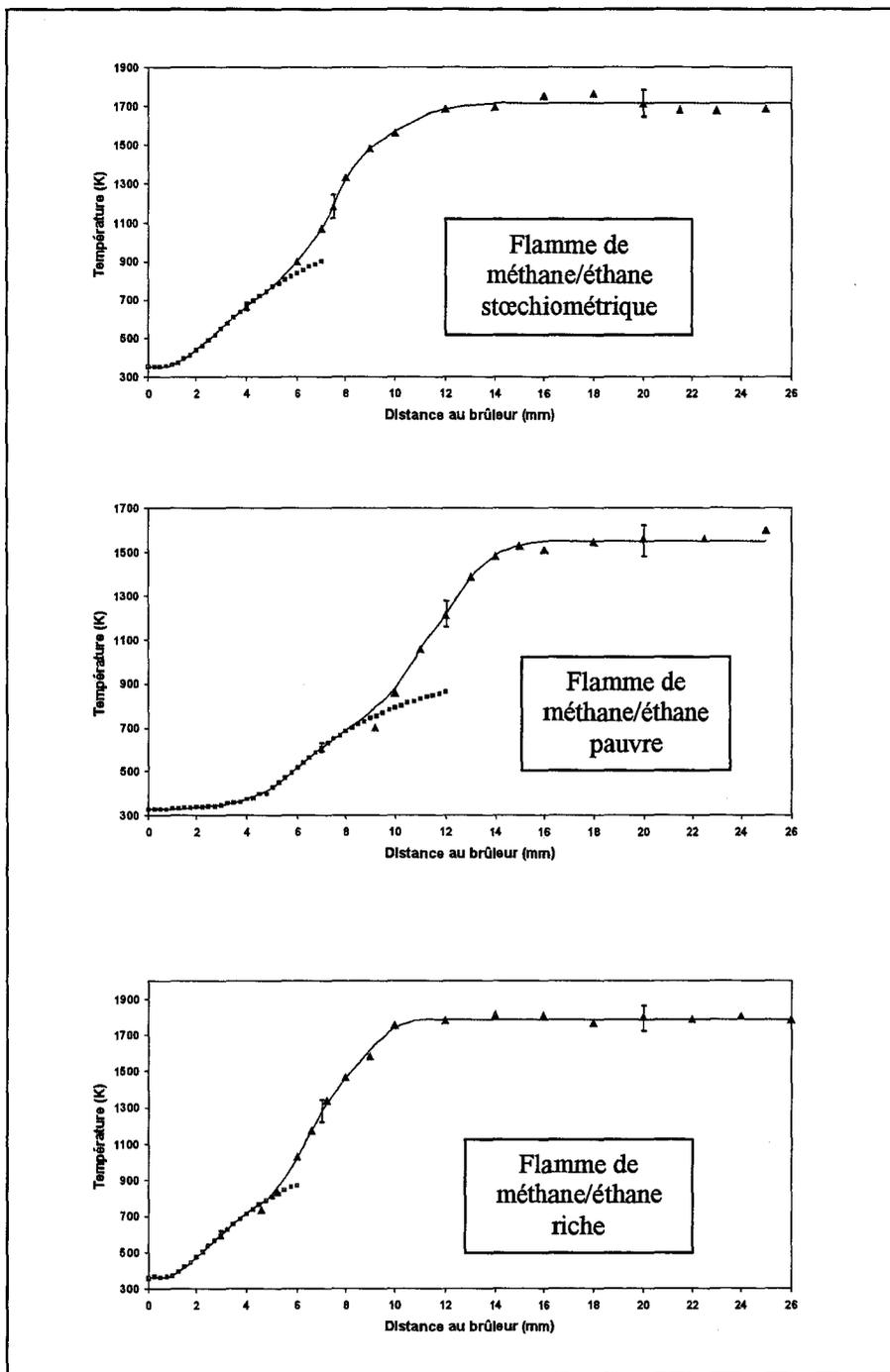


Figure 14: Profils de température des flammes de méthane/éthane

- ▲ Points expérimentaux obtenus par FIL
- ▲ Points expérimentaux obtenus par thermocouple
- Profil de température lissé

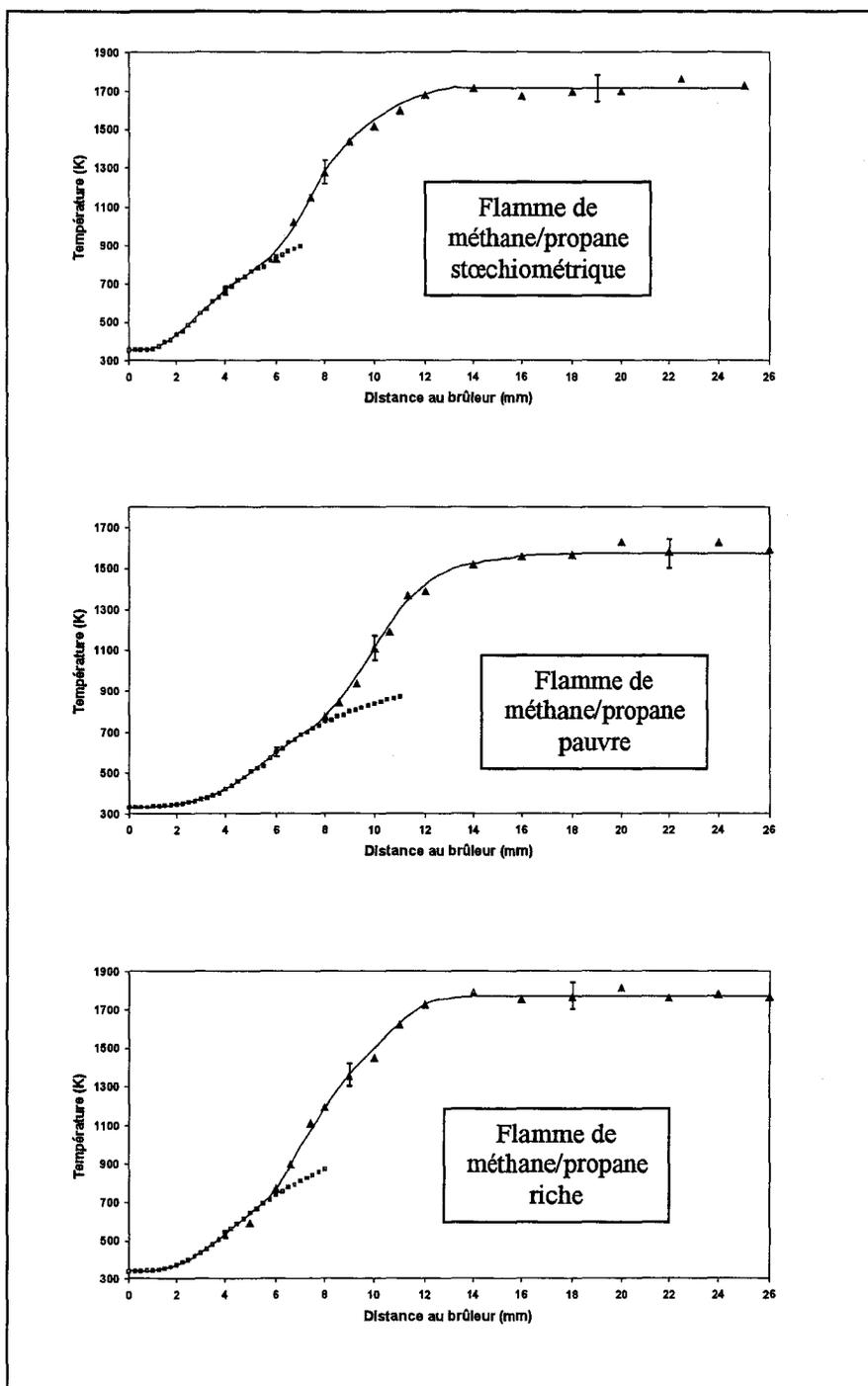


Figure 15: Profils de température des flammes de méthane/propane

- ▲ Points expérimentaux obtenus par FIL
- ▲ Points expérimentaux obtenus par thermocouple
- Profil de température lissé

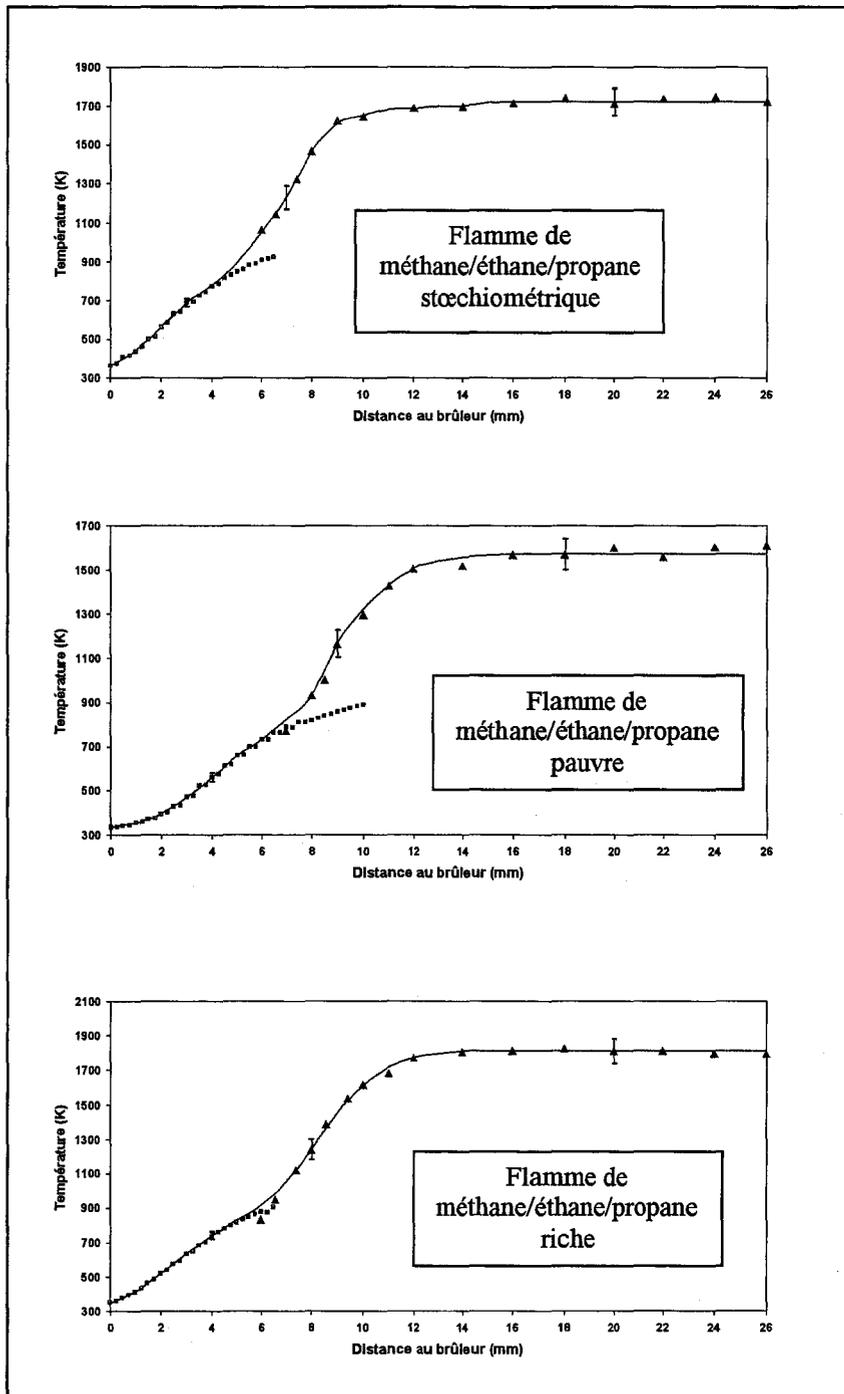


Figure 16: Profils de température des flammes de méthane/éthane/propane

- ▲ Points expérimentaux obtenus par FIL
- ▲ Points expérimentaux obtenus par thermocouple
- Profil de température lissé

Le tableau 3 regroupe les températures dans les gaz brûlés (à 20 mm du brûleur) des différentes flammes étudiées, pour lesquelles on rappelle le taux de dilution. Nous avons également calculé les températures adiabatiques à partir du logiciel STANJAN, qui fait l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique dans les gaz brûlés.

Flammes	Température expérimentale dans les gaz brûlés (K) d= 20 mm	Température adiabatique (K) (calculée)	Taux de dilution (Q_{N_2} en %)
C1s	1720	2151	71,5
C1p	1570	1943	71,3
C1r	1830	2158	67,8
C1C2s	1715	2152	71,9
C1C2p	1550	1966	71,2
C1C2r	1790	2138	69,2
C1C3s	1710	2153	72,1
C1C3p	1570	1973	71,2
C1C3r	1770	2116	70,2
C1C2C3s	1720	2155	72,1
C1C2C3p	1570	1970	71
C1C2C3r	1810	2129	69,7

Tableau 3 : Températures expérimentales dans les gaz brûlés, températures adiabatiques calculées et taux de dilution des différentes flammes étudiées

(C1 : méthane, C1C2 : méthane/éthane, C1C3 : méthane/propane, C1C2C3 : méthane/éthane/propane, s : stœchiométrique, p : pauvre, r : riche)

L'écart entre les températures expérimentales et les températures adiabatiques est dû aux pertes thermiques (essentiellement au brûleur) et également par rayonnement. Néanmoins on peut constater une cohérence entre ces températures, à savoir :

- (i) Pas d'influence du type d'hydrocarbure sur la température pour une richesse donnée (ceci est dû au choix des pourcentages d'additifs en C₂ et C₃ dans les mélanges étudiés).

- (ii) Un écart entre les flammes riches et stœchiométriques inférieur à 100 K.
- (iii) Des températures de flammes pauvres environ 150 K inférieures à celle des flammes stœchiométriques.

Les températures expérimentales des flammes riches sont légèrement plus élevées que dans les flammes stœchiométriques, ceci est en partie imputable à un taux de dilution légèrement plus faible dans les flammes riches.

Notons que Berg et coll. (Berg [2000]) ont également constaté que la température de leur flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisée à basse pression ($P= 25\text{-}30$ torr) augmente lorsque la richesse augmente. Les auteurs précisent, d'une part, que l'oxydation de CO en CO_2 est incomplète dans les flammes basse pression, ce qui entraîne un échange de chaleur incomplet et explique en partie que la température de la flamme soit inférieure à la température adiabatique. D'autre part, dans la flamme riche, la composition est plus proche de l'équilibre CO/ CO_2 que dans la flamme stœchiométrique ou pauvre. Ainsi, la température de la flamme riche est plus proche de la température adiabatique, elle est donc plus élevée. Cattolica (Cattolica [1979]) montre également une augmentation de la température lorsque la richesse augmente pour une flamme de méthane/air stabilisée à pression atmosphérique.

Les résultats obtenus ici sont en bon accord avec les résultats de la littérature sur le même type de flamme, comme le montre le tableau 4. Notons que le taux de dilution des flammes de Berg et coll. est plus faible (de l'ordre de 60 %) que dans notre cas (environ 70 %), ce qui explique que les températures de leurs flammes soient plus élevées.

Référence	Flamme	Température dans les gaz brûlés (en K)
Berg [2000]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 25 torr Richesse= 1,07	1900
Berg [2000]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 25 torr Richesse= 0,81	1750
Berg [2000]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 30 torr Richesse= 1,28	1990
Gasnot [1999]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 40 torr Richesse= 1,00	1650
Gasnot [1999]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 40 torr Richesse= 0,80	1550
Gasnot [1999]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 40 torr Richesse= 1,20	1700
Luque [1996b]	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ P= 40 torr Richesse= 1,15	1620
Heard [1992]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 30 torr Richesse= 1,13	1720

Tableau 4 : Exemples de références bibliographiques rapportant des mesures de température dans des flammes basse pression

III-5- CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthode d'obtention des profils de température dans les flammes basse pression. Les profils de température ont été mesurés par Fluorescence Induite par Laser sur le radical OH, et par thermocouple près du brûleur lorsque la FIL n'est plus assez sensible. Les mesures de température par FIL sur OH nécessitent la prise en compte des phénomènes tels que l'absorption laser, le trapping et les variations du rendement quantique de fluorescence. Ce dernier aspect constitue la plus grande difficulté des mesures expérimentales de température par FIL. Nous avons opté pour une méthode mathématique de correction de ces variations prenant en compte les différentes recommandations de la littérature.

Dans ce travail, nous avons également montré que la méthode de mesure de température par FIL est aussi précise en travaillant sur quatre raies d'excitation au lieu de douze raies. Ceci nous a permis un gain de temps important lors des secondes mesures de température.

La mesure expérimentale de température a été obtenue avec une incertitude finement étudiée de ± 70 K. Nous avons constaté que l'ajout d'éthane ou de propane au méthane n'influe pas sur la température des flammes pour une richesse donnée. Les flammes riches présentent une température légèrement plus élevée que les flammes stœchiométriques. Enfin, les profils de température des différentes flammes ont été lissés, ils serviront alors de données d'entrée dans le code de calcul PREMIX permettant de modéliser les flammes.

CHAPITRE IV : MESURE DES PROFILS DE CH

<u>IV-1- MESURE DU RADICAL CH PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER</u>	90
<u>IV-1-1- Spectroscopie de CH</u>	90
<u>IV-1-2- Choix du schéma d'excitation/détection</u>	93
<u>IV-1-3- Mesure des profils de concentration relative</u>	98
<u>IV-1-4- Lien entre les différentes flammes</u>	99
<u>IV-2- MESURE DU RADICAL CH PAR CAVITY RINGDOWN SPECTROSCOPY</u>	101
<u>IV-3- IMAGERIE DE CH</u>	107
<u>IV-4- RESULTATS : PROFILS DE CONCENTRATION ABSOLUE DE CH</u>	111
<u>IV-5- CONCLUSION</u>	114

CHAPITRE IV : MESURE DES PROFILS DE CH

La détection du radical CH dans les flammes représente un point très important puisque cette espèce intermédiaire permet de définir les fronts de flammes et c'est un réactif « clé » impliqué dans les mécanismes chimiques de formation du NO-précoce (Miller [1989]) et de recombustion du NO (Kolb [1988]). Cette espèce est localisée dans des zones spatialement fines des flammes et en faible quantité, sa mesure sert de test pour valider les mécanismes chimiques. Elle est cependant difficile à doser car ses niveaux de concentration sont très faibles (quelques ppm). Seules des techniques très sensibles, telles que les techniques de diagnostic laser, permettent de doser CH.

Dans ce travail, les profils de population relative de CH des différentes flammes ont été mesurés par Fluorescence Induite par Laser, puis calibrés en absolu par Cavity Ring-Down Spectroscopy. Ces profils ont ensuite été corrigés des inhomogénéités constatées dans la répartition radiale de cette espèce dans nos flammes (cf. Chapitre II).

IV-1- MESURE DU RADICAL CH PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

IV-1-1- Spectroscopie de CH

Dans la région UV/Visible, trois transitions électroniques de CH sont disponibles : la transition $A^2\Delta-X^2\Pi$ vers 430 nm, la transition $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$ vers 390 nm et la transition $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ vers 315 nm, l'état $X^2\Pi$ étant l'état fondamental de la molécule et les états $A^2\Delta$, $B^2\Sigma^-$ et $C^2\Sigma^+$ les premiers états excités (Figure 1).

L'état C est un état prédissocié (Herzberg [1969]). Le phénomène de prédissociation peut être défini comme une perturbation d'un ou plusieurs niveaux d'énergie par des niveaux d'énergie voisins appartenant à un continuum. Il s'agit d'une transition non radiative vers le continuum d'un niveau voisin qui entre en concurrence avec l'émission de fluorescence (Figure 2).

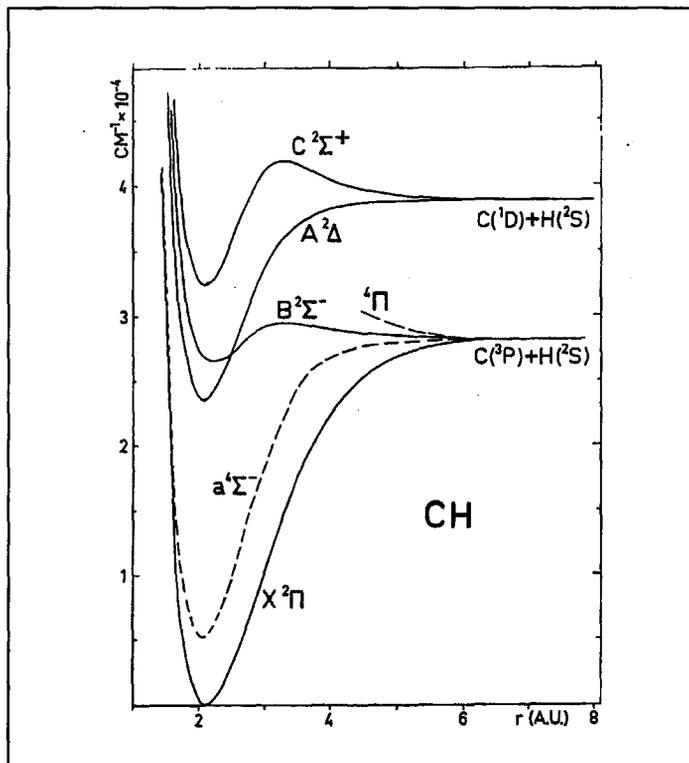


Figure 1 : Schéma des puits de potentiel des premiers états électroniques de CH
(d'après Brzozowski [1976])

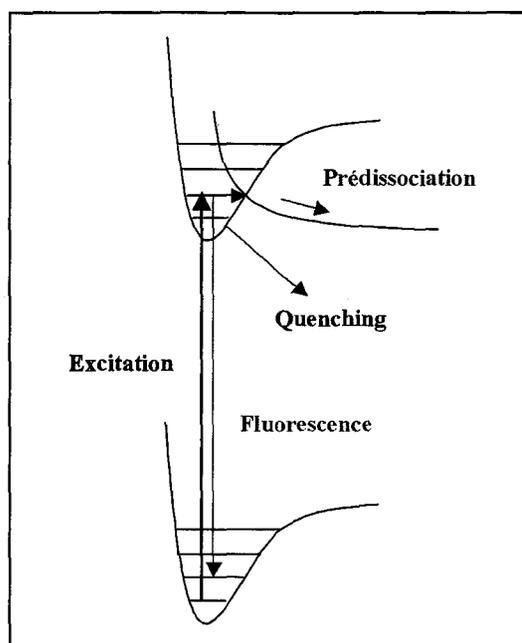


Figure 2 : Schéma de principe de la prédissociation

Il faut alors ajouter un terme de désexcitation supplémentaire au rendement quantique de fluorescence ϕ . Ce coefficient, lié à la nature de l'état excité et nommé taux de prédissociation P (s^{-1}), quantifie la probabilité avec laquelle les molécules sur un état d'énergie excité passent sur le continuum du niveau électronique voisin de même énergie. Le rendement quantique de fluorescence s'exprime alors par la relation:

$$\Phi = \frac{A}{A+Q+P} \quad (1)$$

où A est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée et Q le taux de quenching électronique. Contrairement au quenching, le taux de prédissociation est un paramètre intrinsèque à la molécule. Ce taux ne varie pas avec la température, la pression et les partenaires de collision.

Le rendement quantique de fluorescence des états prédissociés est très faible car le taux de prédissociation P est largement supérieur au coefficient d'émission spontanée A .

Ubachs et coll. (Ubachs [1986]) ont calculé la durée de vie de prédissociation de l'état C ($v'=0$) de CH à basse pression et obtiennent une valeur de 4 ns, soit un taux de prédissociation de $2,5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Ce taux de prédissociation est relativement faible. A titre d'exemple, l'état A ($v'=3, N'>9$) de OH, très prédissocié, présente un taux de prédissociation de l'ordre de 10^{+10} s^{-1} . L'avantage de la faible prédissociation de l'état C ($v'=0$) de CH est qu'elle permet d'obtenir un rendement quantique de fluorescence non négligeable, tout en étant très peu dépendant des variations de quenching car, à basse pression, le taux de quenching reste largement inférieur au taux de prédissociation (dans nos flammes, on estime que le rapport Q/P est de l'ordre de 10%).

IV-1-2- Choix du schéma d'excitation/détection

En raison de son rôle très important dans les flammes, le radical CH a fait l'objet de nombreux travaux. Le tableau 1 regroupe quelques exemples de mesures du radical CH par FIL dans des flammes laminares, les schémas d'excitation/détection utilisés par les auteurs sont précisés.

Référence	Flamme	Excitation		Détection	
		Transition	Longueur d'onde (nm)	Transition	Longueur d'onde (nm)
Chou [1985]	CH ₄ /O ₂ /air	C-X	316,1	C-X	314,4
Cattolica [1984]	CH ₄ /O ₂ P= 20 Torr	A-X	430	A-X	430
Jeffries [1986]	CH ₄ /O ₂ P= 1 atm	C-X	314-317	A-X	431
Heard [1992]	CH ₄ /air P= 30 Torr	A-X	431	A-X	431
Williams [1994]	CH ₄ /O ₂ /Ar + N ₂ O, NO, NO ₂ P= 10 Torr	B-X	389,8	B-X	390
Luque [1996a]	C ₃ H ₈ /air P=40 Torr CH ₄ /air P= 25 Torr	A-X B-X	434,5 387,2	A-X B-X	432 392
Juchmann [1998]	CH ₄ /O ₂ /NO P= 10 Torr	B-X	387,4	A-X B-X	320-460
Gasnot [1999]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 40 Torr	A-X	425	A-X	431
Mercier [1999b]	CH ₄ /air (Flamme de diffusion) P= 1 atm	C-X	316,7	A-X	430
Berg [2000]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 25-30 Torr	A-X	435,4	A-X	431
Thoman [2000]	CH ₄ /O ₂ /Ar P= 31 Torr	A-X	426,2	A-X	430
Moreau [2003]	CH ₄ /air (flamme de diffusion) P= 1 atm	C-X	317,2	C-X	314,4

Tableau 1 : Quelques exemples de mesures du radical CH par FIL dans des flammes laminaires

L'état C de CH étant prédissozié, la plupart des études ont été réalisées sur les états A et B afin d'obtenir un bon rendement quantique de fluorescence. Luque et coll. (Luque [2000]) ont récemment publié un article présentant une synthèse des différents schémas d'excitation/détection avec leurs avantages et inconvénients. Le choix d'un schéma d'excitation/détection dépend des conditions de flamme, la difficulté majeure étant d'éviter les perturbations dues à la diffusion Rayleigh et à l'émission propre de la flamme. Ces aspects sont d'autant plus cruciaux que CH est une espèce minoritaire conduisant à un signal de fluorescence peu intense.

L'autre point important est de considérer les variations du rendement quantique de fluorescence avec les conditions de flamme (température, pression, composition) et de les prendre en compte en vue d'obtenir des mesures quantitatives. Afin de minimiser la sensibilité des mesures de CH aux variations du rendement quantique, certains auteurs recommandent l'excitation des niveaux prédissoziés malgré leur faible rendement.

Luque et coll. (Luque [2000]) ont montré que l'excitation du niveau $v'=1, N'=8$ de l'état prédissozié B convient pour des mesures quantitatives de CH à pression atmosphérique. Dans une étude antérieure, Hirano et coll. (Hirano [1992]) ont démontré la faisabilité de détecter CH en excitant l'état électronique C vers 312 nm. Ils détectent alors la fluorescence selon la transition A-X (430 nm), l'état A étant peuplé après transfert d'énergie électronique (EET). Cette même équipe a ensuite obtenu des images instantanées de CH dans une flamme turbulente atmosphérique en utilisant la bande d'excitation C-X (1,0) vers 290 nm et une détection de la bande C-X (1,1) vers 315 nm.

Dans une étude récente, Moreau et coll. (Moreau [2003]) proposent un schéma original et très efficace d'excitation/détection du radical CH par FIL. Leurs mesures ont été effectuées dans une flamme laminaire de diffusion CH₄/air stabilisée sur un brûleur de type Wolfhard-Parker à pression atmosphérique. Ils utilisent la raie d'excitation P₁(10) de la transition C-X (0,0) située à 317,2 nm et collecte la fluorescence de la branche Q (314,3-314,65 nm) de cette même transition.

La figure 3 représente un spectre d'émission simulé, obtenu à partir du logiciel LIFBASE (Luque, [1998]), de la transition C-X (0,0) de CH.

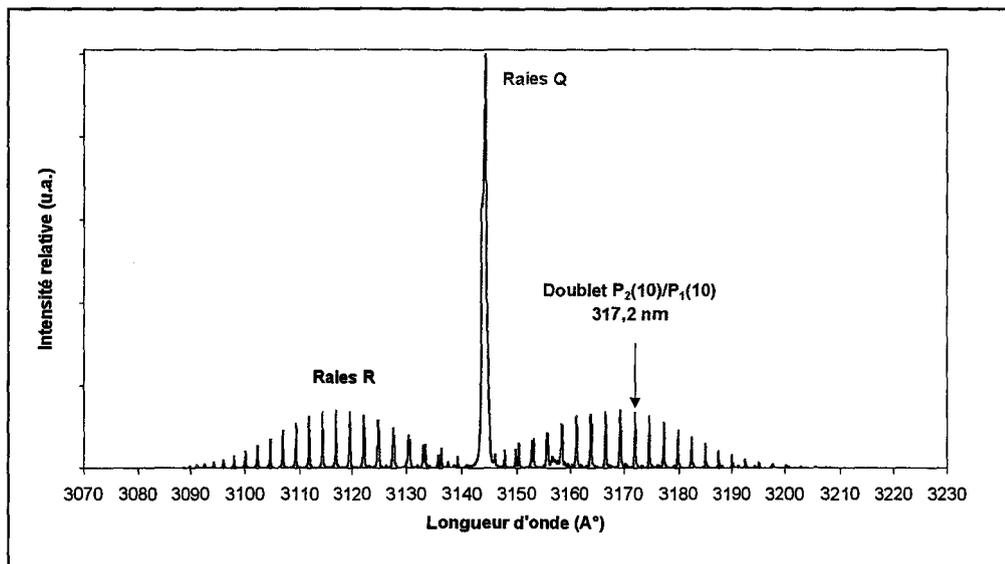


Figure 3 : Spectre simulé d'émission de CH C-X (0,0) à $T = 1700$ K,
d'après LIFBASE (Luque [1998])

On peut voir que la bande correspondant aux raies Q est très étroite ($< 0,4$ nm) et représente 50 % de la fluorescence émise ($A_{\text{branche Q}}/\Sigma A$). Cette propriété constitue un avantage unique par rapport aux autres systèmes d'excitation/détection proposés dans la littérature car une collection de la fluorescence selon la branche Q (raie d'excitation $P_1(10)$) permet de minimiser l'impact des processus parasites tels que la diffusion ou l'émission propre de la flamme.

La détection de l'état C de CH par FIL est cependant parasitée par la fluorescence de l'espèce OH dans la région spectrale 310-320 nm qui correspond à la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. La figure 4a représente un spectre d'excitation FIL expérimental obtenu dans la zone réactionnelle de notre flamme de méthane stœchiométrique, la fluorescence étant collectée selon la branche Q discutée précédemment. La figure 4b représente les spectres d'excitation FIL simulés (LIFBASE) de CH (en rouge) et OH (en bleu), obtenus à $T = 1700$ K. En comparant les deux spectres (expérimental et calculé), on constate que le doublet $P_2(10)/P_1(10)$ de la bande C-X de CH est très bien isolé des raies de OH. Notons que le spectre expérimental de OH est « biaisé » car la bande passante de détection est centrée à $314,4 \pm 1$ nm.

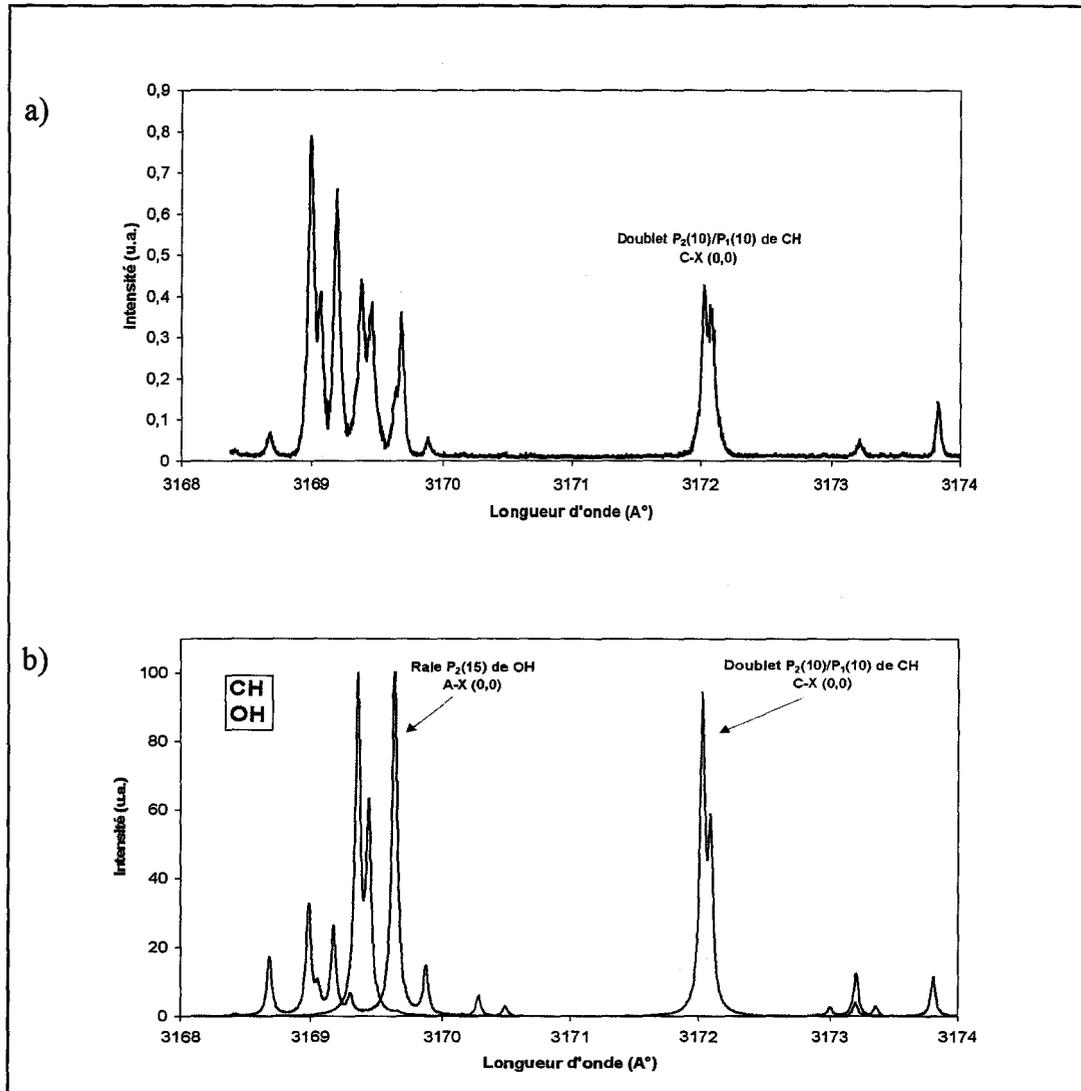


Figure 4 : Spectres d'excitation FIL des espèces CH (C-X) et OH (A-X)

a) Spectre expérimental obtenu dans la zone réactionnelle (maximum de concentration de CH) de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique ($\lambda_{\text{Collection}} = 314,4 \pm 1 \text{ nm}$)

b) Spectres simulés de CH et OH (normalisés arbitrairement) obtenus à $T = 1700 \text{ K}$, d'après LIFBASE (Luque [1998])

Dans ce travail, nous avons donc choisi le schéma d'excitation/détection proposé par Moreau et coll. (Moreau [2003]), en l'appliquant cette fois-ci dans une flamme basse pression. L'espèce CH a été mesurée par FIL, au pic temporel du signal et en régime linéaire en énergie ($E_{\text{Laser}} \approx 100 \mu\text{J}$). Le radical CH a été excité selon la raie P₁(10) de la transition C-X (0,0), la fluorescence a été détectée sur la branche Q de cette même transition (bande passante de 1 nm centrée autour de 314,4 nm).

Cette méthode a permis d'obtenir des mesures de CH, indépendantes des variations de quenching, avec un très bon rapport signal/bruit (50 :1).

La figure 5 représente l'évolution du facteur de Boltzmann du niveau rotationnel $N''=10$ en fonction de la température. On constate une faible variation du facteur de Boltzmann ($\pm 14\%$) dans la gamme de température 1000-1900 K.

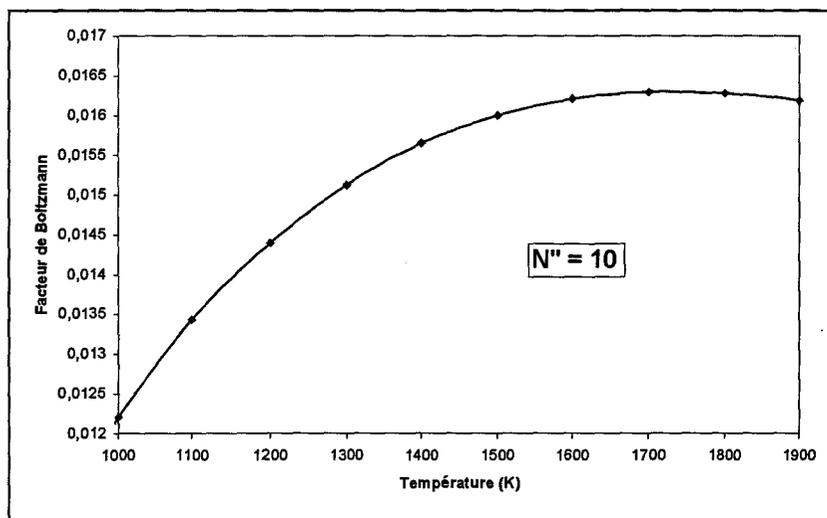


Figure 5 : Evolution du facteur de Boltzmann du niveau rotationnel $N''=10$ de la transition C-X (0,0) de CH en fonction de la température

IV-1-3- Mesure des profils de concentration relative

Les profils de concentration relative de CH ont été mesurés dans chaque flamme par Fluorescence Induite par Laser. Pour cela, nous avons utilisé le schéma d'excitation/détection discuté précédemment. Le signal de fluorescence, moyenné sur 200 tirs laser et corrigé des variations d'énergie du laser, est mesuré pour chaque hauteur dans la flamme (mesure tous les 250 μm). Pour chaque flamme, la mesure du profil de concentration relative de CH est effectuée deux fois, puis on effectue une moyenne de ces deux profils. La figure 6 représente les profils de concentration relative mesurés dans la flamme de méthane stœchiométrique. On obtient une très bonne reproductibilité des mesures. Une reproductibilité équivalente a été obtenue pour toutes les autres flammes étudiées dans ce travail. Rappelons que dans le cas de l'excitation de l'état prédissocié C de CH, les variations de quenching en fonction de la distance au brûleur sont négligeables, les profils représentant le signal de fluorescence en

fonction de la distance au brûleur sont donc directement représentatifs des profils de population rotationnelle.

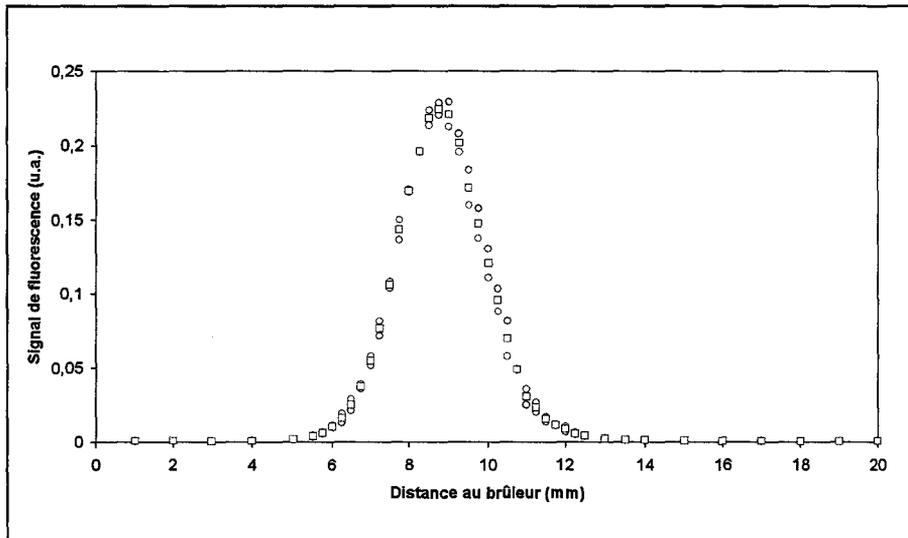


Figure 6 : Profils de concentration relative de CH dans la flamme de méthane stœchiométrique
(o : série 1, o : série 2, □ : moyenne)

IV-1-4- Lien entre les différentes flammes

Le lien entre les différentes flammes et la flamme de référence (flamme de méthane stœchiométrique) est obtenu en mesurant les rapports des signaux de fluorescence $\frac{SF_{Flamme}}{SF_{Référence}}$ (Chapitre II) au maximum de concentration de CH.

Les résultats sont synthétisés dans les tableaux suivants.

Hydrocarbure	C ₁	C ₁ C ₂	C ₁ C ₃	C ₁ C ₂ C ₃
$\frac{SF_{FlammePauvre}}{SF_{FlammeRéférence}}$	0,191 ± 4 %	0,198 ± 6,5 %	0,200 ± 6,5 %	0,214 ± 6,5 %
$\frac{SF_{FlammeStœchiométrique}}{SF_{FlammeRéférence}}$	1	0,950 ± 2,5 %	0,959 ± 2,5 %	0,915 ± 2,5 %
$\frac{SF_{FlammeRiche}}{SF_{FlammeRéférence}}$	2,217 ± 4 %	1,986 ± 6,5 %	1,868 ± 6,5 %	1,843 ± 6,5 %

Tableau 2 : Rapports des signaux de fluorescence entre toutes les flammes et la flamme de référence au maximum de concentration de CH

Les rapports des signaux de fluorescence correspondent aux rapports des populations rotationnelles $\frac{N_{Flamme}}{N_{Référence}}$ au maximum de concentration de CH. En effet, dans le cas de l'excitation d'un état électronique prédissocié (état C), les variations du rendement quantique de fluorescence entre les flammes peuvent être négligées.

Les rapports de populations totales $\frac{N_{TotFlamme}}{N_{TotRéférence}}$ entre toutes les flammes et la flamme de référence sont ensuite obtenus en prenant en compte les variations du facteur de Boltzmann et de la température (Tableau 3).

Hydrocarbure	C ₁	C ₁ C ₂	C ₁ C ₃	C ₁ C ₂ C ₃
$\frac{N_{TotFlammePauvre}}{N_{TotRéférence}}$	0,200	0,203	0,206	0,219
$\frac{N_{TotFlammeStoechiométrique}}{N_{TotRéférence}}$	1	0,977	0,970	0,916
$\frac{N_{TotFlammeRiche}}{N_{TotRéférence}}$	2,210	1,980	1,868	1,840

Tableau 3 : Rapports des populations totales de CH entre toutes les flammes et la flamme de référence (au maximum de concentration de CH)

Finalement les rapports des fractions molaires de CH sont calculés en prenant en compte la température des flammes au pic de concentration de CH (Tableau 4). L'incertitude intègre maintenant celle due à la détermination de la température.

Hydrocarbure	C ₁	C ₁ C ₂	C ₁ C ₃	C ₁ C ₂ C ₃
$\frac{X_{FlammePauvre}}{X_{Référence}}$	0,168 ± 8 %	0,179 ± 10 %	0,182 ± 10 %	0,194 ± 10 %
$\frac{X_{FlammeStoechiométrique}}{X_{Référence}}$	1	0,863 ± 6 %	0,905 ± 6 %	0,910 ± 6 %
$\frac{X_{FlammeRiche}}{X_{Référence}}$	2,348 ± 8 %	2,133 ± 10 %	1,868 ± 10 %	1,882 ± 10 %

Tableau 4 : Rapports des fractions molaires de CH entre toutes les flammes et la flamme de référence (au maximum de concentration de CH)

Globalement, on constate que les flammes pauvres contiennent environ 5 fois moins de CH que les flammes stœchiométriques et les flammes riches 2 fois plus.

Compte tenu des incertitudes, ces résultats montrent que les flammes de mélange contiennent légèrement moins de CH (environ 10 %) que les flammes de méthane, excepté en milieu pauvre.

La dernière étape, permettant d'obtenir les profils de concentration de CH en valeur absolue dans toutes les flammes, est la détermination de la concentration absolue de CH dans la flamme de référence. Ceci a été réalisé à l'aide de la technique d'absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy.

IV-2- MESURE DU RADICAL CH PAR CAVITY RINGDOWN SPECTROSCOPY

Compte tenu de l'importance du radical CH dans les processus de combustion, de nombreuses études ont été effectuées afin de mesurer quantitativement cette espèce. Luque et coll. (Luque [1996a]) ont obtenu des mesures de concentration absolue de CH dans les flammes prémélangées, stabilisées à basse pression, à l'aide des techniques de diffusion Rayleigh et Raman. Cette méthode a ensuite été utilisée dans des flammes de type bec Bunsen à pression atmosphérique (Klein-Douwel [2001]) et différentes flammes stabilisées à basse pression (Berg [2000]).

Avec l'essor récent de la technique Cavity Ring-Down Spectroscopy, les études concernant la détermination quantitative de l'espèce CH se sont multipliées. Dans les études de flammes par CRDS, les trois transitions A-X, B-X et C-X ont été utilisées pour déterminer les concentrations absolues de CH. Le choix de la transition dépend de plusieurs facteurs tels que les sources laser et les miroirs CDRS disponibles. Le tableau 5 regroupe l'ensemble des mesures du radical CH réalisées par CRDS dans des flammes laminares.

Notons que si la prédissociation de l'état excité (ici l'état C de CH) affecte le rendement quantique de fluorescence, elle n'a pas d'effet sur les mesures d'absorption.

D'ailleurs, comme l'ont suggéré Derzy et coll. (Derzy [1999]), la sensibilité de détection de CH par CRDS est plus grande en utilisant la transition C-X car sa section efficace d'absorption est 30% supérieure à celle de la transition A-X. Cependant, Thoman et coll. (Thoman [2000]) obtiennent un meilleur résultat sur la bande A-X car leurs miroirs CRDS sont nettement meilleurs dans cette gamme de longueurs d'onde.

Référence	Flamme	Absorption	
		Transition	Longueur d'onde (nm)
Evertsen [1999]	CH ₄ /air C ₂ H ₂ /O ₂ P= 1 Atm	A-X	430
Derzy [1999]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 30 Torr	C-X	314,5
Mercier [1999b]	CH ₄ /air (Flamme de diffusion) P= 1 Atm	C-X	314-317
Thoman [2000]	CH ₄ /O ₂ /Ar P= 31 Torr	A-X	420-431
Mercier [2001b]	CH ₄ /O ₂ /NO P= 11,5 Torr	B-X	387
Luque [2001]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ + NO P= 25 Torr	B-X	388,3
Evertsen [2003]	CH ₄ /air P = 1 Atm	A-X	430

Tableau 5 : Quelques exemples de mesures du radical CH par CRDS dans des flammes laminares

Dans notre travail, nous avons utilisé la transition C-X de CH pour mesurer cette espèce par CRDS. La raie utilisée est la même que dans le cas des mesures par FIL : la raie P₁(10). La figure 7a représente un spectre CRDS (pertes par passages en fonction de la longueur d'onde) expérimental de CH obtenu dans la flamme de méthane stœchiométrique. La figure 7b représente les spectres d'absorption simulés de CH et OH à 1700 K, normalisés arbitrairement.

Ces spectres d'absorption montrent, comme dans le cas de la FIL, que le doublet $P_2(10)/P_1(10)$ de CH (C-X) est parfaitement isolé des raies d'absorption de OH (A-X) ou de toute autre espèce.

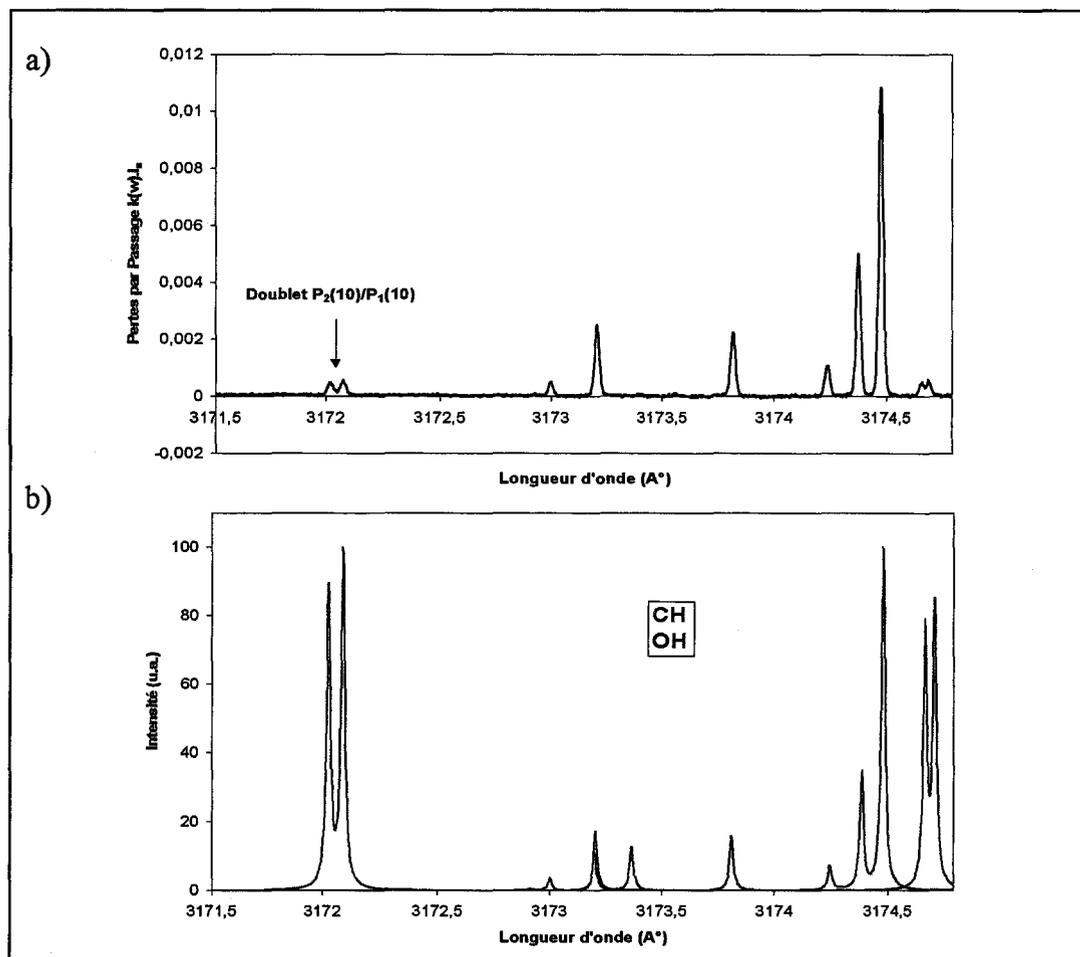


Figure 7 : Spectres d'absorption des espèces CH (C-X) et OH (A-X)

c) *Spectre CRDS expérimental obtenu dans la zone réactionnelle (maximum de concentration de CH) de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ stœchiométrique*

d) *Spectres simulés de CH et OH (normalisés arbitrairement) obtenus à $T = 1700$ K, d'après LIFBASE (Luque [1998])*

Mais, contrairement à l'expérience par FIL (cf. Figure 4), le spectre d'absorption expérimental de OH est bien conforme au spectre simulé. La comparaison entre le spectre d'absorption et le spectre FIL (lorsque la totalité de la fluorescence est collectée, c'est-à-dire lorsque le spectre n'est pas « biaisé ») permet d'ailleurs d'apporter des informations sur le rendement quantique de fluorescence, puisqu'en adoptant l'écriture simplifiée suivante :

$$S_{Fluo} \propto N_J^n \cdot B_{J'J} \cdot \frac{A}{A+Q+P}$$

$$S_{CRDS} \propto N_J^n \cdot B_{J'J}$$

on voit que le rapport des deux signaux CRDS et FIL conduit à la détermination du rendement quantique de fluorescence $A/(A+Q+P)$.

La figure 8 représente une comparaison des spectres expérimentaux d'absorption et de FIL avec les spectres simulés par LIFBASE pour le doublet $P_2(10)/P_1(10)$. Alors que l'on a un accord très satisfaisant pour les spectres (mesuré et calculé) d'absorption, la comparaison des spectres FIL fait apparaître une divergence au niveau de la raie $P_1(10)$. La base de données de LIFBASE, relative à la transition C-X de CH, qui est essentiellement issue des travaux de Brzozowski (Brzozowski [1976]) et Ubachs (Ubachs [1986]), introduit une durée de vie de l'état F_1 de 4 ns, alors que celle de l'état F_2 est de l'ordre de 7 ns. La comparaison a été effectuée sur plusieurs niveaux au cours de la thèse et permettra de proposer des valeurs expérimentales des taux de prédissociation des niveaux sondés. Cette approche a déjà été réalisée par Spaanjaars et coll. (Spaanjaars [1997]) pour obtenir le taux de prédissociation de OH ($A^2\Sigma^+$, $v'=3$).

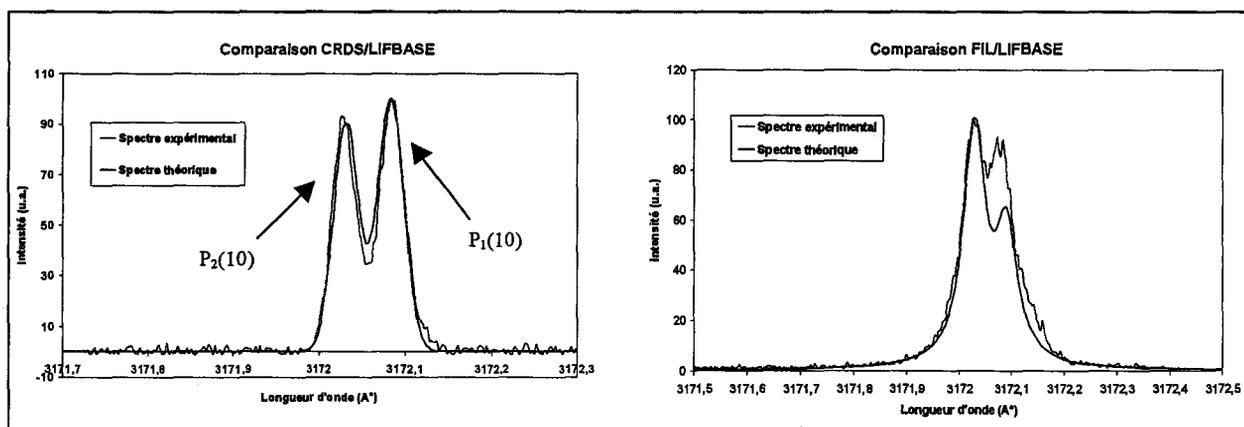


Figure 8 : Spectre d'absorption (CRDS) et spectre FIL selon le doublet $P_2(10)/P_1(10)$ de CH C-X

— Spectre expérimental

— Spectre simulé (LIFBASE, $T=1700$ K)

Finalement, la concentration absolue de CH a été mesurée au maximum du pic de CH ($d= 8,75$ mm) dans la flamme de méthane stœchiométrique (flamme de référence) à partir de la raie d'absorption $P_1(10)$ de la transition C-X (0,0).

La raie $P_1(10)$ forme un doublet avec la raie $P_2(10)$, les balayages en longueur d'onde (profils de raie) de ce doublet sont présentés sur la figure 9. On voit que les résultats sont bien reproductibles.

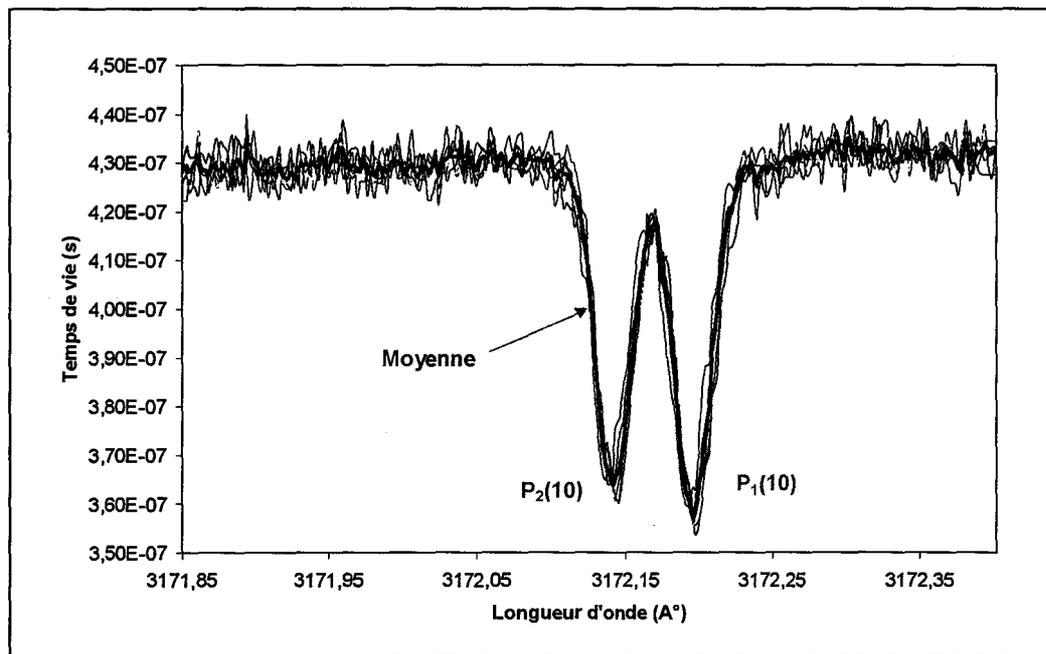


Figure 9 : Spectre du temps de vie de l'impulsion laser selon le doublet $P_2(10)/P_1(10)$ de la transition C - X (0,0) de CH, obtenu au maximum du pic de CH dans la flamme de méthane stœchiométrique

Le spectre moyen a ensuite été transformé en spectre d'absorption (pertes par passage en fonction de la longueur d'onde), puis le doublet $P_2(10)/P_1(10)$ a été déconvolué à l'aide du logiciel Origin 6.1, de manière à obtenir l'aire individuelle de la raie $P_1(10)$ (Figure 10).

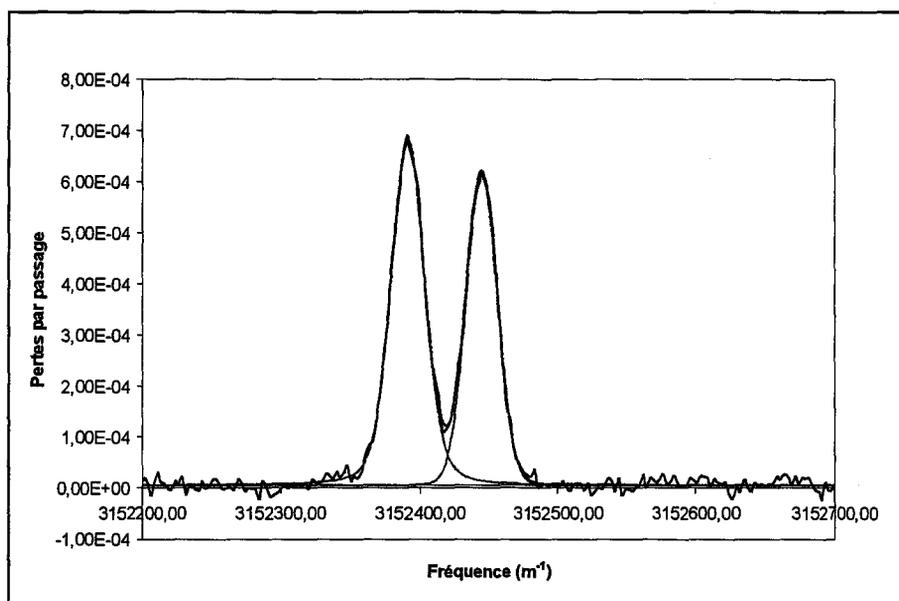


Figure 10 : Déconvolution du doublet $P_2(10)/P_1(10)$ de la transition $C - X (0,0)$ de CH

A partir de l'aire de la raie ainsi mesurée et du calcul de concentration détaillé en annexe (Annexe I), on obtient une population rotationnelle, au maximum de CH dans la flamme de référence :

$$N_{J''} = 1,07 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

Soit une population totale pour une température au pic de CH de 1630 K :

$$N_{\text{Tot}} = 6,59 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

Soit encore une fraction molaire : $X_{\text{CH}} = 3,37 \text{ ppm}$.

L'incertitude sur la mesure absolue de CH par CRDS est estimée à $\pm 9 \%$, elle prend en compte la reproductibilité des spectres CRDS, l'incertitude sur la détermination de l'aire de la raie et l'incertitude sur la mesure de température.

Rappelons que la technique CRDS est une méthode intégrée, c'est-à-dire qu'elle prend en compte l'absorption de l'espèce sur tout le diamètre de la flamme, considérant une répartition homogène de l'espèce le long du brûleur. Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre II de ce manuscrit, les flammes étudiées dans ce travail présentent des inhomogénéités dans la répartition radiale de l'espèce CH.

La mesure CRDS doit alors être corrigée de ces inhomogénéités. Cette correction a été déterminée à l'aide de mesures d'imagerie de fluorescence.

IV-3- IMAGERIE DE CH

L'imagerie de fluorescence 1D spectrale de CH a été réalisée en excitant la raie $P_1(10)$ de la transition C-X (0,0) et en collectant la fluorescence sur la totalité de la bande C-X (0,0). Pour chaque hauteur dans la flamme (tous les 200 μm), on obtient une image 1D dont l'axe des ordonnées représente la dimension spatiale (diamètre de la flamme) et l'axe des abscisses représente la longueur d'onde (Figure 11). Pour chaque position, on enregistre une image en résonance avec la raie $P_1(10)$ à laquelle on soustrait l'image hors résonance, chaque image est moyennée sur 50 tirs laser. On voit alors apparaître les signaux de fluorescence issus des trois branches R, Q et P.

Les raies P sont fortement perturbées par un signal parasite provenant de la diffusion du laser à l'intérieur de l'enceinte basse pression et au niveau des fenêtres de l'enceinte. Cette diffusion entache surtout les mesures (sur la branche P) aux extrémités du brûleur (plus proches des parois de l'enceinte) comme le montre l'image de la figure 11. Cette difficulté n'était pas apparue lors des mesures sur le brûleur Wolfhard-Parker à pression atmosphérique (Moreau [2003]) et nous avons même été amenés à décaler de 2 ns l'ouverture de la porte de la caméra afin d'atténuer les effets de diffusion parasite. Ceci nous a conduit à utiliser une énergie laser bien supérieure à celle utilisée lors des mesures locales au centre du brûleur afin d'augmenter le rapport signal/bruit aux extrémités de la flamme.

Grâce à la dispersion du spectromètre utilisé, il est possible de sélectionner les raies R et Q, suffisamment séparées des raies P parasitées, permettant la détermination du profil radial de CH avec une bonne précision.

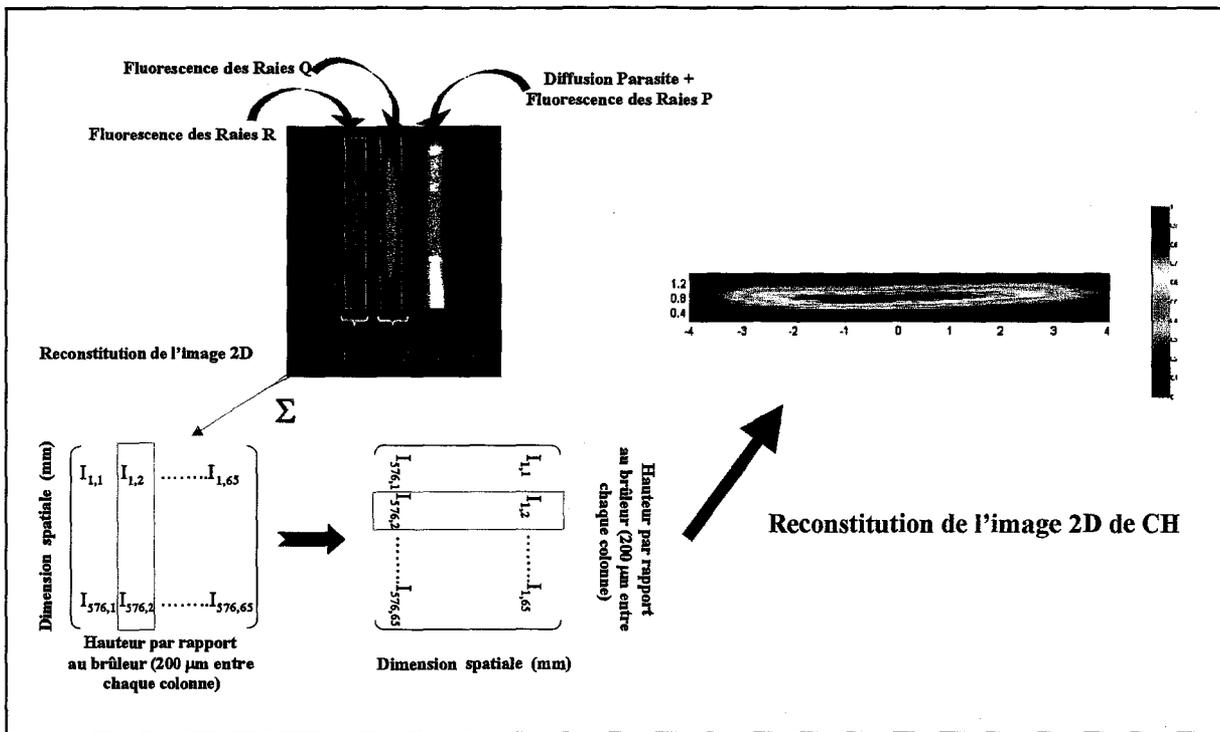


Figure 11 : Reconstitution de l'image de fluorescence 2D de CH à partir des images 1D-spectrales

L'image 2D de CH est ensuite reconstituée en sommant, pour chaque hauteur dans la flamme, les signaux de fluorescence des raies R et Q. On obtient alors une matrice représentant le signal de CH selon la dimension spatiale pour chaque hauteur dans la flamme, ce qui permet de reconstituer l'image 2D (Figure 11). Notons que nous avons tenté de réaliser des images 2D directes de CH par FIL à l'aide d'un plan laser. Il s'est avéré, qu'en l'absence de filtre interférentiel permettant de rejeter la lumière diffusée de façon satisfaisante, les images de CH étaient très bruitées au voisinage des bords du brûleur. Néanmoins, ces images sont qualitativement similaires à celles obtenues par FIL 1D spectrale.

L'image de fluorescence 2D reconstituée (à partir des images 1D spectrales) de CH dans la flamme de méthane stœchiométrique est présentée sur la figure 12. Nous avons également représenté une coupe transversale au centre de la flamme (maximum de concentration de CH). Celle-ci montre bien que la répartition de l'espèce CH est en forme de « cloche » et non en forme de créneau comme dans le cas idéal d'une flamme monodimensionnelle.

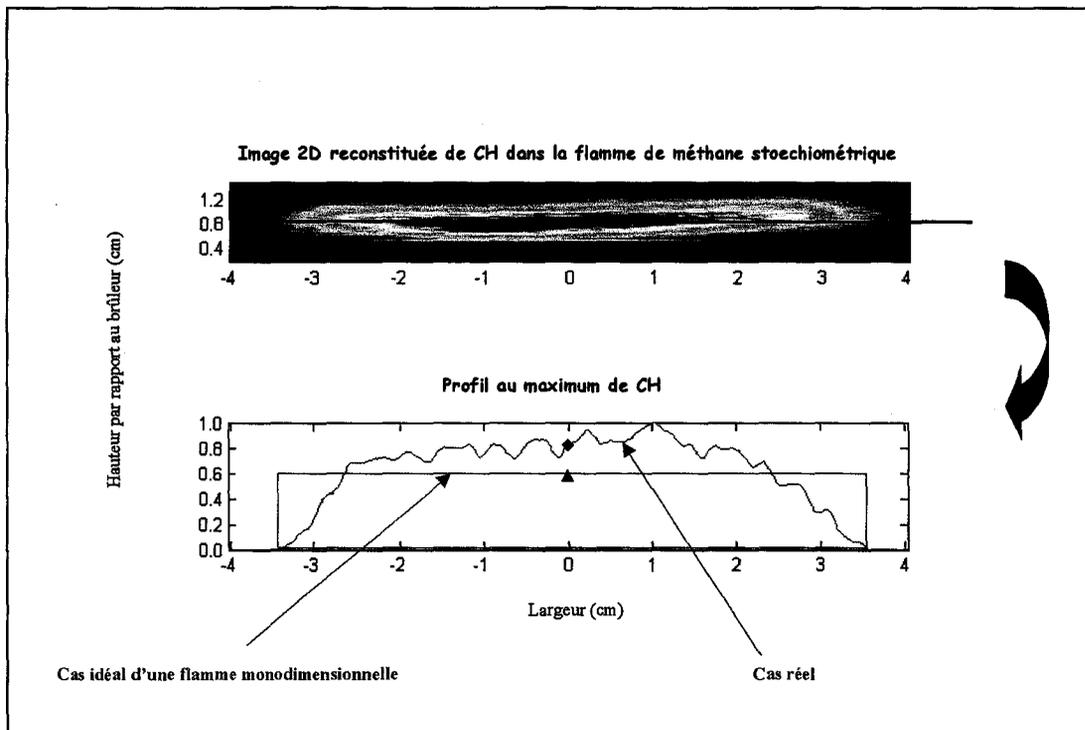


Figure 12 : Principe de détermination de la correction due aux inhomogénéités dans la répartition spatiale de CH

En imposant l'égalité des aires sous les deux coupes transversales (répartition réelle et cas idéal d'une flamme monodimensionnelle), ce qui correspondrait à une absorption intégrée équivalente, on peut en déduire la valeur de la concentration au centre du brûleur dans la flamme « réelle ». On constate que l'hypothèse d'une flamme plate entraîne une sous-estimation de la concentration au centre du brûleur de + 25 %. La précision sur la détermination de cette correction est estimée à 30 %, soit une correction de $(25 \pm 7,5) \%$. La contribution du signal de CH en dehors des limites du brûleur (expansion) est faible et a été négligée dans le calcul de correction.

Si l'on se réfère à la littérature, les deux seules équipes présentant des mesures d'imagerie de fluorescence de CH dans des flammes basse pression sont Luque et coll. (Luque [2001]) et Thoman et coll. (Thoman [2000]). Les images de CH présentées dans ces publications ont été discutées dans le chapitre II de ce manuscrit. La correction apportée à la mesure CRDS de CH en prenant en compte les inhomogénéités de la flamme est du même ordre de grandeur que celle de Luque et coll. (Luque [2001]) (30 %), malgré l'utilisation d'un brûleur différent (flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ de richesse 1,07; stabilisée à 25 Torr sur un brûleur de

type McKenna). Thoman et coll. (Thoman [2000]), quant à eux, ont étudié la répartition radiale de CH dans une flamme CH₄/O₂/Ar riche stabilisée à 31 Torr (brûleur McKenna). Ces auteurs montrent, d'une part que le profil radial de CH est relativement constant le long du brûleur et, d'autre part, que l'expansion du signal de CH en dehors des limites du brûleur est négligeable (< 10 %). Bien que notre flamme s'apparente plus à celle de Thoman et coll., les auteurs n'effectuent aucune correction de la concentration absolue de CH au centre de la flamme.

A titre de comparaison, nous avons calculé la correction à apporter à la mesure de OH dans les gaz brûlés de la flamme de méthane stœchiométrique, à partir d'une image de fluorescence 2D. Nous obtenons une correction de + 14 % avec une contribution d'environ 10 % due à l'expansion radiale de la flamme en dehors des limites du brûleur (6,8 cm). Ce résultat montre que les inhomogénéités dans la répartition radiale des espèces s'amenuisent dans la zone des gaz brûlés, par contre, l'expansion de la flamme est plus prononcée.

Finalement, après correction des inhomogénéités dans la répartition radiale de CH, nous obtenons, dans la flamme de référence, une population rotationnelle maximale de CH (d = 8,75 mm):

$$N_{J''=1} = 1,34 \times 10^{+10} \text{ cm}^{-3}$$

soit une population totale : $N_{\text{Tot}} = 8,23 \times 10^{+11} \text{ cm}^{-3}$

soit encore une fraction molaire : $X_{\text{CH}} = 4,2 \pm 0,6 \text{ ppm}$

L'incertitude finale sur la concentration absolue de CH dans la flamme de référence est de $\pm 15 \%$, elle prend en compte l'incertitude sur la mesure CRDS elle-même, ainsi que l'incertitude sur la correction due aux inhomogénéités.

A partir de la mesure de la concentration absolue de CH dans la flamme de référence et des rapports des signaux de fluorescence reliant toutes les flammes, l'ensemble des profils relatifs de CH a été calibré en absolu. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

IV-4- RESULTATS: PROFILS DE CONCENTRATION ABSOLUE DE CH

Les profils de fraction molaire de CH dans les toutes les flammes étudiées sont présentés sur les figures 13 à 16, par type d'hydrocarbure.

L'évolution des profils de CH avec la richesse montre un déplacement de la zone réactionnelle de la flamme lorsque l'on s'éloigne de la stoechiométrie.

Le tableau 6 regroupe les valeurs maximales (au pic de CH) des fractions molaires de CH (en ppm) dans les différentes flammes.

	Pauvre $\phi = 0,7$	Stoechiométrique $\phi = 1,0$	Riche $\phi = 1,25$
C₁	0,7 ± 0,2	4,2 ± 0,6	9,9 ± 2,3
C₁C₂	0,75 ± 0,2	3,6 ± 0,7	9 ± 2,2
C₁C₃	0,8 ± 0,2	3,8 ± 0,8	7,8 ± 2
C₁C₂C₃	0,8 ± 0,2	3,8 ± 0,8	7,9 ± 2

Tableau 6 : Fractions molaires maximales (en ppm) de CH dans les flammes étudiées

Compte tenu des incertitudes, il est difficile de conclure sur l'influence des hydrocarbures en C₂ et C₃ sur la quantité de CH présente dans nos flammes, même si l'on peut constater tout de même une légère diminution de la quantité de CH dans les flammes de mélange stoechiométriques et riches.

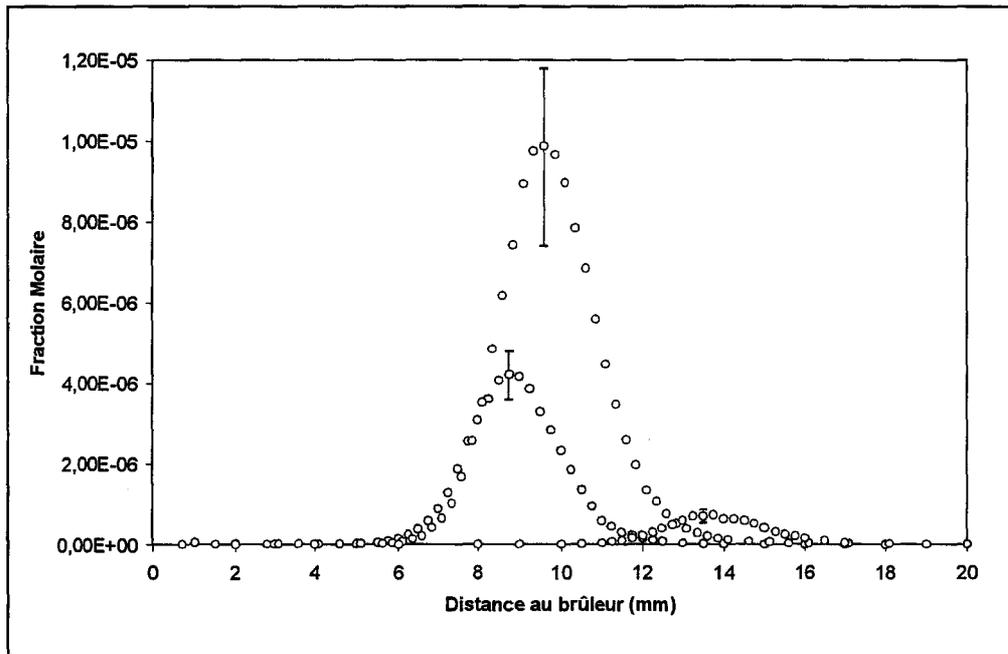


Figure 13 : Profils de fraction molaire de CH dans les flammes de méthane
 ○ Flamme stœchiométrique, ○ Flamme riche, ○ Flamme pauvre

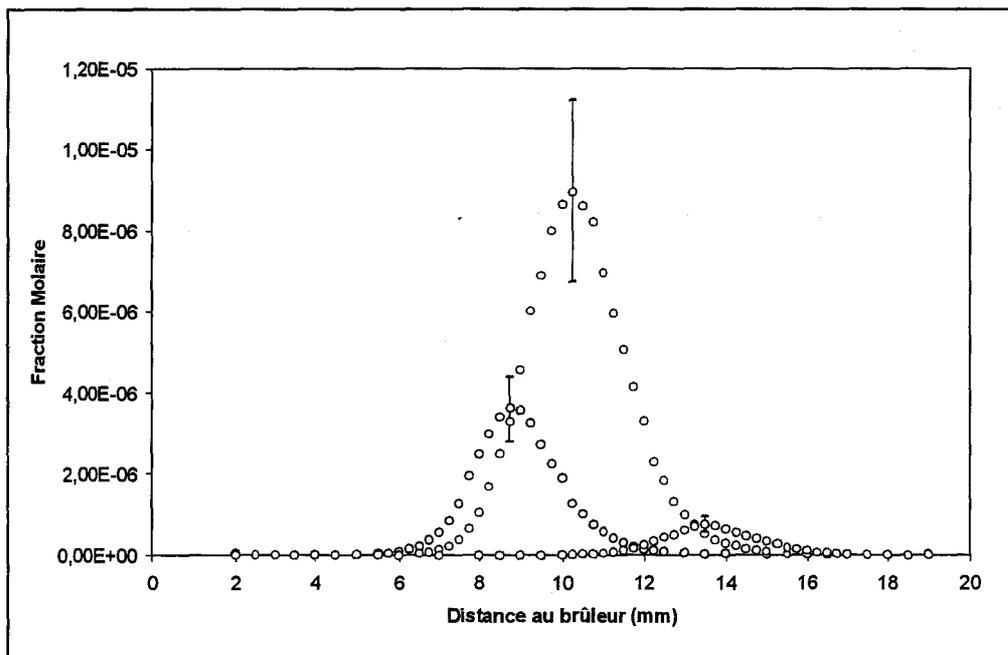


Figure 14 : Profils de fraction molaire de CH dans les flammes de méthane/éthane
 ○ Flamme stœchiométrique, ○ Flamme riche, ○ Flamme pauvre

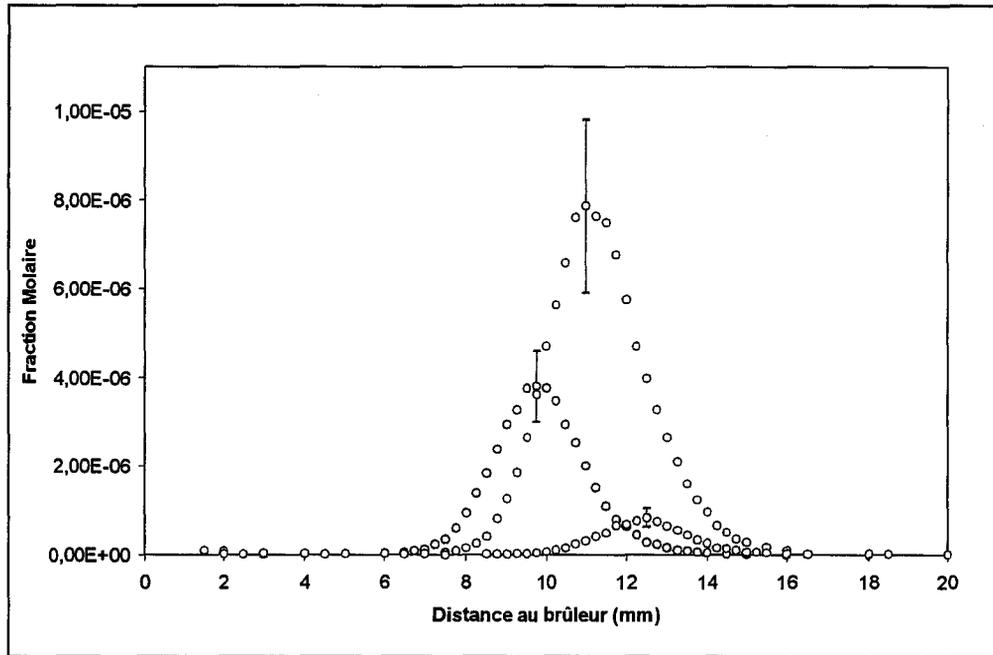


Figure 15 : Profils de fraction molaire de CH dans les flammes de méthane/propane
○ Flamme stœchiométrique, ○ Flamme riche, ○ Flamme pauvre

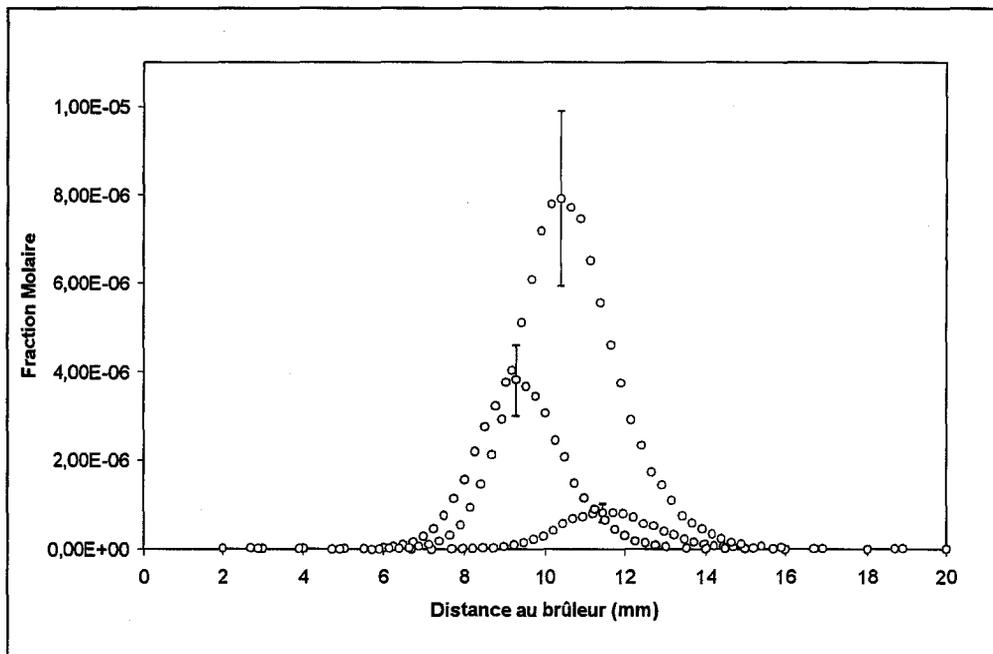


Figure 16 : Profils de fraction molaire de CH dans les flammes de méthane/éthane/propane
○ Flamme stœchiométrique, ○ Flamme riche, ○ Flamme pauvre

IV-5- CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons développé une méthode de mesure en absolu du radical CH en prenant en compte les inhomogénéités dans la répartition de cette espèce le long du diamètre de la flamme. Pour cela, plusieurs techniques laser ont été couplées: la FIL locale, la CRDS et l'imagerie de fluorescence. Nous obtenons alors une mesure avec une précision finale de $\pm 15 \%$ dans la flamme de référence et de $\pm 20-25 \%$ dans les autres flammes. L'étude de la non-homogénéité de la flamme a conduit à une correction de la mesure de 25 %. Nos résultats sont cohérents avec les quelques résultats de la littérature (Berg [2000], Luque [2001], Thoman [2000]) tant sur le plan quantitatif que sur l'incertitude estimée. On constate, pour un même mélange, une variation de la concentration de CH d'un facteur 10 entre les richesses extrêmes (0,7/1,25). Par contre, compte tenu des incertitudes, il est difficile de conclure quant à l'influence de l'éthane et du propane sur la concentration absolue de CH. On peut deviner une faible diminution de la quantité de CH dans les flammes de mélange, cet aspect sera développé plus en détail lors des comparaisons expérience/modélisation (Chapitre VI). Rappelons toutefois que, dans cette étude, les proportions d'éthane et de propane ajoutées au méthane restent faibles (2 à 9 %).

CHAPITRE V : MESURE DES PROFILS DE NO

<u>V-1- MESURE DE L'ESPECE NO PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER</u>	115
<u>V-1-1- Choix du schéma d'excitation/détection</u>	115
<u>V-1-2- Mesure des profils de concentration relative</u>	119
<u>V-1-3- Lien entre les différentes flammes</u>	122
<u>V-2- MESURE DE L'ESPECE NO PAR CAVITY RINGDOWN SPECTROSCOPY</u>	124
<u>V-2-1- Définition de la correction</u>	126
<u>V-2-2- Calcul de la correction</u>	130
<i>V-2-2-1- Mesure du profil radial de température : $T(r)$</i>	130
<i>V-2-2-2- Influence du niveau vibrationnel</i>	132
<i>V-2-2-3- Influence du niveau rotationnel</i>	133
<u>V-2-3- Mesure de la concentration absolue de NO</u>	134
<i>V-2-3-1- Mesure dans la flamme dopée</i>	135
<i>V-2-3-2- Mesure dans la flamme de référence</i>	138
<u>V-3- RESULTATS : PROFILS DE CONCENTRATION ABSOLUE DE NO</u>	140
<u>V-4- CONCLUSION</u>	144

CHAPITRE V : MESURE DES PROFILS DE NO

Le monoxyde d'azote NO est l'oxyde d'azote majoritairement formé dans les processus de combustion, il a donc fait l'objet de nombreuses études. Il est considéré comme contribuant à la formation du « trou d'ozone », s'oxydant rapidement en NO₂, lui-même à l'origine de la formation d'acide nitrique HNO₃ atmosphérique, étroitement impliqué dans le phénomène des pluies acides. Il est présent en quantité très faible dans les flammes basse pression, sa détection requiert donc des techniques très sensibles. Les techniques de chromatographie en phase gaz ne sont pas assez sensibles pour doser cette espèce dans les flammes basse pression, les techniques de diagnostic laser apparaissent alors très attractives puisqu'elles permettent de doser NO avec une grande sensibilité. Dans ce travail, les profils de population relative de NO des différentes flammes ont été mesurés par Fluorescence Induite par Laser, puis calibrés en absolu par Cavity Ring-Down Spectroscopy.

V-1- MESURE DE L'ESPECE NO PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER**V-1-1- Choix du schéma d'excitation/détection**

La majorité des mesures de NO par FIL dans les flammes a été réalisée dans la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (0,0)$ centrée vers 226 nm. Le tableau 1 regroupe quelques exemples de mesure de NO par FIL dans des flammes laminaires.

Référence	Flamme	Excitation		Détection	
		Transition	Longueur d'onde (nm)	Transition	Longueur d'onde (nm)
Chou [1983]	CH ₄ /O ₂ /air NH ₃ /O ₂ /N ₂ P= 1 Atm	A-X (0,1)	236,7	A-X (0,3)	258
Cattolica [1988]	H ₂ /O ₂ /Ar/NO P= 76 Torr	A-X (1,0)	214,3	A-X (1,4)	252,2
Heard [1992]	CH ₄ /air P= 30 Torr	A-X (0,0)	225,8	A-X (0,1) A-X (0,2)	235-250
Reisel [1994]	C ₂ H ₆ /O ₂ /N ₂ P= 3-14,6 Atm	A-X (0,0)	225,5	A-X (0,1)	236
Thomsen [1997]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 1-14,6 Atm	A-X (0,0)	225,5	A-X (0,1)	234-237
Berg [1998]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 25-30 Torr	A-X (0,0)	226,5	A-X (0,3)	259
Desgroux [1998]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ + CH ₃ Cl... P= 40 Torr	A-X (0,0)	225,4	A-X (0,2)	245
Gasnot [1999]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P= 40 Torr	A-X (0,0)	226	A-X (0,2)	245
Atakan [2000]	C ₃ H ₈ /air + NO P= 38 Torr	A-X (0,0)	225,6	A-X	230-400
Ravikrishna [2000]	CH ₄ /air C ₂ H ₆ /air (Flammes à contre- courant) P= 1 Atm	A-X (0,0)	225,5	A-X (0,1)	234-237
Mercier [2001b]	CH ₄ /O ₂ /NO P= 11,5 Torr	A-X (0,0)	225,3	A-X (0,2)	247
Pillier [2002]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ + NO P= 33 Torr	A-X (0,0)	225,6	A-X (0,2)	247

Tableau 1 : Quelques exemples de mesures de NO par FIL dans des flammes laminaires

Dans la région spectrale de la bande A-X(0,0) (226 nm), la fluorescence de NO peut être parasitée par la fluorescence du dioxygène (bande de Schumann Runge $B^3\Sigma^-X^3\Sigma^+$). La figure 1 montre la superposition des spectres d'excitation de NO (expérimental) et de O₂ (calculé).

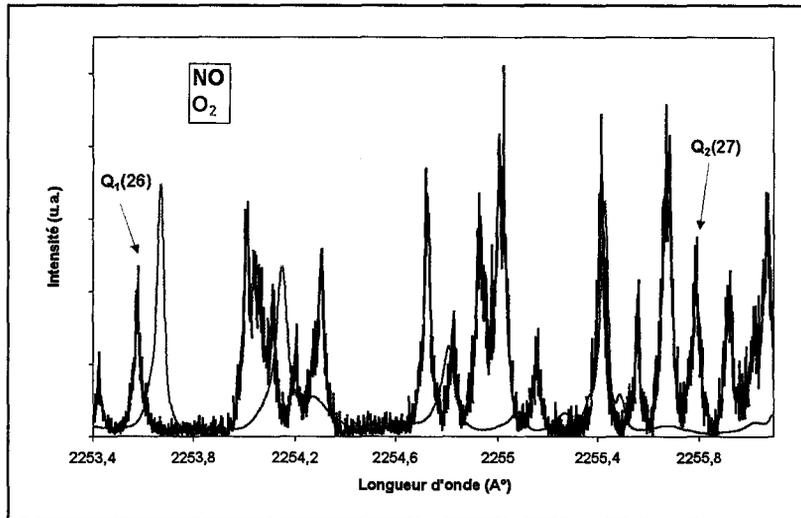


Figure 1 : Spectres d'excitation de NO et O₂

- Spectre d'excitation expérimental de NO (A-X (0,0)) obtenu dans les gaz brûlés de la flamme de méthane stœchiométrique ($\lambda_{\text{Collection}} = 247 \pm 1,7 \text{ nm}$)
- Spectre d'excitation calculé de O₂ (bande de Schumann Runge $B^3\Sigma^-X^3\Sigma^+$) à $T=2000 \text{ K}$, $P=1 \text{ bar}$ (Jamette [2001])

Dans les études précédentes (Desgroux [1998], Gasnot [1999]), réalisées au Laboratoire, la raie d'excitation utilisée pour sonder NO était la raie Q₁(26) située à 225,36 nm et la fluorescence était collectée sur la bande A-X (0,2) afin de minimiser l'interférence potentielle de l'O₂. Dans ce travail, le domaine de richesse plus étendu en milieu pauvre ($\varphi = 0,7$) nous a amené à choisir une raie d'excitation parfaitement isolée des raies de l'O₂ : la raie Q₂(27) à 225,58 nm (Figure 1).

La figure 2 montre le spectre de fluorescence (signal de fluorescence en fonction de la longueur d'onde de collection) obtenu dans les gaz brûlés de la flamme de méthane pauvre, en excitant la raie Q₂(27).

On obtient un spectre très propre, montrant la décroissance des bandes vibrationnelles A-X (0,1), (0,2), (0,3) et (0,4) avec la longueur d'onde de collection. La bande A-X (0,1) est parasitée par la diffusion Raman.

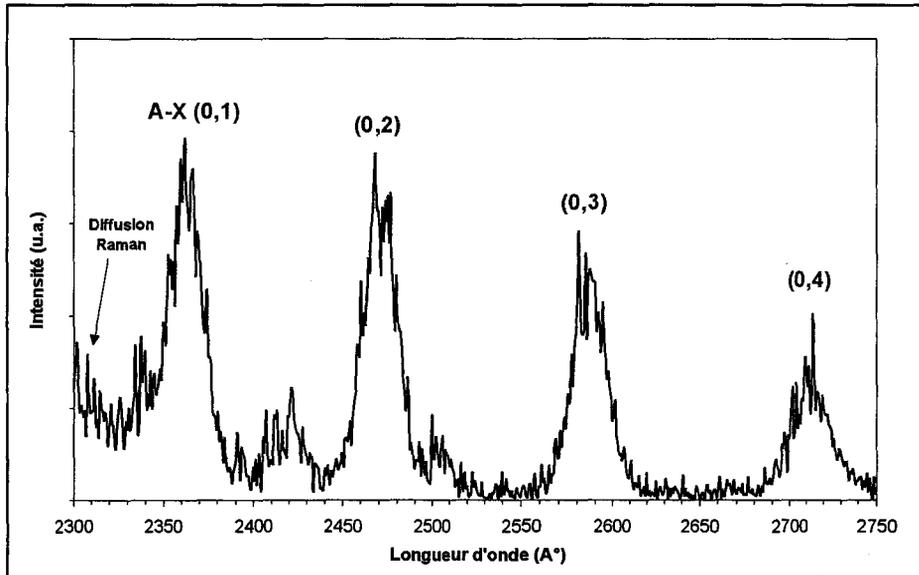


Figure 2 : Spectre de fluorescence obtenu dans les gaz brûlés de la flamme de méthane pauvre (raie d'excitation : $Q_2(27)$)

Afin de s'affranchir des problèmes d'interférence (excitation et collection), NO a été sondé en utilisant la raie d'excitation $Q_2(27)$ de la bande A-X (0,0) et en collectant la fluorescence sur la bande A-X (0,2) (bande passante de 3,4 nm centrée à 247 nm). D'autres tests effectués dans la zone réactionnelle des flammes pauvres (plus riches en O_2) confirment l'absence de perturbation due à O_2 .

La figure 3 représente le facteur de Boltzmann du niveau rotationnel $N''=27$ de la transition A-X (0,0) de NO en fonction de la température. On constate une faible variation du facteur de Boltzmann ($\pm 6\%$) dans la gamme de température 1000-1900 K.

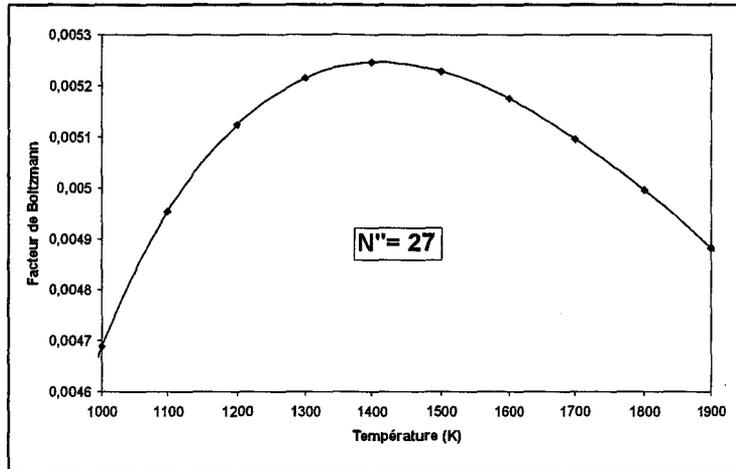


Figure 3 : Facteur de Boltzmann du niveau rotationnel $N''=27$ de la transition $A-X(0,0)$ de NO en fonction de la température

V-1-2- Mesure des profils de concentration relative

Les profils de concentration relative de NO ont été mesurés dans chaque flamme par Fluorescence Induite par Laser. Nous avons utilisé le schéma d'excitation/détection discuté précédemment. Le signal de fluorescence, moyenné sur 200 tirs laser et corrigé des variations d'énergie du laser, est mesuré pour chaque hauteur dans la flamme (mesure tous les 250 μm). Pour chaque flamme, la mesure du profil de concentration relative de NO est effectuée deux fois, puis on effectue une moyenne de ces deux profils. La figure 4 représente les profils de concentration relative mesurés dans la flamme de méthane stœchiométrique. On obtient une reproductibilité satisfaisante des mesures. Toutefois cette reproductibilité est légèrement entachée en milieu pauvre compte tenu du très faible signal mesuré. En effet, le rapport signal/bruit diminue avec la richesse.

Pour une distance au brûleur inférieure à 2 mm, le signal de fluorescence est perturbé par la diffusion parasite du laser, la mesure des profils pour une distance au brûleur $d < 2$ mm n'a donc pas été possible.

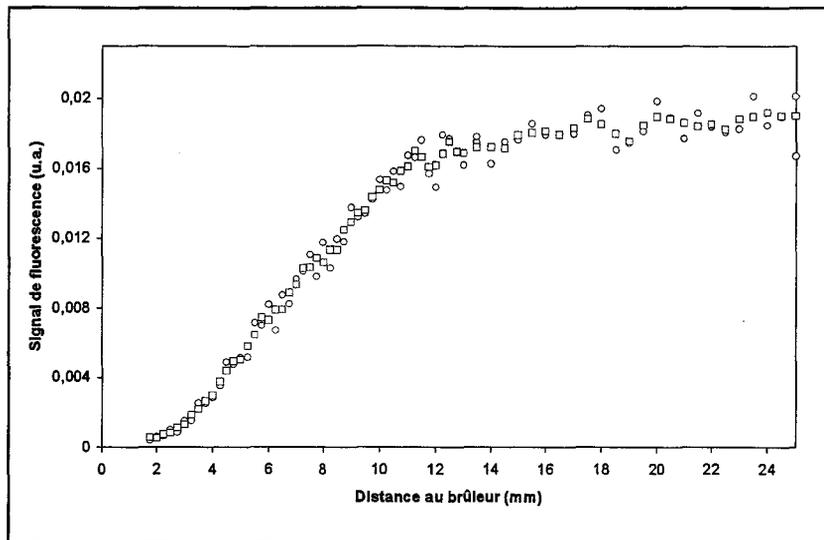


Figure 4 : Profils de concentration relative de NO dans la flamme de méthane stœchiométrique

(o : série 1, o : série 2, □ : moyenne)

Les variations du rendement quantique de fluorescence $\frac{A}{A+Q}$ en fonction de la distance au brûleur ont également été étudiées. La mesure du taux de quenching Q (ou de $(A + Q)$) est réalisé à partir de la décroissance temporelle du signal de fluorescence (cf. Annexe II). Afin d'augmenter la précision de la mesure du quenching (meilleur rapport signal/bruit), en particulier dans la zone des gaz frais où le signal de fluorescence de NO est très faible, nous avons ensemencé nos flammes avec une très faible quantité de NO (0,16 %). La quantité de NO ajoutée a été soustraite du débit total de N_2 dans la flamme de façon à garder une dilution identique.

La faible quantité de NO injectée dans les flammes ne modifie pas la valeur du taux de quenching car la composition de la flamme (excepté en composés azotés), la stabilisation et la température restent inchangés (Hartlieb [2000], Tamura [1998]). Différents tests ont conforté cette hypothèse, par exemple dans la zone des gaz brûlés ($d = 20$ mm) de la flamme de méthane/propane pauvre, les valeurs de $(A+Q)$ en flamme dopée et en flamme non dopée sont identiques :

$$(A+Q)_{\text{Flamme dopée}} = 3,96 \times 10^{+07} \text{ s}^{-1} \pm 0,7 \%$$

$$(A+Q)_{\text{Flamme non dopée}} = 3,90 \times 10^{+07} \text{ s}^{-1} \pm 5\%$$

L'incertitude de mesure est logiquement plus grande en flamme non dopée, où le rapport signal/bruit est faible.

A titre d'exemple, la figure 5 montre le profil du taux de quenching (ou $(A+Q)$) obtenu dans la flamme de méthane stœchiométrique (dopée à 0,16 % en NO).

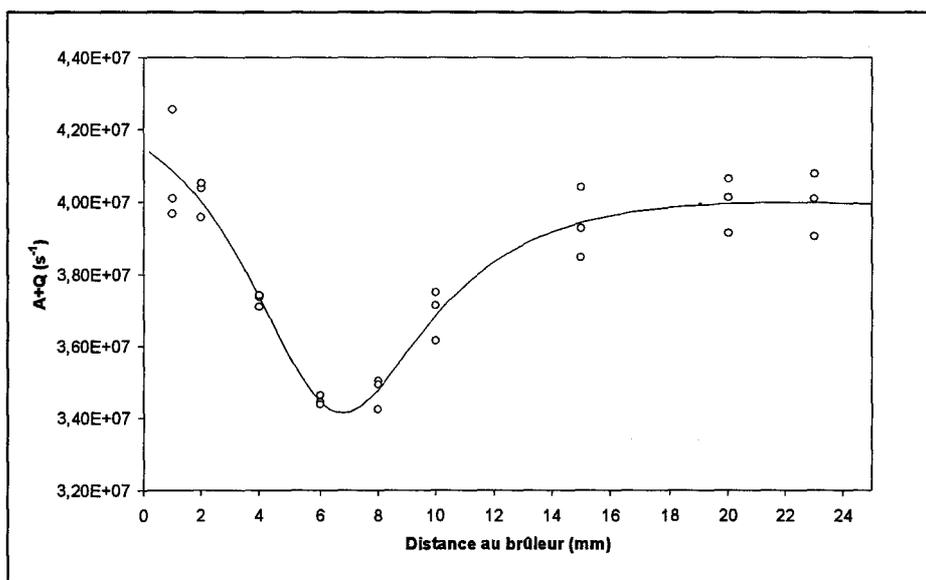


Figure 5 : Profil de $(A+Q)$ dans la flamme de méthane stœchiométrique dopée en NO (0,16 %)

○ points expérimentaux

— moyenne lissée

On observe une faible variation ($\pm 9\%$) de la valeur de $(A+Q)$ le long de la flamme. Dans les gaz brûlés, on obtient une valeur de $Q \approx 4,10^{+07} s^{-1}$. Heard et coll. (Heard [1991]) rapportent une valeur de $2,8 \cdot 10^{+07} s^{-1}$ dans une flamme de méthane/air stabilisée à 30 Torr.

La forme « en cuvette » du profil est liée à la variation de la composition chimique le long de la flamme, à la variation des sections efficaces de collision avec la température et au gradient de température de la zone réactionnelle de la flamme. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de X. Mercier (Mercier [2000]).

Le tableau 2 regroupe les durées de vie de fluorescence ($\tau_{\text{eff}} = (A + Q)^{-1}$ en ns) mesurées dans les gaz brûlés des douze flammes étudiées.

Hydrocarbure	C ₁	C ₁ C ₂	C ₁ C ₃	C ₁ C ₂ C ₃
Flamme pauvre	25,12	26,18	25,25	24,75
Flamme stœchiométrique	25,00	25,19	25,25	25,38
Flamme riche	25,71	25,19	25,71	25,84

Tableau 2: Durées de vie de fluorescence en ns mesurées à $d = 20$ mm dans les flammes dopées à 0,16 % en NO

On constate une très faible variation des durées de vie de fluorescence entre les différentes flammes. Par ailleurs, la durée de vie de fluorescence est suffisamment grande devant la durée d'impulsion du laser ($\Delta t = 7$ ns) pour considérer le régime de fluorescence linéaire en temps valide. En mesurant le signal de fluorescence au pic temporel, on peut donc négliger les variations (faibles) de quenching le long du profil de NO et entre les différentes flammes.

V-1-3- Lien entre les différentes flammes

Le lien entre les différentes flammes et la flamme de référence (flamme de méthane stœchiométrique) est obtenu en mesurant les rapports des signaux de fluorescence de NO $\frac{SF_{Flamme}}{SF_{Référence}}$ dans les gaz brûlés des flammes ($d = 20$ mm). Ces rapports sont directement représentatifs des rapports des populations rotationnelles $\frac{N_r^{Flamme}}{N_r^{Référence}}$ car les variations de quenching sont négligeables. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Hydrocarbure	C ₁	C ₁ C ₂	C ₁ C ₃	C ₁ C ₂ C ₃
$\frac{N_{J^{\circ}FlammePauvre}}{N_{J^{\circ}Référence}}$	0,274 ± 7,5 %	0,249 ± 11 %	0,262 ± 11 %	0,302 ± 11 %
$\frac{N_{J^{\circ}FlammeStoechiométrique}}{N_{J^{\circ}Référence}}$	1	0,933 ± 5 %	0,951 ± 5 %	1,010 ± 5 %
$\frac{N_{J^{\circ}FlammeRiche}}{N_{J^{\circ}Référence}}$	2,354 ± 7,5 %	2,109 ± 11 %	2,143 ± 11 %	2,238 ± 11 %

Tableau 3 : Rapports des populations rotationnelles de NO entre toutes les flammes et la flamme de référence
(d = 20 mm)

Les rapports de populations totales $\frac{N_{TotFlamme}}{N_{TotRéférence}}$ entre toutes les flammes et la flamme de référence sont obtenus en prenant en compte les variations du facteur de Boltzmann (Tableau 4).

Hydrocarbure	C ₁	C ₁ C ₂	C ₁ C ₃	C ₁ C ₂ C ₃
$\frac{N_{TotFlammePauvre}}{N_{TotRéférence}}$	0,318	0,296	0,304	0,350
$\frac{N_{TotFlammeStoechiométrique}}{N_{TotRéférence}}$	1	0,937	0,959	1,010
$\frac{N_{TotFlammeRiche}}{N_{TotRéférence}}$	2,161	1,993	2,057	2,084

Tableau 4 : Rapports des populations totales de NO entre toutes les flammes et la flamme de référence
(d = 20 mm)

Finalement les rapports des fractions molaires de NO sont calculés en prenant en compte la température des flammes dans les gaz brûlés (Tableau 5).

Hydrocarbure	C ₁	C ₁ C ₂	C ₁ C ₃	C ₁ C ₂ C ₃
$\frac{X_{\text{Flamme Pauvre}}}{X_{\text{Référence}}}$	0,290 ± 11 %	0,267 ± 15 %	0,277 ± 15 %	0,319 ± 15 %
$\frac{X_{\text{Flamme Stoechiométrique}}}{X_{\text{Référence}}}$	1	0,934 ± 9 %	0,953 ± 9 %	1,010 ± 9 %
$\frac{X_{\text{Flamme Riche}}}{X_{\text{Référence}}}$	2,299 ± 11 %	2,074 ± 15 %	2,117 ± 15 %	2,193 ± 15 %

Tableau 5 : Rapports des fractions molaires de NO entre toutes les flammes et la flamme de référence
($d = 20 \text{ mm}$)

Globalement, on constate que les flammes pauvres contiennent 3,5 fois moins de NO que les flammes stœchiométriques et les flammes riches 2 fois plus.

Compte tenu des incertitudes, nous pouvons conclure que le type d'hydrocarbure utilisé n'a pas d'influence notable sur la quantité de NO produit dans la flamme. Ce résultat très important montre que l'ajout d'espèces en C₂ et C₃ au méthane n'engendre pas de variation de la concentration de NO dans ce type de flamme. Notons cependant que les quantités d'éthane et de propane ajoutées ici restent assez faibles (de 2 à 9 %).

V-2- MESURE DE L'ESPECE NO PAR CAVITY RINGDOWN SPECTROSCOPY

L'espèce NO est généralement dosée dans les flammes à partir d'une droite d'étalonnage reliant le signal de fluorescence dans les gaz brûlés au pourcentage de NO injecté dans la flamme (Gasnot [1999], Berg [2000]). L'inconvénient de cette technique est que le NO injecté peut influencer sur la chimie de la flamme. Par ailleurs, le dosage de NO dans les gaz brûlés de flammesensemencées par un fort pourcentage de NO, dans le but d'étudier les processus de recombustion, est très complexe par méthodes laser. C'est pourquoi nous avons décidé d'appliquer, au cours de cette thèse, la technique CRDS au dosage de l'espèce stable NO afin de disposer d'une technique de calibrage adaptée à différents types de flammes (dopées en NO ou non). Cette démarche s'est cependant avérée beaucoup plus compliquée que prévu. En effet, dans le cas des flammes basse pression, les espèces stables présentes dans les gaz brûlés occupent l'enceinte du brûleur et contribuent donc à l'absorption totale entre les

deux miroirs CRDS (situés près des fenêtres de l'enceinte) et la flamme. Cette absorption supplémentaire peut devenir très importante car la longueur d'absorption en dehors de la flamme est généralement plus grande que le diamètre du brûleur lui-même et la densité des gaz brûlés présents dans toute l'enceinte augmente près des parois où la température est beaucoup plus basse.

Ce type de problème a déjà été mentionné dans la littérature lors de mesures par Fluorescence Induite par Laser, par absorption simple ou multi-passages et par spectroscopie ICLAS (Intracavity Laser Absorption Spectroscopy). Ainsi, Williams et coll. (Williams [1994]) n'ont pas réussi à mesurer NO par absorption simple passage dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{NO}$ stabilisée à 10 Torr car l'absorption des gaz brûlés masquent le NO présent dans la flamme. Etzkorn et coll. (Etzkorn [1992]) mesurent la concentration de NO dans les gaz brûlés d'une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NO}$ (10 Torr) en plaçant leur dispositif d'absorption multi-passages le plus près possible des bords du brûleur. Berg et coll. (Berg [1998]) mentionnent également le fait que les mesures par FIL de NO dans les flammes dopées selon la bande A-X (0,0) peuvent dévier de la limite « optiquement mince » à cause de la présence de NO dans toute l'enceinte. Ce phénomène a été observé même en présence d'un flux d'argon entourant le brûleur. Les auteurs suggèrent d'utiliser la bande A-X (0,1) pour limiter ce phénomène. Notons que Hartlieb et coll. (Hartlieb [2000]) montrent qu'un flux d'argon permet d'éviter, de façon satisfaisante, l'accumulation de NO autour du brûleur. Finalement, Lozovsky et coll. (Lozovsky [2001]) montrent, par ICLAS, la présence des espèces NH_2 et HNO dans la zone entourant une flamme de méthane dopée en NO.

Dans ce travail la technique CRDS a été appliquée pour la première fois sur l'espèce NO afin de mesurer sa concentration dans les gaz brûlés de la flamme de référence. Nous avons constaté que ces mesures sont fortement affectées par l'absorption du NO « froid » autour de la flamme, conduisant à une surestimation de la concentration de NO présent dans la flamme. Afin de prendre en compte cette contribution supplémentaire, nous avons développé une procédure mathématique de correction (Pillier [2002]). Les calculs de correction ont été effectués pour différents niveaux vibrationnels et rotationnels de l'état $X^2\Pi$ de NO. La concentration de NO a finalement été mesurée en utilisant les transitions les plus appropriées, définies par le calcul.

V-2-1- Définition de la correction

Comme nous l'avons vu précédemment, la technique CRDS permet d'accéder à la population rotationnelle de l'espèce considérée en mesurant l'absorptivité intégrée de la raie d'absorption (pertes par passage en fonction de la longueur d'onde). On peut alors, dans le cas d'un milieu homogène, définir la perte par passage totale par la relation (1) (Pillier [2002]):

$$\int_{\nu} L(\nu) \cdot d\nu = K_{J''J'} \cdot I_s \quad (1)$$

où $L(\nu)$: Perte par passage à la longueur d'onde ν

$K_{J''J'}$: Force de raie, définie par $K_{J''J'} = \frac{\pi \cdot e^2}{m_e \cdot c^2} \cdot N_{J''} \cdot f_{J''J'}$

avec

{	m_e	: Masse de l'électron
	e	: Charge de l'électron
	c	: Vitesse de la lumière
	$N_{J''}$: Population rotationnelle
	$f_{J''J'}$: Force d'oscillateur de la transition considérée

I_s : Longueur d'absorption

Dans le cas d'un milieu non homogène, il faut prendre en compte les variations d'absorption le long de toute la longueur d'absorption, définie par la coordonnée spatiale r . La relation (1) devient :

$$\int_{\nu} L(\nu) \cdot d\nu = \int_r K_{J''J'}(r) \cdot dr \quad (2)$$

La figure 6 donne une représentation schématique de la cavité CRDS utilisée dans ce travail et du brûleur à flamme plate. La flamme est assimilée à une flamme monodimensionnelle, conduisant, pour une hauteur d donnée dans la flamme, à un profil de température uniforme et une répartition uniforme des espèces le long du diamètre du brûleur.

Le profil de température radial $T(r)$ entre le bord du brûleur et les miroirs est symétrique de part et d'autre de la flamme. En l'absence de flux de gaz (Ar) entourant la

flamme, les gaz brûlés occupent la totalité de l'enceinte basse pression. Une paroi intermédiaire de l'enceinte, formée d'orifices, homogénéise le pompage des gaz brûlés contenus dans l'enceinte. Ainsi, on peut considérer que la composition des gaz brûlés est identique dans tout le volume de l'enceinte. Notons que de faibles variations de la composition peuvent être dues à la recombinaison de radicaux ou à la réactivité persistant en dehors de la flamme, comme l'ont souligné Lozovsky et coll. (Lozovsky [2001]). Cependant, pour la plupart des espèces stables (telles que NO), on peut considérer que leur réactivité est nulle dans la zone entourant le brûleur, leur fraction molaire est ainsi quasi constante et identique à celle des gaz brûlés.

La population rotationnelle $N_{J''}(r)$ le long de la coordonnée r peut être donnée en fonction de la fraction molaire $X(r)$ par la relation (3):

$$N_{J''}(r) = X(r) \cdot \frac{P}{k_b} \cdot \frac{1}{T(r)} \cdot F_b(J'', \nu'', T(r)) \quad (3)$$

où k_b : Constante de Boltzmann
 P : Pression
 T : Température
 F_b : Facteur de Boltzmann

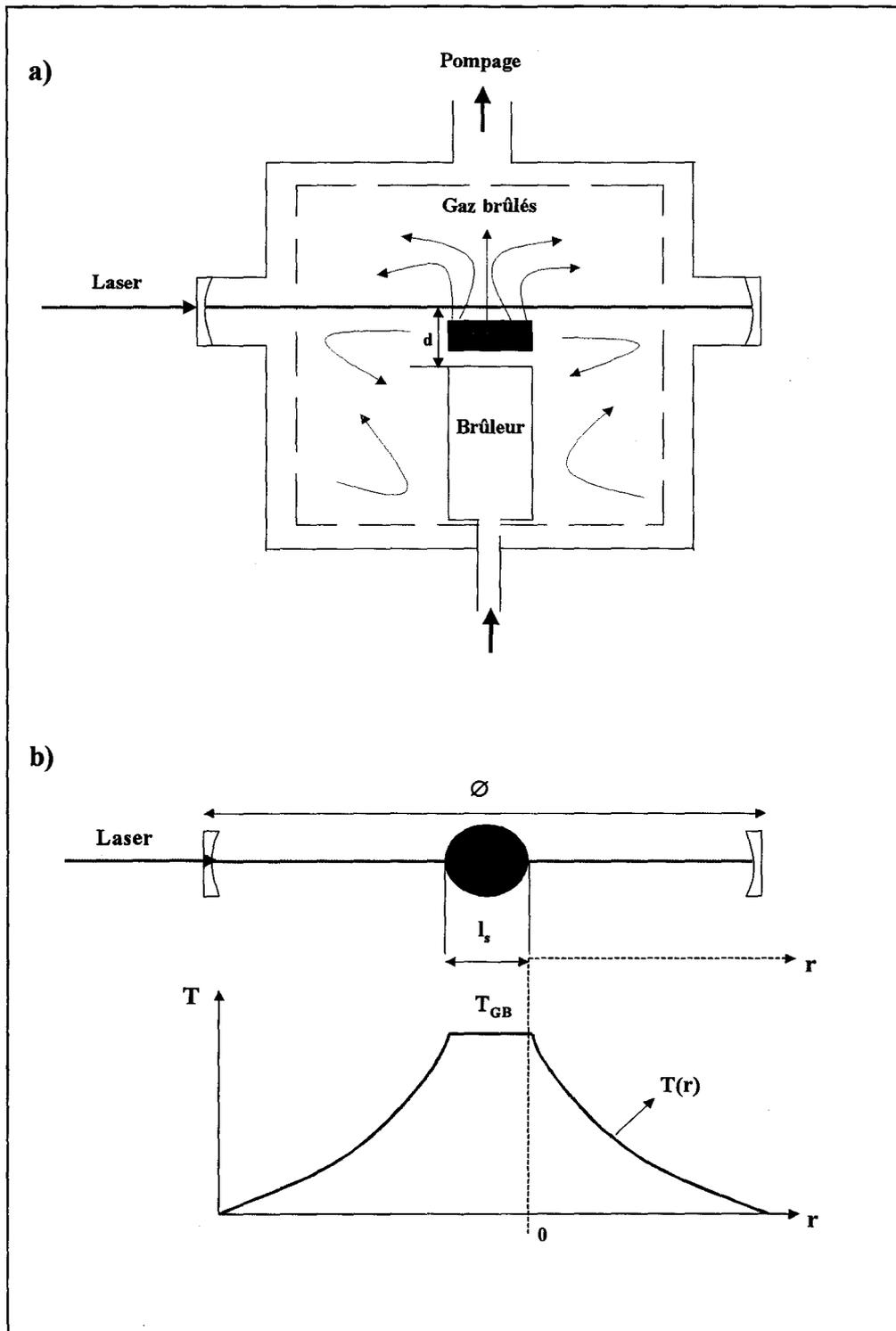


Figure 6 : Cavité CRDS et brûleur à flamme plate

a) Vue de côté b) Vue de dessus

Le profil de température (pour une hauteur au dessus du brûleur donnée d) est représenté schématiquement: température T_{GB} constante dans les gaz brûlés de la flamme et profil radial de température $T(r)$

En considérant la fraction molaire X constante dans les gaz brûlés à une hauteur donnée, et en utilisant les relations (2) et (3), la perte totale intégrée spectralement peut s'écrire :

$$\int_{\nu} L(\nu).d\nu = \int_{\text{Flamme}} K_{\nu} J_{\nu}(r).dr + \int_{\text{Zonefroide}} K_{\nu} J_{\nu}(r).dr \quad (4)$$

Soit

$$\int_{\nu} L(\nu).d\nu = \frac{\pi e^2}{m_e c} f_{\nu} J_{\nu} \frac{P}{k_b} X \left[\int_{\text{Flamme}} \frac{F_b(J''_{\nu}, \nu'', T(r))}{T(r)}.dr + \int_{\text{Zonefroide}} \frac{F_b(J''_{\nu}, \nu'', T(r))}{T(r)}.dr \right] \quad (5)$$

Ou encore

$$\int_{\nu} L(\nu).d\nu = \underbrace{\frac{\pi e^2}{m_e c} f_{\nu} J_{\nu} \frac{P}{k_b} X \cdot \frac{F_b(J''_{\nu}, \nu'', T_{GB})}{T_{GB}} \cdot l_s}_1 + \underbrace{\int_{\text{Zonefroide}} \frac{F_b(J''_{\nu}, \nu'', T(r))}{F_b(J''_{\nu}, \nu'', T_{GB})} \cdot \frac{T_{GB}}{T(r)} \cdot \frac{1}{l_s} \cdot dr}_2 \quad (6)$$

où le terme « Zone froide » correspond à la zone entourant la flamme, le terme « GB » signifie « Gaz Brûlés de la flamme » et l_s correspond au diamètre de la flamme (68 mm).

En utilisant l'hypothèse d'une distribution uniforme de la fraction molaire X de NO dans l'enceinte, l'équation ci-dessus montre que les pertes intégrées sont proportionnelles à X. Le terme 1 représente les pertes dues à la flamme et le terme 2 représente la fraction de pertes supplémentaires dues au NO présent en dehors de la flamme :

$$\text{Pertes supplémentaires} = \int_{\text{Zonefroide}} \frac{F_b(J''_{\nu}, \nu'', T(r))}{F_b(J''_{\nu}, \nu'', T_{GB})} \cdot \frac{T_{GB}}{T(r)} \cdot \frac{1}{l_s} \cdot dr \quad (7)$$

En pratique, la fraction molaire « vraie » est obtenue en multipliant la fraction molaire totale obtenue expérimentalement par le terme $1/(1+\text{Pertes supplémentaires})$.

Ainsi la quantité $[1-1/(1+ \text{Pertes supplémentaires})] \times 100$ représente la correction de fraction molaire finale (en %).

Cette correction a été calculée en fonction de différents paramètres, tels que les niveaux rotationnels et vibrationnels ou le profil de température, afin de déterminer les conditions optimales permettant de minimiser la correction due à l'absorption du NO accumulé dans l'enceinte.

V-2-2- Calcul de la correction

D'après la relation (7), les pertes supplémentaires peuvent être minimisées en sélectionnant un état quantique initial caractérisé par un faible facteur de Boltzmann dans la « zone froide », autrement dit en choisissant un état quantique relativement élevé. Cependant, la population des états quantiques élevés est très sensible à la température car le facteur de Boltzmann varie fortement avec la température dans la « zone froide » et dans les gaz brûlés de la flamme. L'objectif est de sélectionner les transitions spectroscopiques optimales permettant la mesure de la concentration de NO avec la plus grande précision.

V-2-2-1- Mesure du profil radial de température: $T(r)$

Afin de calculer la fraction de pertes supplémentaires due au NO dans la « zone froide » (relation 7), nous avons mesuré le profil de température radial entre le bord du brûleur et la paroi de l'enceinte à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh (Pt-30%Rh-Pt-6%Rh, $\varnothing = 250 \mu\text{m}$) et à une distance $d = 20 \text{ mm}$ au dessus du brûleur. Ce profil de température brut est représenté sur la figure 7 (Profil 1). Dans les gaz brûlés de la flamme, la température est considérée constante le long du diamètre du brûleur (un demi-diamètre = 34 mm) et égale à $1720 \pm 70 \text{ K}$ (mesurée par FIL de OH), comme nous l'avons vu dans le chapitre III de ce manuscrit.

Expérimentalement, le thermocouple utilisé pour mesurer le profil radial commence à rayonner pour une distance $r < 8$ mm. Les pertes par radiation du thermocouple n'ont pas été mesurées dans ce travail, nous les avons estimées à partir de travaux antérieurs, effectués au Laboratoire, dans lesquels les pertes sont prises en compte par compensation électrique (Pauwels [1990]). Typiquement, elles peuvent atteindre 350 K à $T = 1700$ K pour un diamètre du thermocouple de 250 μm (Dupont [2001]).

Nous avons construit un profil de température fictif maximal (profil 3, Figure 7) à partir de la température au brûleur supposée égale à celle des gaz brûlés et en considérant des pertes par rayonnement importante jusque 900 K. Le profil de température « vrai » doit se situer raisonnablement entre les profils 1 (profil brut) et 3 (profil fictif) de la figure 7. Nous le représentons arbitrairement par le profil 2 (figure 7). Nous verrons par la suite que l'incertitude affectant la mesure de température radiale ne joue pas sur la mesure de correction due au NO « froid ».

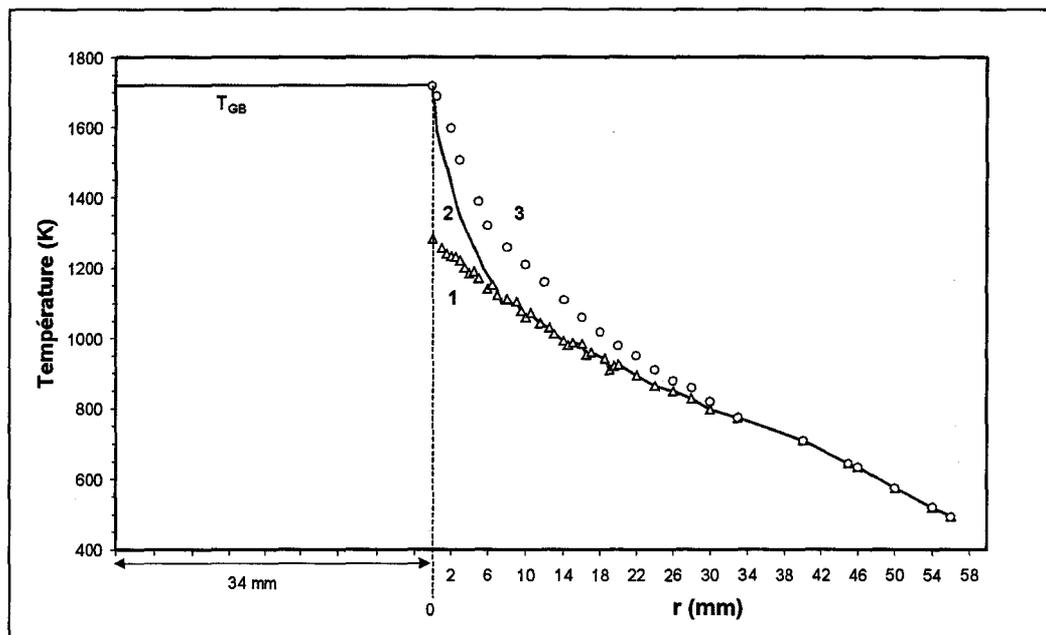


Figure 7 : Profils de température radiaux à une distance $d = 20$ mm au-dessus du brûleur

1 : Profil de température brut mesuré par thermocouple Pt-Rh sans correction des pertes radiatives

2 et 3 : profils extrapolés avec correction estimée des pertes radiatives

Dans la suite, nous avons étudié la sensibilité de la correction à apporter à la mesure de NO selon le niveau quantique initial pompé par le laser. Dans un premier temps, nous avons testé l'influence du niveau vibrationnel, puis du niveau rotationnel. Les calculs ont été effectués en considérant le profil de température radial n° 2, discuté précédemment.

V-2-2-2- Influence du niveau vibrationnel

La figure 8 représente les profils radiaux de $d(\text{Pertes Supplémentaires})/dr$ $= \frac{F_b(T(r))}{F_b(T_{GB})} \frac{T_{GB}}{T(r)} \frac{1}{L_s}$ calculés pour un niveau rotationnel $N''=30$ et pour différentes transitions vibrationnelles A-X ($v'=0, v''$) de NO. La fraction totale des pertes supplémentaires est obtenue en intégrant le profil $d(\text{Pertes Supplémentaires})/dr = f(r)$.

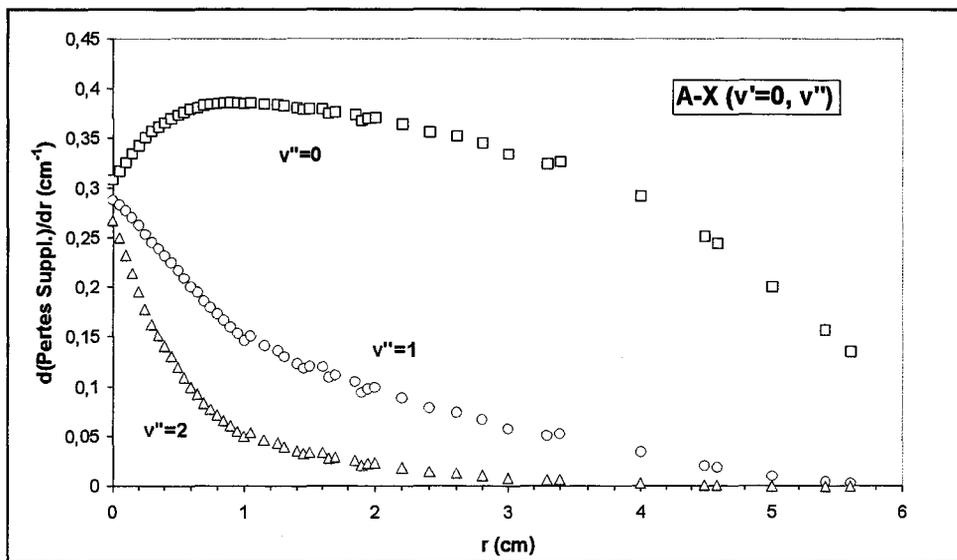


Figure 8 : Profils radiaux de $d(\text{Pertes Supplémentaires})/dr$ calculés pour un niveau rotationnel $N''=30$ et pour différentes transitions vibrationnelles A-X ($v'=0, v''$) de NO
(Profil de température radial utilisé : profil 2, figure 7)

Ces calculs montrent bien que la correction est fortement minimisée en sélectionnant les transitions A-X (0,1) et (0,2). Pour la transition A-X (0,0), la fraction de pertes supplémentaires est très importante (de l'ordre de quelques centaines de %), cette transition ne sera, dans la suite, plus étudiée.

V-2-2-3- Influence du niveau rotationnel

La figure 9 représente la fraction totale de pertes supplémentaires (en %) en fonction du niveau rotationnel pour les transitions A-X (0,1) et A-X (0,2). Ces calculs montrent que plus le niveau rotationnel est élevé, plus la correction due au NO dans la « zone froide » est faible.

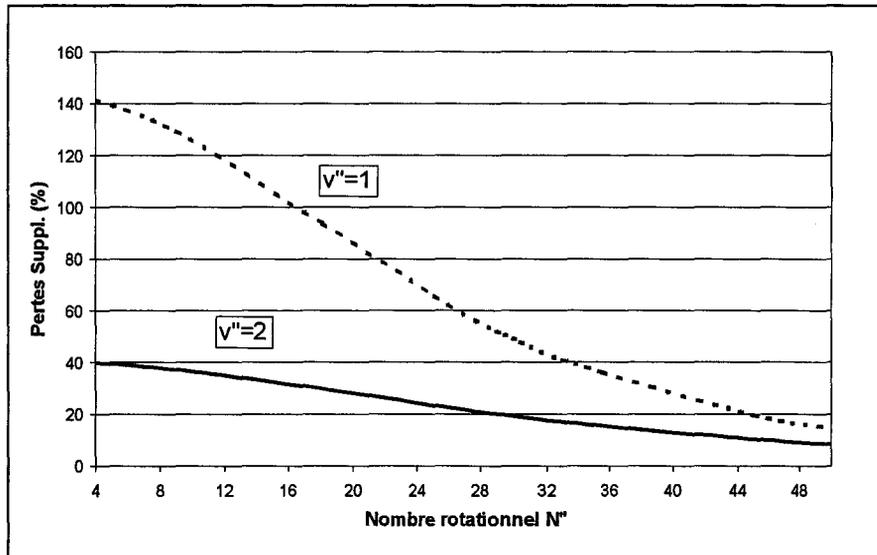


Figure 9 : Fraction des pertes supplémentaires (%) en fonction du nombre rotationnel N'' , pour $v''=1$ et $v''=2$ de la transition A-X ($v'=0$, v'') de NO
(Profil de température radial utilisé : profil 2, figure 7)

Ces calculs ont permis de sélectionner la transition optimale permettant de mesurer la concentration absolue de NO. Le choix final de la transition utilisée est un compromis satisfaisant plusieurs conditions :

1. une raie de NO isolée des interférences avec d'autres espèces, telle que O_2 ,
2. une absorption mesurable par CRDS, c'est-à-dire une perte par passage supérieure à la limite de détection,
3. une correction des pertes supplémentaires minimale.

La condition 2 dépend de la qualité des miroirs CRDS utilisés et la précision sur le calcul de correction dépend de la précision avec laquelle la température est déterminée (± 70 K).

Dans ce travail, la concentration de NO a été mesurée en utilisant la raie $R_2(30)$ de la transition A-X(0,1) située vers 234,5 nm et la raie $Q_1(33)$ de la transition A-X(0,2) située vers 245 nm. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

V-2-3- Mesure de la concentration absolue de NO

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II de ce manuscrit, les miroirs CRDS utilisés pour les mesures de NO ont un coefficient de réflexion relativement faible (non conforme à la commande) en raison de la difficulté d'obtenir des traitements optiques d'excellente qualité dans la zone de longueurs d'onde convoitée (UV lointain):

- > Dans la gamme spectrale [235 nm, $v''=1$] : $R = 0,985$
- > Dans la gamme spectrale [245 nm, $v''=2$] : $R = 0,989$

La limite de détection de la technique s'en trouve entachée. En effet, la sensibilité limite théorique de la technique CRDS est définie par :

$$k(\omega).l_s = \frac{\Delta\tau}{\tau} \cdot (1-R)$$

où $\Delta\tau = \tau_{\text{Hors Résonance}} - \tau_{\text{Résonance}}$

Elle est intimement liée à la réflectivité des miroirs (qualité des miroirs).

Dans une cavité vide, les valeurs du rapport $\Delta\tau/\tau$ sont comprises entre 0,2 et 0,5 %, mais dans les flammes, s'ajoutent les pertes hors résonance affectées de fluctuations qui limitent la sensibilité. Ceci est visible sur la figure 10 qui représente un spectre CRDS autour de la raie $R_2(30)$, $v''=1$, obtenu dans les gaz brûlés de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométrique, dopée en NO (0,17 %). Ce spectre montre, d'une part que la raie $R_2(30)$ n'est pas affectée des interférences avec O_2 et, d'autre part, que la limite de détection en terme de pertes par passage est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-4}$ (ligne de base), soit une fraction molaire correspondante de NO d'environ 130 ppm.

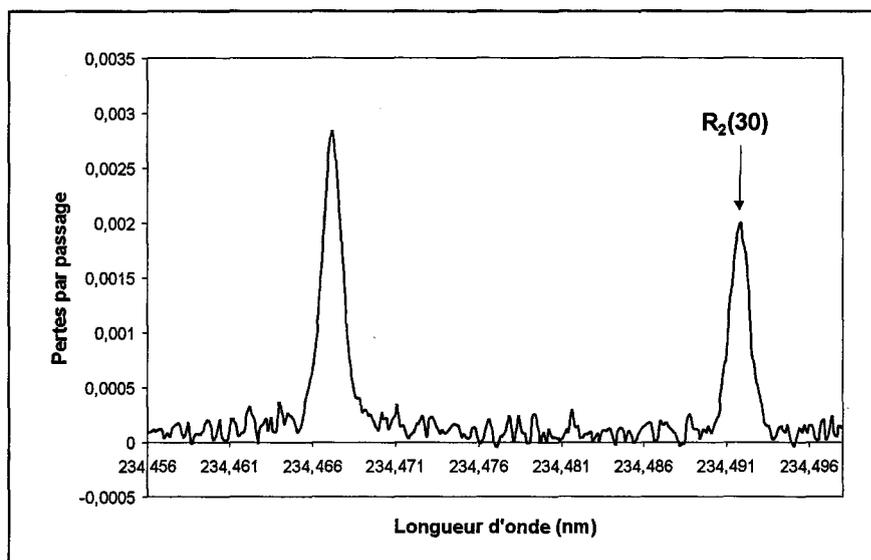


Figure 10 : Spectre CRDS autour de la raie $R_2(30)$ de la transition $A-X(0,1)$ de NO, obtenu dans les gaz brûlés de la flamme $CH_4/O_2/N_2/0,17\%NO$ stœchiométrique

Dans ces conditions, la mesure du NO « naturel » par CRDS dans la flamme de méthane stœchiométrique (flamme de référence) non dopée n'est pas envisageable, cette mesure a donc été réalisée en injectant une faible quantité de NO dans la flamme (0,17 %).

V-2-3-1- Mesure dans la flamme dopée

La figure 11 représente, dans les gaz brûlés ($d=20$ mm), la variation des pertes intégrées non corrigées selon la raie $R_2(30)$ de NO en fonction du pourcentage de NO injecté dans la flamme de méthane stœchiométrique. On obtient une très bonne linéarité, conformément à l'équation (6). Ceci confirme l'hypothèse d'une fraction molaire de NO constante dans tout le volume de l'enceinte lors du calcul des pertes supplémentaires. En raison des faibles quantités de NO injectées dans la flamme stœchiométrique, le phénomène de recombustion du NO (Reburning) est très faible, c'est pourquoi la droite ne dévie pas de la linéarité. A partir de la pente de cette droite, on obtient une fraction molaire de NO dans les gaz brûlés 1,48 fois plus grande que la fraction molaire de NO injectée dans la flamme, ce qui met clairement en évidence une importante surestimation des pertes si l'absorption dans la « zone froide » n'est pas prise en compte.

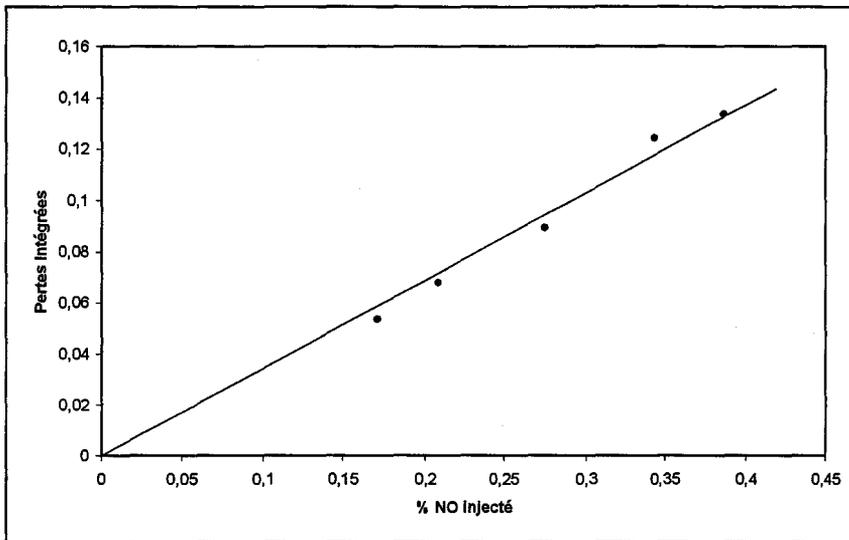


Figure 11 : Pertes intégrées non corrigées selon la raie $R_2(30)$ de la bande A-X(0,1) de NO en fonction du pourcentage de NO injecté dans la flamme de méthane stœchiométrique

Nous avons étudié la sensibilité de la correction due aux pertes supplémentaires en fonction des différents profils de température présentés en figure 7 et de la température des gaz brûlés. Ces calculs ont été effectués pour les deux systèmes d'excitation: $R_2(30)$, $v''=1$ et $Q_1(33)$, $v''=2$. Les résultats sont concentrés dans le tableau 6.

Profil de température n° (cf. Figure 7)	T_{GB} (K)	Pertes Suppl.	Correction	Pertes Suppl.	Correction
		$R_2(30)$ (%)	$R_2(30)$ (%)	$Q_1(33)$ (%)	$Q_1(33)$ (%)
1	1720	46,6	31,8	12,8	11,3
2	1720	48,5	32,6	16,6	14,2
3	1720	57,1	36,3	24,8	19,9
2	1570	51,4	33,9	21,0	17,3
2	1870	47,1	32,0	13,8	12,1

Tableau 6 : Pourcentages de pertes supplémentaires et corrections calculées pour différents profils radiaux de température (Figure 7) et différentes températures des gaz brûlés
Les calculs sont effectués pour la raie $R_2(30)$, $v''=1$ et la raie $Q_1(33)$, $v''=2$

Les corrections sont beaucoup plus faibles dans le cas de la raie $Q_1(33)$, $v''=2$, mais elles sont très sensibles au profil de température radial et à la température des gaz brûlés de la flamme. Dans le cas de la raie $R_2(30)$, $v''=1$, la correction est très peu affectée par le profil radial de température choisi et ne varie quasiment pas en fonction de la température des gaz brûlés dans la gamme 1720 ± 150 K. Ainsi, une variation de ± 150 K de la température des gaz brûlés n'a pas d'effet notable sur la correction due au NO dans la « zone froide ».

D'autres sources d'erreurs doivent être considérées afin d'estimer la précision sur la mesure de fraction molaire de NO par CRDS. Elles incluent l'incertitude sur la détermination de la température des gaz brûlés (et du facteur de Boltzmann), l'incertitude sur la mesure des pertes supplémentaires et l'incertitude sur la mesure des pertes totales L . Ces différentes incertitudes, inhérentes à toute mesure CRDS, sont répertoriées dans le tableau 7.

Raie	$\frac{\Delta\left(\frac{T}{F_b(T_{GB})}\right)}{\frac{T}{F_b(T_{GB})}}$	$\frac{\Delta(1+PertesSuppl.)}{(1+PertesSuppl.)}$	$\frac{\Delta L}{L}$	$\frac{\Delta X}{X}$
$R_2(30)$, $v''=1$	$\pm 2,5 \%$	$\pm 5 \%$	$\pm 2 \%$	$\pm 9,5 \%$
$Q_1(33)$, $v''=2$	$\pm 8,8 \%$	$\pm 7,2 \%$	$\pm 6 \%$	$\pm 22 \%$

Tableau 7 : Estimation de l'incertitude sur la fraction molaire X de NO

L'incertitude sur le diamètre d'absorption n'est pas prise en compte dans le tableau ci-dessus mais la contribution due à l'expansion radiale de la flamme en dehors des limites du brûleur est implicitement prise en compte dans la correction due au NO dans la zone froide. Nous avons évalué la correction à apporter à la concentration de NO au centre de la flamme en considérant que la distribution radiale de NO, dans les gaz brûlés, le long du brûleur est similaire à celle de OH (cf. Chapitre II). La concentration de NO au centre de la flamme est sous-estimée d'environ 8 %. Cette correction a été prise en compte dans l'incertitude finale sur la mesure CRDS de NO.

Finalement, on obtient une incertitude globale sur la fraction molaire de NO de $\pm 17,5$ % dans le cas de la raie $R_2(30)$, $v''=1$ et de ± 30 % dans le cas de la raie $Q_1(33)$, $v''=2$. L'incertitude plus importante dans le second cas est due à l'incertitude sur la mesure de température et à l'incertitude sur la mesure des pertes à 245 nm du fait de la très faible absorption.

La validité de notre méthode de correction a été confirmée par la très bonne concordance des fractions molaires de NO obtenues à partir de l'excitation des deux bandes vibrationnelles $v''=1$ ($R_2(30)$) et $v''=2$ ($Q_1(33)$) (corrections calculées avec le profil de température $n^\circ 2$ et $T_{GB} = 1720$ K). Dans les gaz brûlés ($d = 20$ mm) de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ stœchiométrique, on obtient:

$$\begin{array}{ll} X_{NO} = 1550 \pm 271 \text{ ppm} & v''=1 \quad \%NO \text{ injecté} = 0,17 \% \\ X_{NO} = 1690 \pm 296 \text{ ppm} & v''=1 \quad \text{Droite de calibrage, } \%NO \text{ injecté} = 0,17 \text{ à } 0,39\% \\ X_{NO} = 1730 \pm 519 \text{ ppm} & v''=2 \quad \%NO \text{ injecté} = 0,17 \% \end{array}$$

Les résultats convergent vers une valeur de X_{NO} très proche du pourcentage de NOensemencé (0,17 %). Ceci indique que, pour les teneurs injectées, la consommation de NO dans la flamme de référence ($CH_4/O_2/N_2$, $\phi = 1$) est très faible. Cette observation a également été vérifiée par la technique classique de calibrage par FIL (Signal de fluorescence = $f(\%NO \text{ injecté})$).

Finalement, afin d'obtenir la concentration absolue de NO dans notre flamme de référence $CH_4/O_2/N_2$ stœchiométrique (non dopée), nous avons fait appel à la technique de Fluorescence Induite par Laser.

V-2-3-2- Mesure dans la flamme de référence

La procédure consiste à mesurer, dans les gaz brûlés, le rapport des signaux de fluorescence entre la flamme dopée en NO (0,17 %) et la flamme non dopée. Cette expérience a été réalisée en utilisant le schéma d'excitation/détection employé pour mesurer les profils de concentration relative de NO [excitation : raie $Q_2(27)$ de la bande A-X(0,0) de NO ;

collection : bande A-X(0,2)]. On obtient alors :

$$X_{\text{NO}}^{\text{Réf}} = [6,7 \cdot 10^{-3} \times X_{\text{NO}}^{\text{Dopée}}] \pm 6\%$$

La mesure du rapport $X_{\text{NO}}^{\text{Réf}}/X_{\text{NO}}^{\text{Dopée}}$ présente une incertitude de $\pm 6\%$.

La fraction molaire de NO dans les gaz brûlés ($d=20$ mm) de la flamme de référence est alors:

$$X_{\text{NO}}^{\text{Réf}} = 10,4 \pm 2,4 \text{ ppm}$$

L'incertitude donnée ici prend en compte l'incertitude sur la détermination du rapport $\frac{X_{\text{NO}}^{\text{Réf}}}{X_{\text{NO}}^{\text{Dopée}}}$, ainsi que l'incertitude sur la détermination de la concentration absolue de NO dans la flamme dopée (les incertitudes sur la correction due au NO « froid » et la correction due aux inhomogénéités de la répartition radiale sont incluses).

Notons que la précision sur la détermination de la concentration de NO dans la flamme non dopée serait meilleure en la mesurant directement par CRDS avec des miroirs plus performants.

Il est clair qu'au démarrage de ce travail, l'objectif était d'effectuer une détermination directe de la concentration absolue de NO dans la flamme non dopée. Nous n'avons pas anticipé les problèmes liés au NO présent dans la zone froide de l'enceinte, ni les problèmes de qualité des miroirs CRDS et d'inhomogénéité dans la répartition radiale de NO. La précision obtenue sur la mesure de l'espèce stable NO est donc moyennement satisfaisante ($\pm 23,5\%$). On obtiendrait une meilleure précision (de l'ordre de 6%) à partir de la technique d'ensemencement et de la comparaison des signaux de fluorescence entre la flamme dopée et la flamme non dopée. Cependant, dans ce cas, l'incertitude ne comprend pas celle liée à la réactivité du NO ensemencé dans la flamme. Si l'on néglige cette réactivité, on obtient dans les gaz brûlés de la flamme de référence une fraction molaire de NO de $11,4 \text{ ppm} \pm 6\%$. On constate que les résultats sont parfaitement cohérents.

Néanmoins, pour la suite de l'étude, nous avons opté pour conserver les valeurs de NO mesurées par CRDS, qui ne nécessitent aucune hypothèse sur la réactivité de NO. D'ailleurs cette propriété a été mise à profit au cours de la thèse pour doser NO dans les gaz brûlés d'une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/1,8\%$ NO dans laquelle la technique d'ensemencement par FIL n'était plus opérationnelle (Mercier [2001b]). Citons enfin que la technique CRDS a été récemment employée pour mesurer NO dans les gaz d'échappement d'un moteur diesel (Evertsen [2002]). Pour cette expérience, le NO remplissait de façon homogène la cellule d'échappement rendant les mesures CRDS de NO beaucoup plus simples.

Finalement, à partir de la valeur $X_{\text{NO}}^{\text{Réf}}$ et des rapports des signaux de fluorescence entre toutes les flammes et la flamme de référence, l'ensemble des profils de concentration relative de NO a été calibré en absolu. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

V-3- RESULTATS: PROFILS DE CONCENTRATION ABSOLUE DE NO

Les profils de fraction molaire de NO dans toutes les flammes étudiées sont présentés sur les figures 12 à 15, par type d'hydrocarbure.

La forme des profils obtenus est typique des profils de formation du NO-précoce dans les flammes basse pression (formation dans la zone réactionnelle et stabilité dans les gaz brûlés). Ce mécanisme de formation du NO sera explicité dans le chapitre VI de ce manuscrit. Plusieurs équipes (Berg [1998], Gasnot [1999]) ont déjà mis en évidence la prépondérance de ce mécanisme dans les flammes basse pression. Il est initié par la réaction $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$.

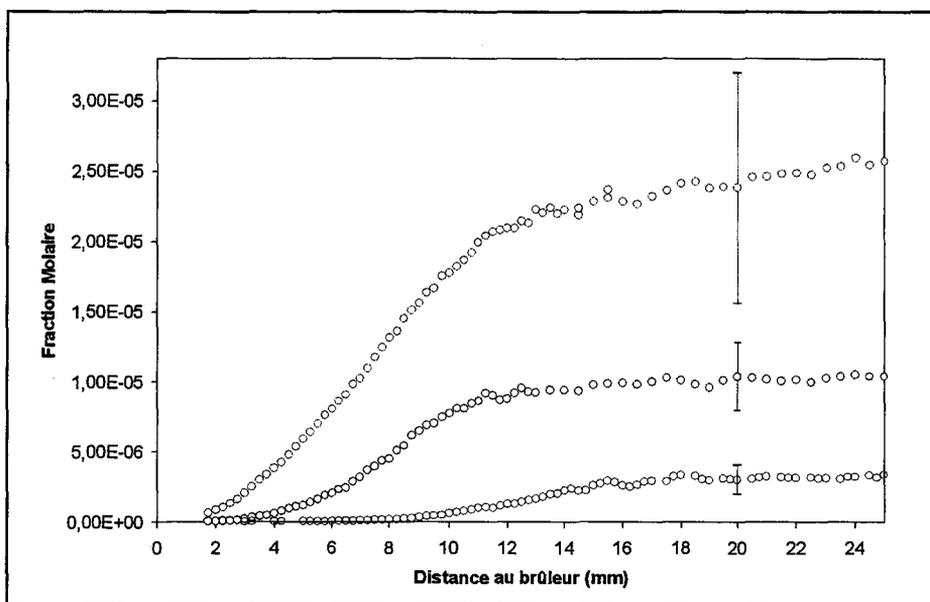


Figure 12 : Profils de fraction molaire de NO dans les flammes de méthane riche (o), stœchiométrique (o) et pauvre (o)

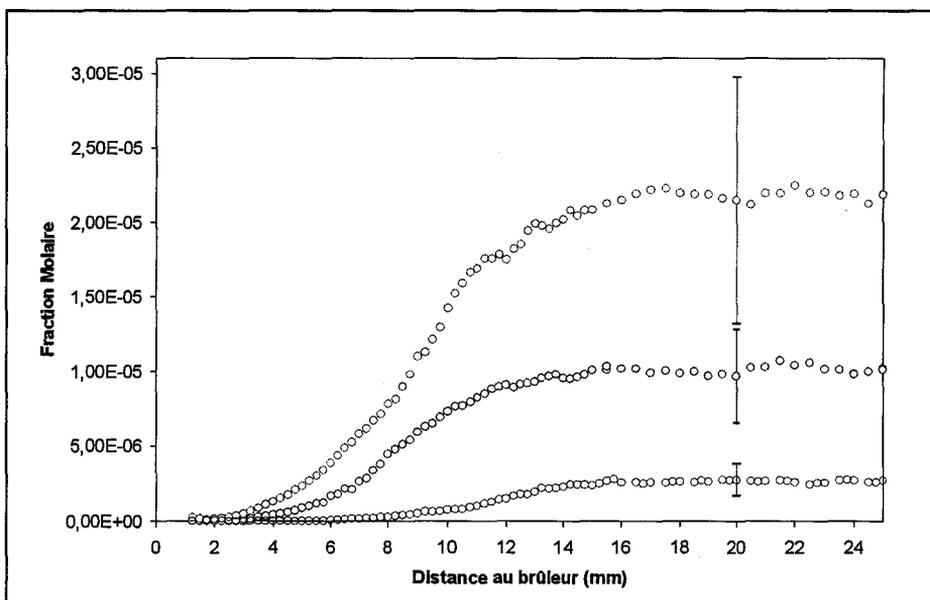


Figure 13 : Profils de fraction molaire de NO dans les flammes de méthane/éthane riche (o), stœchiométrique (o) et pauvre (o)

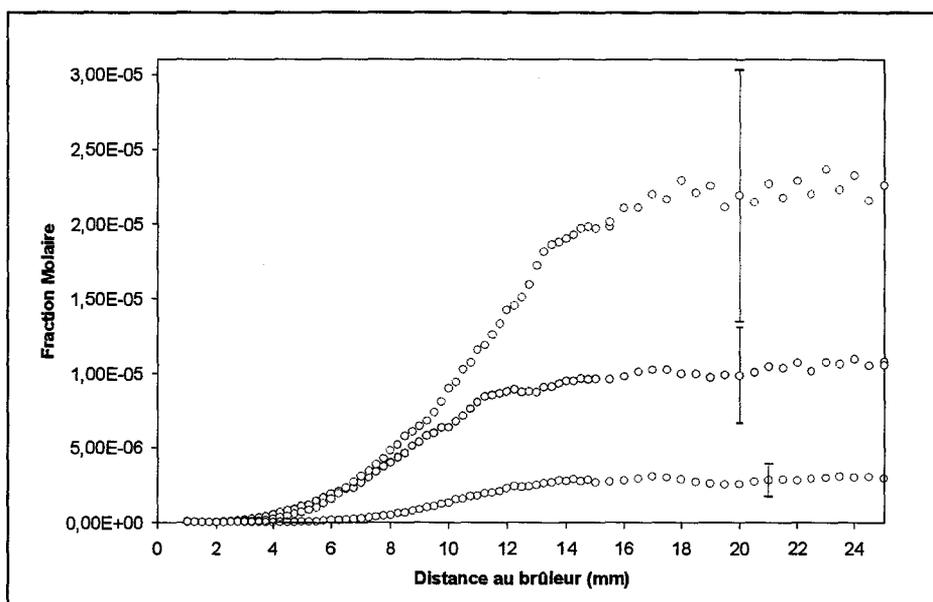


Figure 14 : Profils de fraction molaire de NO dans les flammes de méthane/propane riche (o), stœchiométrique (o) et pauvre (o)

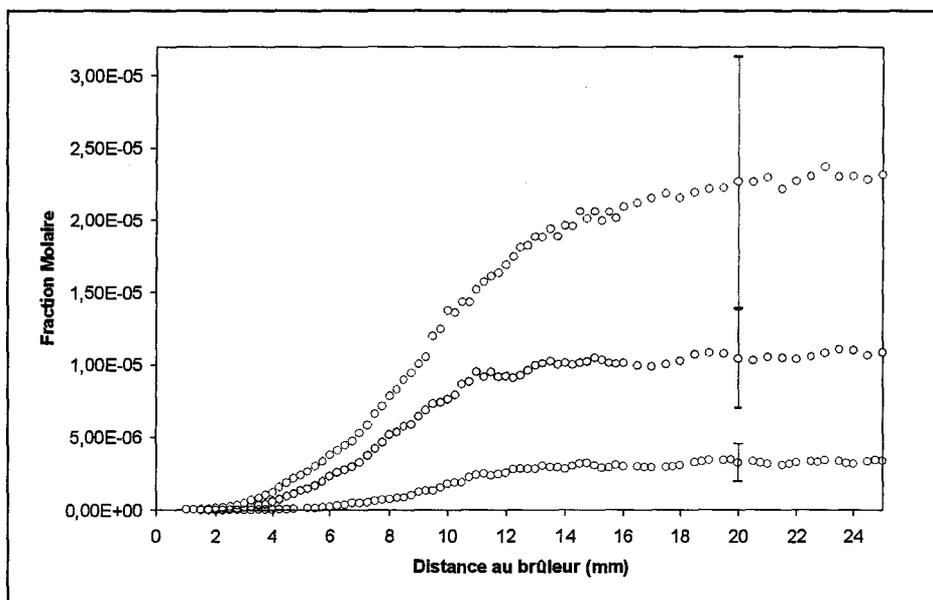


Figure 15 : Profils de fraction molaire de NO dans les flammes de méthane/éthane/propane riche (o), stœchiométrique (o) et pauvre (o)

Dans nos flammes, nous constatons (tableau 8) que le type d'hydrocarbure utilisé n'a pas d'influence sur la quantité de NO produite, ceci est en accord avec une très faible variation de la quantité de CH avec le mélange d'hydrocarbure (Chapitre IV).

	Pauvre $\varphi = 0,7$	Stœchiométrique $\varphi = 1$	Riche $\varphi = 1,25$
C₁	3 ± 34,5 %	10,4 ± 23,5 %	23,8 ± 34,5 %
C₁C₂	2,8 ± 38,5 %	9,7 ± 32,5 %	21,5 ± 38,5 %
C₁C₃	2,6 ± 38,5 %	9,9 ± 32,5 %	21,9 ± 38,5 %
C₁C₂C₃	3,3 ± 38,5 %	10,5 ± 32,5 %	22,7 ± 38,5 %

Tableau 8 : Fractions molaires (en ppm) de NO dans les flammes étudiées

Remarquons toutefois que, dans le cas de la flamme de méthane riche, la quantité de NO a tendance à augmenter légèrement dans les gaz brûlés, mettant en évidence une très légère contribution du mécanisme du NO-thermique (cf. Chapitre VI).

Enfin, les résultats obtenus sont cohérents avec les résultats de la littérature comme le montre le tableau 9.

Références	Flamme	Fraction molaire de NO (dans les gaz brûlés)
Heard [1992]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ φ= 1,13 P= 30 Torr	4 ppm ± 57 %
Berg [1998]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ φ= 1,07 60 % N ₂ P= 25 Torr	17,5 ppm ± 4 %
	φ= 0,81 65 % N ₂ P= 25 Torr	7 ppm ± 14 %
	φ= 1,28 58 % N ₂ P= 30 Torr	37,4 ppm ± 12 %
Gasnot [1999]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ φ= 1 P= 40 Torr	8,6 ppm ± 40 %
	φ= 0,8 P= 40 Torr	3,5 ppm ± 40 %
	φ= 1,2 P= 40 Torr	16,2 ppm ± 40 %

Tableau 9 : Exemples de références bibliographiques donnant des mesures de concentration absolue de NO dans les gaz brûlés de flammes basse pression

V-4- CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode d'obtention des profils de concentration absolue de NO dans nos flammes. Nous avons été confrontés à des problèmes inattendus, notamment en ce qui concerne le calibrage en absolu par la technique CRDS. D'une part, nous avons été contraints de travailler avec des miroirs CRDS de qualité médiocre, la mesure CRDS de NO a donc été réalisée dans une flammeensemencée en NO puis reliée à la flamme de référence (non dopée) par Fluorescence Induite par Laser. D'autre part, nous avons constaté des problèmes d'absorption du NO en dehors de la flamme, ce qui nous a amené à développer une méthode de correction originale permettant la prise en compte de cette contribution supplémentaire. Notons que, d'une manière générale, ce type de

correction est à prévoir pour le dosage par CRDS (ou par absorption) de toute espèce stable susceptible de stagner entre les miroirs et la flamme (par exemple HCN, H₂O, ...).

L'incertitude finale sur la mesure de l'espèce stable NO est finalement plus grande ($\approx \pm 35\%$) que dans le cas des radicaux (CH, $\pm 20\%$). Cependant, sur le plan relatif (entre les différentes flammes), les valeurs de NO sont précises à $\pm 10\%$. Le calibrage en absolu introduit une incertitude supplémentaire de 23,5 % qui pourrait être réduite si une détermination directe de NO, dans la flamme non dopée, avec de meilleurs miroirs CRDS, était possible.

Enfin, le résultat crucial obtenu dans ce travail est que l'addition des hydrocarbures en C₂ et C₃ au méthane, dans les proportions 2-9 %, n'ont pas d'effet sur la quantité de NO produite dans le type de flammes étudié ici.

CHAPITRE VI : ELABORATION D'UN MECANISME CINETIQUE DETAILLE PREDICTIF DE LA FORMATION DE NO LORS DE LA COMBUSTION DU GAZ NATUREL : GDF-KIN®3.0

<u>VI- 1- MODELISATION DES FLAMMES</u>	147
<u>VI-1-1- Equations de conservation</u>	147
<u>VI-1-2- Structure de CHEMKIN II</u>	148
<u>VI-1-3- Les données thermodynamiques</u>	150
<u>VI-1-4- Les données de transport</u>	151
<u>VI-1-5- Le code de calcul PREMIX</u>	151
<u>VI-1-6- Analyse de vitesse</u>	152
<u>VI-1-7- Analyse de sensibilité</u>	153
<u>VI-2- MECANISMES DE FORMATION DES NO_x DANS LA COMBUSTION</u>	154
<u>VI-2-1- Mécanismes de formation de NO</u>	154
<i>VI-2-1-1- Le mécanisme de Zeldovich (NO-Thermique)</i>	154
<i>VI-2-1-2- Le mécanisme de Fenimore (NO-Précoce)</i>	155
<u>VI-2-2- Principaux mécanismes cinétiques détaillés de formation des NO_x disponibles dans la littérature</u>	157
<u>VI-3-HISTORIQUE DE L'EVOLUTION DES DIFFERENTES VERSIONS DU MECANISME GDF-KIN®</u>	159
<u>VI-4-ELABORATION DU MECANISME PREDICTIF DE LA FORMATION DE NO</u>	161
<u>VI-4-1- Mécanisme initial</u>	161
<u>VI-4-2- Modifications apportées au mécanisme initial</u>	164
<i>VI-4-2-1- Actualisation des paramètres cinétiques</i>	164
<i>VI-4-2-2- Ajout de réactions</i>	166
<u>VI-5- VALIDATION DU MECANISME FINAL: GDF-KIN®3.0</u>	167
<u>VI-5-1- Validation dans nos conditions de flammes</u>	168
<i>VI-5-1-1- Comparaison des profils expérimentaux et modélisés</i>	168
<i>VI-5-1-2- Comparaison des variations relatives expérimentales et modélisées</i>	173
<i>VI-5-1-3- Conclusion sur l'influence des alcanes en C₂ et C₃</i>	179
<u>VI-5-2- Extension du domaine de validité de GDF-KIN®3.0 à d'autres conditions expérimentales</u>	179
<i>VI-5-2-1- Formation de CH et NO dans des flammes de méthane</i>	180

CHAPITRE VI : ELABORATION D'UN MECANISME CINETIQUE DETAILLE PREDICTIF DE LA FORMATION DE NO LORS DE LA COMBUSTION DU GAZ NATUREL : GDF-Kin[®]3.0

La réduction des quantités d'oxydes d'azote produits dans les processus de combustion représente une des principales préoccupations de la communauté scientifique actuelle. De nombreux travaux ont été menés sur les mécanismes de formation/destruction de ces polluants.

A partir de la large base de données expérimentales obtenue dans ce mémoire, l'objectif principal de cette thèse consiste à mettre au point un mécanisme cinétique détaillé permettant de prédire la formation du monoxyde d'azote lors de la combustion du gaz naturel. A notre connaissance, il n'existe pas actuellement de mécanisme de formation des NO_x validé dans le cas de flammes de gaz naturel non dopées.

Le mécanisme détaillé de combustion du gaz naturel sur lequel nous nous sommes appuyés est le mécanisme GDF-Kin[®] version 2.0 développé en partenariat avec Gaz de France et le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans, auquel nous avons ajouté un sous-mécanisme de « chimie de l'azote ».

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les outils nécessaires à la modélisation des flammes, puis les principaux mécanismes réactionnels prédictifs des NO_x disponibles dans la littérature, ainsi que leur domaine de validité.

Nous développerons ensuite l'historique de la mise au point du mécanisme GDF-Kin[®]. Les modifications apportées à ce mécanisme de référence seront détaillées. Enfin, la nouvelle version du mécanisme élaboré (GDF-Kin[®]3.0) sera validé dans un large domaine de conditions expérimentales et comparé à la dernière version du mécanisme du Gas Research Institute GRI3.0 (Smith [1999]).

VI-1 - MODELISATION DES FLAMMES

Les codes de calcul que nous avons utilisés pour modéliser les flammes sont :

⇒ **CHEMKIN II**, développé par la Sandia (USA), constitué d'un ensemble de programmes de calculs de cinétique chimique en phase gazeuse, écrits en fortran et de bases de données thermodynamiques et de transport.

⇒ **PREMIX**, un programme de modélisation de flammes prémélangées en écoulement unidimensionnel. Il permet d'obtenir les profils des fractions molaires modélisés des espèces qui figurent dans le mécanisme chimique postulé.

VI-1-1 - Equations de conservation

PREMIX permet de résoudre les équations de conservation qui sont, dans le cas d'une flamme de prémélange laminaire unidimensionnelle :

- Conservation de la masse totale : $\frac{d(\rho v A)}{dz} = 0$

- Conservation de la fraction massique de chaque espèce chimique :

$$\rho v A \frac{dY_k}{dz} + \frac{d(\rho A V_k Y_k)}{dz} - A R_k M_k = 0 \quad \text{k variant de 1 à k espèces}$$

- Conservation de l'énergie :

$$\rho v A \frac{dT}{dz} - \frac{1}{C_p} \frac{d}{dz} \left(\frac{dT}{dz} \lambda A \right) + \frac{A}{C_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k C_{pk} \frac{dT}{dz} - \frac{A}{C_p} \sum_{k=1}^K R_k H_k M_k = 0$$

↑↑	↑	↑	↑
Convection	Conduction Thermique	Diffusion	Réactions chimiques

Ces équations sont complétées par la relation : $\rho = \frac{PM}{RT}$

Avec	z	= coordonnée spatiale,
	ρ	= $\rho(z)$, la masse volumique de l'écoulement gazeux,
	v	= $v(z)$, la vitesse de l'écoulement gazeux,
	A	= $A(z)$, le coefficient d'expansion latérale de la flamme,
	ρvA	= flux massique,
	Y_k, M_k	= fraction massique et masse molaire de l'espèce k ,
	V_k	= vitesse de diffusion de l'espèce k ,
	C_{pk}	= capacité calorifique à pression constante de l'espèce k ,
	H_k	= enthalpie spécifique de l'espèce k ,
	R_k	= vitesse globale d'évolution de l'espèce k par réactions chimiques,
	T, P	= température et pression,
	C_p	= capacité calorifique à pression constante du mélange,
	λ	= conductivité thermique du mélange,
	M	= masse molaire moyenne du mélange.

L'équation de conservation de l'énergie fait apparaître les termes de convection, de diffusion, de conduction thermique et les réactions chimiques. Cette équation devrait prendre en compte un cinquième terme dû aux pertes de chaleur à cause de la non-adiabaticité de la flamme. Il est très difficile de déterminer ce terme. Afin d'éviter de résoudre l'équation de conservation de l'énergie, on introduit le profil de température expérimental de la flamme comme donnée d'entrée du code de calcul.

VI-1-2- Structure de CHEMKIN II

CHEMKIN II est constitué de quatre parties importantes qui sont l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et une bibliothèque de sous-programmes de calculs de cinétique en phase gazeuse. La figure 1 représente l'architecture simplifiée du fonctionnement de CHEMKIN II et PREMIX.

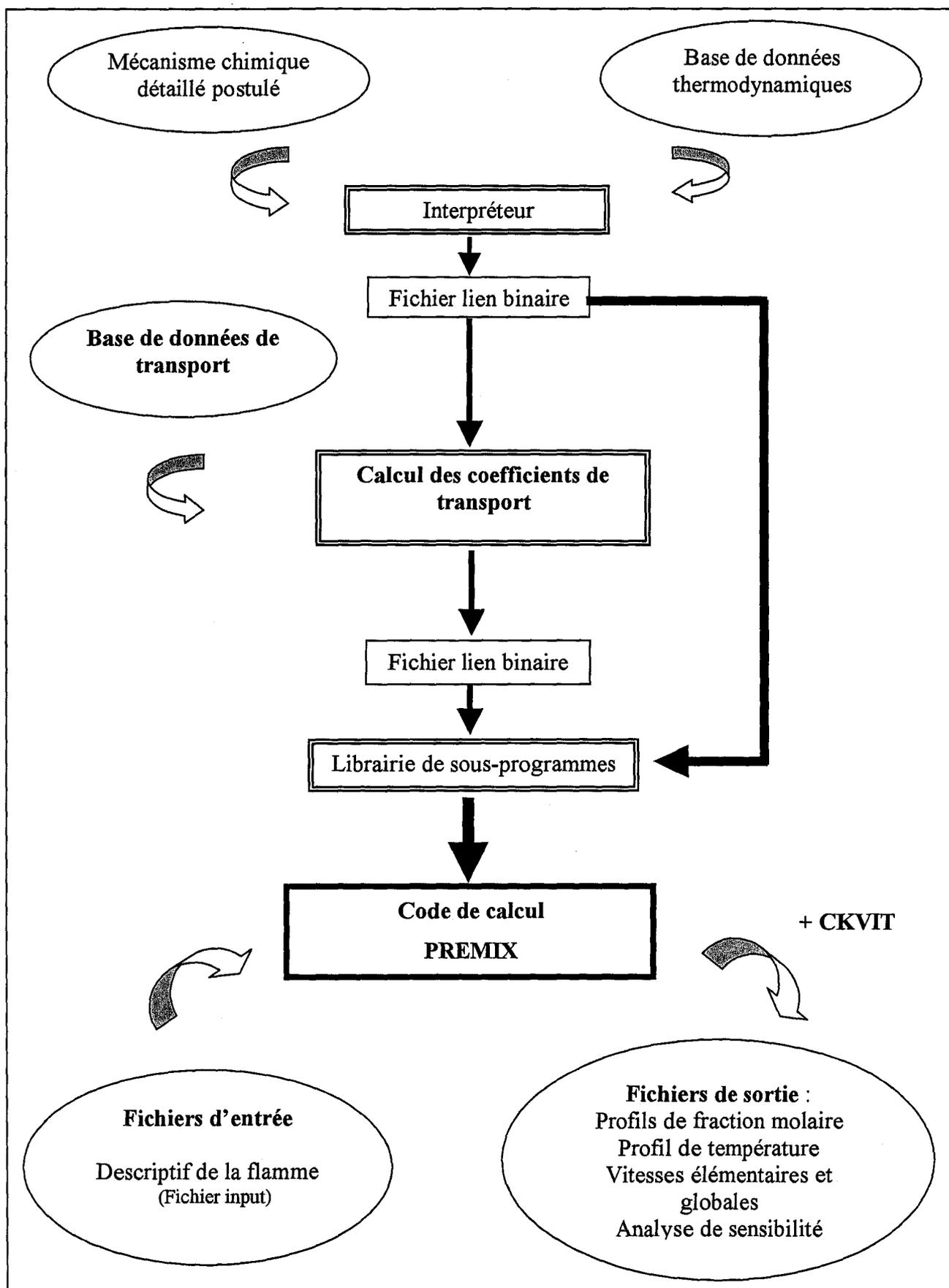


Figure 1 : Structure générale de CHEMKIN II et PREMIX

L'interpréteur a pour rôle de lire et d'interpréter en langage fortran le mécanisme chimique détaillé postulé contenant les éléments chimiques, les espèces, les réactions et leurs paramètres d'Arrhénius écrits sous la forme $A \cdot T^n \cdot \text{Exp}(-E/RT)$ où A est le facteur pré-exponentiel, n l'exposant de la température et E l'énergie d'activation. L'interpréteur extrait d'une base de données thermodynamiques les propriétés C_{pk}° , H_k° , S_k° des espèces mises en jeu dans le mécanisme. Ces propriétés sont alors stockées dans un fichier lien binaire.

Le programme TRANFIT permet d'évaluer, à partir d'une base de données de transport, les coefficients de transport en fonction de la température. Ces coefficients sont stockés dans un autre fichier lien binaire.

Ces fichiers lien binaires et les sous-programmes de CHEMKIN II peuvent être utilisés par différents codes de calcul dont PREMIX que nous avons utilisé dans ce travail.

VI-1-3- Les données thermodynamiques

La base de données thermodynamiques renferme, pour chaque espèce, 14 coefficients polynomiaux a_i permettant le calcul des grandeurs thermodynamiques dans deux domaines de température (300-1000 K et 1000-5000 K). Ces grandeurs sont exprimées sous forme de polynômes :

$$\text{Chaleurs spécifiques } C_{pk}^{\circ} \Rightarrow \frac{C_{pk}^{\circ}}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$\text{Enthalpie } H_k^{\circ} \Rightarrow \frac{H_k^{\circ}}{RT} = a_1 T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 + a_6$$

$$\text{Entropie } S_k^{\circ} \Rightarrow \frac{S_k^{\circ}}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + a_3 \frac{T^2}{2} + a_4 \frac{T^3}{3} + a_5 \frac{T^4}{4} + a_6$$

La base de données thermodynamiques utilisée dans ce travail est issue de la littérature (Tan [1994], Stein [1991], Burcat [1993]). Pour les espèces dont les données thermodynamiques ne sont pas connues, on utilise le logiciel THERM (Ritter [1994]) pour les calculer.

VI-1-4- Les données de transport

Pour chaque espèce, 6 paramètres sont définis : la géométrie de la molécule, le potentiel de Lennard-Jones, le diamètre de collision, le moment dipolaire, la polarisabilité et le nombre de collisions. Ils permettent de calculer les viscosités, les conductivités thermiques et les coefficients de diffusion moléculaire et thermique spécifiques aux espèces et aux mélanges. Les données de transport sont extraites de la base de Kee et coll. (Kee [1986, 1991]).

VI-1-5- Le code de calcul PREMIX

Le code de calcul PREMIX permet de modéliser les profils de fraction molaire ou massique des espèces pour une flamme de prémélange, de géométrie monodimensionnelle (1D) et en régime laminaire. Deux types de flammes sont pris en compte par ce code de calcul :

- ⇒ Les flammes de propagation libre et adiabatique (FREE). La température est calculée à partir de l'équation de conservation de l'énergie (ENRG). L'intérêt principal est de calculer la vitesse de propagation de la flamme.
- ⇒ Les flammes stabilisées sur brûleur (BURN). Le profil de température peut être, soit issu de l'expérience (TGIV) ce qui permet de s'affranchir des pertes de chaleur, soit calculé de façon adiabatique en résolvant l'équation de conservation de l'énergie (ENRG).

La résolution de l'équation de conservation de l'énergie est « gourmande » en temps de calcul. La connaissance du profil de température expérimental est donc un gain de temps important. De plus, il permet de s'affranchir de la connaissance des pertes de chaleur au niveau du brûleur et par rayonnement.

Afin de modéliser une flamme dont les caractéristiques sont contenues dans le fichier d'entrée (fichier input), PREMIX utilise les fichiers lien binaires. La première étape du calcul est de déterminer une solution initiale au problème rencontré. Cette solution peut être issue d'un précédent calcul (fonction RSTR), ce qui est une méthode très avantageuse en terme de temps de calcul. Cependant, au début d'un problème, la solution initiale doit être estimée à partir de valeurs approximatives des fractions molaires des espèces intermédiaires (INTM) et des produits (PROD) sur un maillage grossier dont le nombre de points (NPTS) est variable (généralement 6 ou 10 points).

A partir de ces profils initiaux, le code de calcul va tenter de résoudre les équations différentielles régissant les processus de combustion par la méthode de Newton. Cette méthode permet une résolution rapide et précise de ces équations mais son domaine de convergence est relativement limité. Si cette méthode échoue, PREMIX fait appel à des itérations en pas de temps (TIME, 100 itérations d'un pas de temps de 1 μ s). Le résultat de ces itérations donne une meilleure solution initiale. Le nouveau point de départ a ainsi plus de chance de se trouver dans le domaine de convergence de la méthode de Newton.

L'affinement du maillage intervient ensuite grâce aux critères de convergence en zone de fort gradient (GRAD) et en zone de forte courbure (CURV). La diminution progressive de ces critères augmente le nombre de points du maillage jusqu'à une bonne définition des profils.

VI-1-6- Analyse de vitesse

Les vitesses des différentes réactions élémentaires varient à travers la flamme : il peut être intéressant de préciser leur rôle dans les différentes zones réactionnelles. La méthode d'analyse des chemins réactionnels consiste, dès lors qu'un mécanisme postulé a été validé,

par exemple par comparaison expérience/modélisation, à calculer les vitesses élémentaires des différentes réactions chimiques (programme Ckvit) et à étudier leur influence sur la formation et/ou la disparition d'une espèce donnée.

Les réactions élémentaires, pour lesquelles la contribution à la vitesse globale d'évolution d'une espèce est la plus importante, constituent alors le chemin réactionnel principal de formation et/ou de disparition de l'espèce envisagée. Un exemple d'analyse de vitesse sera présenté par la suite.

VI-1-7- Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité est un des moyens d'exploitation des résultats de la modélisation d'une flamme. Elle permet d'analyser et d'interpréter quantitativement la façon dont la solution obtenue dépend des paramètres du modèle. Du point de vue de la cinétique chimique, les paramètres les plus importants sont le schéma réactionnel développé ainsi que les constantes de vitesse des réactions chimiques du mécanisme postulé.

Pour les modèles cinétiques détaillés, il est possible par exemple de calculer la sensibilité des fractions massiques Y_k des espèces à la variation des constantes de vitesse des réactions (ici le facteur pré-exponentiel A_i). Le coefficient de sensibilité d'une espèce k par rapport à la réaction i est défini par :

$$\gamma_{k,i} = \frac{\alpha_i}{Y_k} \cdot \frac{\delta Y_k}{\delta \alpha_i}$$

où $\alpha_i = A_i$, le facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse de la réaction i .

Cette analyse permet de déceler les réactions qui vont influencer les concentrations calculées. Le signe du coefficient de sensibilité est positif lorsque l'augmentation du facteur pré-exponentiel induit une augmentation de la fraction massique de l'espèce considérée. Dans le cas contraire, il est négatif. Nous avons utilisé ce type d'analyse pour l'optimisation du mécanisme.

VI-2- MECANISMES DE FORMATION DES NO_x DANS LA COMBUSTION

Dans cette partie, nous détaillons les schémas réactionnels de formation du NO à partir de l'azote moléculaire dans les processus de combustion. Puis, nous décrirons sommairement les mécanismes cinétiques détaillés actuellement disponibles dans la littérature, ainsi que leur domaine de validité.

VI-2-1 - Mécanismes de formation de NO

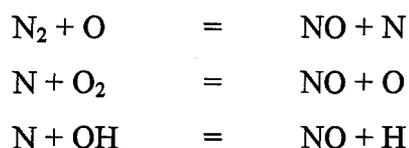
Le monoxyde d'azote peut, au cours des processus de combustion, être formé selon trois mécanismes relativement bien connus:

- ▷ Le mécanisme du NO-Thermique de ZELDOVICH (Thermal-NO en anglais)
- ▷ Le mécanisme du NO-Précoce de FENIMORE (Prompt-NO en anglais)
- ▷ Le mécanisme du NO du combustible (Fuel-NO en anglais)

Le gaz naturel est un combustible fossile qui ne contient pas d'espèces azotées liées. La formation de NO observée au cours de sa combustion dans l'air ne peut donc, en aucun cas, être attribuée au mécanisme du NO du combustible. Dans ces conditions, nous ne présenterons pas ce mécanisme.

VI-2-1-1- Le mécanisme de Zeldovich (NO-Thermique)

Le premier chemin réactionnel rendant compte de la formation du monoxyde d'azote à partir de l'azote moléculaire de l'air, a été proposé par Zeldovich [1946]. Le mécanisme considéré est le suivant :



L'importance de ce mécanisme sur la formation globale de NO est directement liée à la première réaction $N_2 + O = NO + N$. La constante de vitesse de cette réaction d'initiation est relativement bien connue et elle se caractérise par une énergie d'activation élevée (≈ 76 kcal/mole). Cela se traduit par le fait que le mécanisme du NO-Thermique est fortement influencé par la température du milieu ; sa contribution sera prépondérante à température élevée. La zone de flamme où ce mécanisme devient actif correspond principalement à la zone des gaz brûlés, voire dans certaines conditions à la fin de la zone réactionnelle. Cette sensibilité vis à vis de la température nécessite la connaissance des données cinétiques à haute température.

Outre l'influence de la température, le mécanisme du NO-Thermique est fortement affecté par la concentration des atomes O et des radicaux OH dans la flamme. La concentration de ces espèces est souvent anormalement supérieure à leur valeur d'équilibre (suréquilibre) dans les flammes, amplifiant considérablement le rôle de ce mécanisme. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans le cas de OH (Cattolica [1982]) et de O (Drake [1991], Narayan [1998]).

VI-2-1-2- Le mécanisme de Fenimore (NO-précoce)

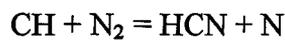
Le mécanisme du NO-précoce a été établi par Fenimore en 1971 (Fenimore [1971]). Ce dernier, travaillant sur le mécanisme du NO-Thermique dans des flammes de prémélange hydrocarbure/air stabilisées sur des brûleurs de type Mecker, remarque que l'extrapolation du profil de NO (mesuré dans les gaz brûlés) au brûleur ne converge pas vers zéro. Il en conclut que ce profil doit présenter une pente beaucoup plus raide dans et près de la zone de combustion (front de flamme), que celle qu'il mesure dans les gaz brûlés. Cette pente plus importante (qu'il ne pouvait pas mesurer sur ce type de brûleur, la zone du front de flamme n'étant pas accessible) correspondrait à une vitesse de formation beaucoup plus grande et donc à un mécanisme différent de celui du NO-Thermique.

De plus, dans le cas de flammes CO/air et H₂/air, Fenimore constate que les profils de NO tendent bien vers zéro au bord du brûleur. Il imagine alors un mécanisme, baptisé « mécanisme du NO-Précoce », impliquant la présence de carbone (autre que dans CO) et

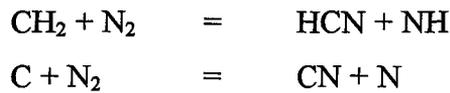
avance une explication très raisonnable: les radicaux libres hydrocarbonés, qui n'existent que dans la zone d'oxydation et ont disparu dans les produits de combustion, peuvent briser la triple liaison de l'atome d'azote dans la molécule N_2 par des réactions nettement moins endothermiques (et donc plus rapides) que la réaction $N_2 + O = NO + N$ du mécanisme de Zeldovich.

Le mécanisme de Fenimore traduit donc la formation rapide de NO par réaction des radicaux hydrocarbonés CH_i ($i = 0, 1, 2$) sur le diazote N_2 de l'air. Ces réactions ne peuvent avoir lieu que dans le front de flamme durant la courte durée de vie des espèces CH_i présentes en quantité relativement importante dans cette zone de la flamme.

Le mécanisme du NO-précoce est initié par la réaction:



Les radicaux CH_2 et C peuvent également avoir une contribution minoritaire dans ce mécanisme par les réactions:



L'acide cyanhydrique HCN formé est alors rapidement oxydé pour former NO selon le processus représenté sur la figure 2.

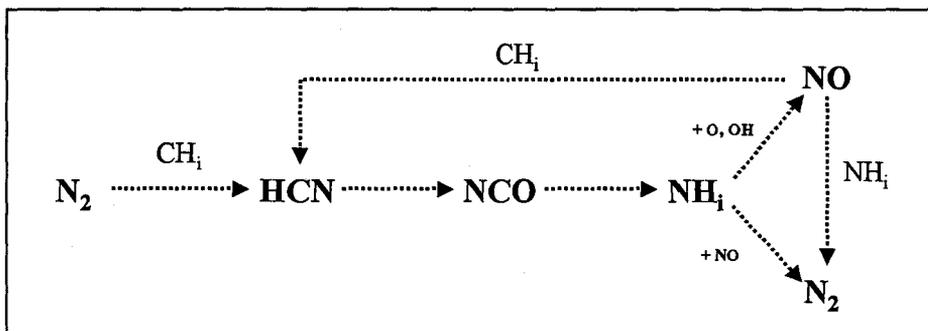


Figure 2 : Mécanisme simplifié de Fenimore

Le mécanisme du NO-Précoce est très sensible à la richesse du mélange réactif, ainsi qu'à la nature de l'hydrocarbure.

VI-2-2- Principaux mécanismes cinétiques détaillés de formation des NOx disponibles dans la littérature

Nous avons retenu cinq mécanismes cinétiques détaillés issus de la littérature, permettant de modéliser la formation des NOx dans un large domaine de validité.

⇒ Le mécanisme de MILLER et BOWMAN [1989]

Le mécanisme de Miller et Bowman, publié en 1989, a servi de référence pendant de nombreuses années. Dans cet article, les auteurs ont synthétisé les connaissances sur la chimie des oxydes d'azote dans les systèmes de combustion. Ce mécanisme comporte 234 réactions réversibles qui font intervenir, d'une part, l'oxydation des hydrocarbures en C₁ et C₂ et, d'autre part, la formation des NOx. Il permet de simuler la formation de NO dans les flammes et en réacteur parfaitement agité, ainsi que la réduction de NO.

⇒ Le mécanisme de Glarborg et coll. [1998]

Le mécanisme de Glarborg et coll. dérive du mécanisme de Miller et Bowman [1989]. La dernière version, publiée en 1998, a été mise à jour à partir de travaux antérieurs réalisés par cette équipe (Glarborg [1991a], [1991b], Kilpinen [1992]), essentiellement en réacteur à écoulement (T= 800-1500 K, P= 1 Atm). Ce modèle comporte 438 réactions réversibles faisant intervenir la chimie des hydrocarbures en C₁ et C₂ et la chimie des NOx.

⇒ Le mécanisme GRI3.0 (Smith [1999])

La dernière version du mécanisme du Gas Research Institute GRI3.0 est disponible depuis le 30/07/1999 et succède à la version 2.11 (Bowman [1996]). Ce mécanisme comporte 53 espèces impliquées dans 325 réactions faisant intervenir l'oxydation des hydrocarbures en C₁ et C₂, une cinétique réduite d'oxydation du propane, ainsi qu'un sous mécanisme des NO_x. Ce modèle a été validé dans de nombreuses conditions expérimentales : tube à choc (délais d'autoinflammation et profils de concentration), réacteur à écoulement, réacteur parfaitement agité et flammes laminaires (profils de concentration et vitesses de flamme). Ce modèle est considéré comme une référence pour la communauté scientifique travaillant en combustion. La majorité des publications récentes présentant une comparaison modèle/expérience dans les flammes basse pression se réfèrent au mécanisme GRI3.0 (Berg [2000], Thoman [2000], Mercier [2001b]).

⇒ Le mécanisme de Dagaut et coll. [1998, 1999a]

Ce mécanisme, développé au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR) d'Orléans, dérive des travaux de Tan et coll. (Tan [1994]) et a été actualisé depuis (Dagaut [1998], [1999a], Lecomte [1999]). Le mécanisme chimique d'oxydation des hydrocarbures a été développé par Tan (Tan [1994]), de manière à modéliser la combustion du gaz naturel (espèces C₁ à C₆), puis actualisé. Le sous-mécanisme des NO_x (22 espèces, 180 réactions réversibles) s'inspire essentiellement des mécanismes de Miller et Bowman (Miller [1989]) et de Glarborg et coll. (Glarborg [1994]). Ce mécanisme a été validé en réacteur parfaitement agité, en tube à choc et en flammes laminaires. Il est capable de modéliser l'oxydation du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propane, du propène, de l'acétylène, du butane et du gaz naturel, ainsi que la recombustion du NO par ces différents hydrocarbures (Dagaut [1999b], [1999c], [2000a], [2000b], [2000c], [2002]). En ce qui concerne la chimie des NO_x en conditions de flamme, le mécanisme a été validé dans le cas des flammes de prémélange CH₄/O₂/N₂ dopées en NO et stabilisées à pression atmosphérique (Lecomte [1999]).

⇒ Le mécanisme de Konnov et coll. [2000a]

Ce mécanisme s'inspire des travaux de Tan (Tan [1994]), de Ranzi (Ranzi [1994]) et de Warnatz (Warnatz [1984]) en ce qui concerne la chimie des hydrocarbures en C₁ jusque C₆ et des travaux de Miller et Bowman (Miller [1989]) pour la chimie des NO_x. Il comporte 127 espèces impliquées dans 1200 réactions réversibles. Il a été validé sur des mesures en tube à choc, en flammes laminaires et en réacteur à écoulement. Konnov et coll. (Konnov [2000b], [2001]) ont récemment travaillé sur le mécanisme de formation de NO à partir de NNH, en s'appuyant en partie sur les travaux de Hayhurst et coll. (Hayhurst [1998]).

D'après cette étude bibliographique, il n'existe pas, à notre connaissance, de mécanisme validé pour la formation des NO_x dans les flammes de gaz naturel stabilisées à basse pression.

VI-3-HISTORIQUE DE L'EVOLUTION DES DIFFERENTES VERSIONS DU MECANISME GDF-Kin[®]

L'élaboration du mécanisme GDF-Kin[®] a débuté avec les travaux de Tan et coll. (Tan [1994]) réalisés au LCSR dans le cadre d'un contrat avec Gaz de France. Le mécanisme mis au point dans ce travail concerne la combustion du gaz naturel et a été validé sur des mesures en réacteur auto-agité, en tube à choc et en flammes laminaires. Inspiré des travaux de Dagaut et coll. (Dagaut [1992]), il prend en compte la chimie d'oxydation des alcanes en C₁, C₂ et C₃ et quelques réactions faisant intervenir les espèces en C₄ et C₆.

Par la suite, Turbiez (Turbiez [1998]) a repris le mécanisme de Tan et coll. (Tan [1994]) afin d'y ajouter un mécanisme détaillé d'oxydation des alcanes en C₄, C₅ et C₆ et d'étudier leur influence. Dans un premier temps, la chimie d'oxydation des espèces en C₁, C₂ et C₃ a été actualisée à partir de données cinétiques de la littérature, puis un mécanisme d'oxydation des alcanes supérieurs en C₄ (n-butane et iso-butane), C₅ (n-pentane et iso-pentane) et C₆ (n-hexane) a été développé. Ce mécanisme final, nommé GDF-Kin[®]1.0, comprend 91 espèces impliquées dans 653 réactions réversibles et a été validé par des mesures de structure de flammes laminaires de méthane, de méthane/éthane, de méthane/éthane/propane et de gaz naturel synthétique, stabilisées à basse pression.

El Bakali (El Bakali [1999], [2000]) a ensuite repris le mécanisme GDF-Kin[®]1.0 afin d'étendre sa validité à des conditions plus larges. L'auteur compare les prédictions du modèle GDF-Kin[®]1.0 avec les principaux mécanismes de la littérature : le mécanisme GRI3.0 (Smith [1999]), le mécanisme de Dagaut et coll. [1998, 1999a] et le mécanisme de Glarborg et coll. [1998]. Les résultats expérimentaux confrontés à ces quatre mécanismes concernaient des mesures en flammes laminaires de méthane, d'éthane, de propane et d'acétylène (basse pression et pression atmosphérique), issues de la littérature. Les résultats obtenus ont montré que les différences mécanistiques entre les quatre modèles n'affectaient que les prédictions de certaines espèces intermédiaires (en particulier l'acétylène C₂H₂ et le radical méthyle CH₃). La consommation des réactifs et la formation des produits de combustion et des radicaux présents dans les gaz brûlés ne sont pas affectées par ces différences.

Dans un deuxième temps, El Bakali [2000] a comparé les prédictions des mécanismes GDF-Kin[®]1.0 et GRI3.0 avec des mesures réalisées en réacteur parfaitement agité sur des mélanges binaires CH₄/C₂H₆ représentatifs du gaz naturel, à différentes richesses (0.5, 1 et 1.5). Les résultats montrent que les deux modèles présentent un désaccord assez important avec l'expérience, essentiellement en milieu pauvre. Les deux modèles ont ensuite été comparés avec des vitesses expérimentales de flammes laminaires méthane/air à pression atmosphérique (richesses 0.5–1.5). Le mécanisme GDF-Kin[®]1.0 sous-estime les valeurs expérimentales de vitesses de flamme, tandis que le mécanisme GRI3.0 est en bon accord avec l'expérience.

Suite à ces observations, les auteurs ont procédé à différentes modifications du mécanisme GDF-Kin[®]1.0. Les paramètres cinétiques de 22 réactions faisant intervenir les espèces CH₃, CH₄, CH₂O, C₂H₆, C₂H₅, C₂H₄, C₂H₃ et C₂H₂ ont été actualisés à partir des travaux de Dagaut et coll. [1998, 1999a], de Glarborg et coll. [1998] et de Cobos et coll. [1990]. Trois nouvelles espèces ont été introduites (CHOCO, CHOCHO et C₂H₄O₂H) ; elles sont impliquées dans 22 réactions réversibles dont les paramètres cinétiques sont issus des travaux de Marinov et coll. [1995].

La version finale du mécanisme GDF-Kin[®], nommée **GDF-Kin[®]2.0**, a finalement été validée dans une large gamme de conditions expérimentales: en réacteur parfaitement agité (mélange binaire CH₄/C₂H₆, mesure des profils de concentration d'espèces), en flammes laminaires (mesure des profils de concentration dans des flammes de gaz naturel et vitesses de

flammes de méthane, d'éthane et de propane dans l'air) et en tube à choc (mesure de délais d'auto-inflammation du méthane et de mélanges de type gaz naturel).

L'ensemble de ces travaux nous permet de disposer d'un mécanisme cinétique détaillé de combustion du gaz naturel très performant : GDF-Kin[®]2.0, que nous avons utilisé comme mécanisme de référence. Rappelons que ce mécanisme comporte une chimie très détaillée d'oxydation des alcanes en C₁ jusque C₆ mais ne comporte pas de chimie des NO_x. Par ailleurs, GDF-Kin[®]2.0 n'a encore jamais fait l'objet d'une validation sur des mesures de CH dans les flammes, l'objectif de ce travail est d'y inclure un sous-mécanisme des oxydes d'azote.

VI-4-ELABORATION DU MECANISME PREDICTIF DE LA FORMATION DE NO

VI-4-1 - Mécanisme initial

Le mécanisme de référence que nous avons utilisé est le mécanisme GDF-Kin[®]2.0 auquel nous avons ajouté le sous-mécanisme de formation des NO_x issu du modèle de Dagaut et coll. [1998, 1999a]. Nous nous sommes inspirés des travaux de Dagaut et coll. en raison du très large domaine de validité de leur modèle, notons cependant que ce mécanisme n'a pas fait l'objet de validation sur des mesures de NO formé naturellement dans les flammes (NO-précoce).

Le mécanisme cinétique détaillé ainsi obtenu, que l'on nommera **GDF-Kin[®]3.0 initial**, comporte 121 espèces impliquées dans 874 réactions réversibles.

Les premiers tests ont montré une incapacité du modèle à reproduire de façon satisfaisante les profils de CH et NO dans tout le domaine de richesse utilisé dans ce travail ($\phi = 0,7-1,2$). Nous verrons que cette lacune concerne également le mécanisme GRI3.0.

A titre d'exemple, les figures 3 et 4 représentent la confrontation expérience/modélisation des profils de fraction molaire de CH et NO dans les flammes de méthane pauvre, stœchiométrique et riche. Les barres d'incertitude sont précisées sur les graphes. Le modèle initial prédit relativement bien le profil de CH en milieu pauvre mais surestime le pic de CH en milieu stœchiométrique et riche. Le profil de NO est bien prédit par le modèle uniquement en milieu stœchiométrique, on constate une surestimation d'environ 40% du NO en milieu riche et une sous-estimation importante en milieu pauvre (60 %).

Le même type de résultats a été obtenu en modélisant les flammes de mélange méthane/éthane, méthane/propane et méthane/éthane/propane.

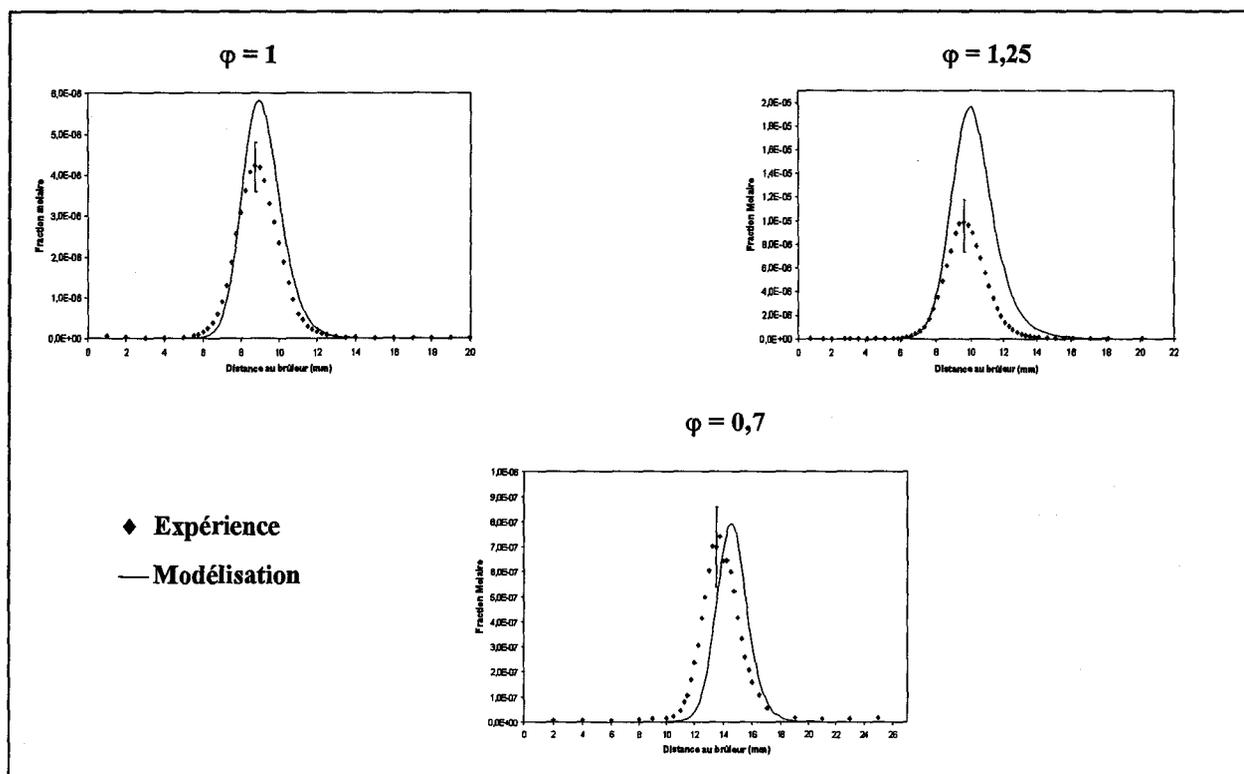


Figure 3 : Confrontation expérience/modélisation : profils de fraction molaire de CH dans les flammes de méthane
(mécanisme : GDF-Kin[®]3.0 initial)

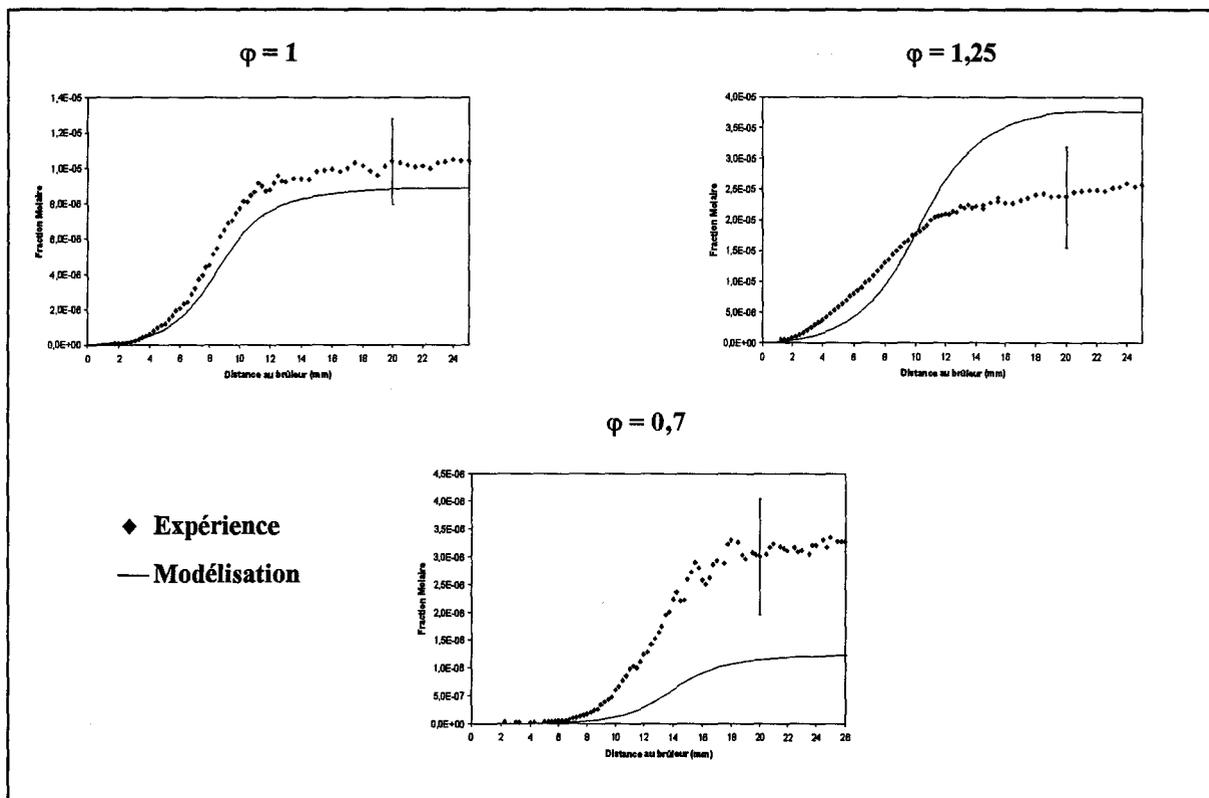
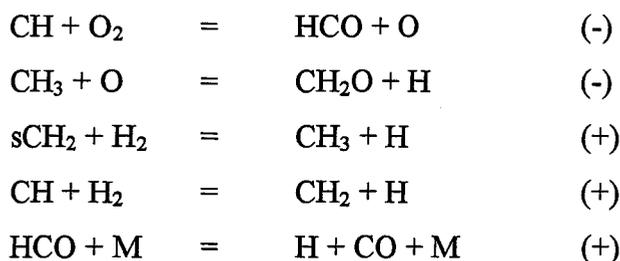


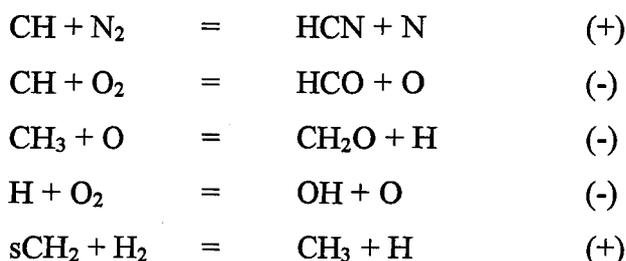
Figure 4 : Confrontation expérience/modélisation: profils de fraction molaire de NO dans les flammes de méthane
(mécanisme : GDF-Kin[®]3.0 initial)

Afin d'étudier plus en détail le mécanisme, nous avons effectué des analyses de sensibilité pour les trois richesses étudiées, dans le cas du méthane.

Dans le cas de l'espèce CH, les réactions qui présentent les coefficients de sensibilité (+ : augmentation de CH, - : diminution de CH) les plus importants sont, quelle que soit la richesse :



Dans le cas de l'espèce NO, les réactions qui présentent les coefficients de sensibilité les plus importants sont, quelle que soit la richesse :



Ces analyses de sensibilité ne montrent pas de différence significative entre les différentes richesses, mais elles mettent en évidence que les réactions les plus sensibles sont celles faisant intervenir la chimie de CH₃, CH₂ et CH. Nous nous sommes donc particulièrement intéressés à ces réactions afin d'améliorer les prédictions du modèle GDF-Kin[®]3.0. Il faut préciser que le mécanisme source GDF-Kin[®]2.0 n'a encore jamais fait l'objet de validation concernant les espèces CH₂ et CH dans les flammes.

VI-4-2- Modifications apportées au mécanisme initial

Les modifications apportées au mécanisme GDF-Kin[®]3.0 initial concernent essentiellement la chimie des espèces CH₃, CH₂ et CH et prennent en compte les travaux du Gas Research Institute (Smith [1999]) et de Lutz et coll. (Lutz [1988]). Finalement, nous avons actualisé les paramètres cinétiques de douze réactions et nous avons ajouté sept réactions au mécanisme.

VI-4-2-1 - Actualisation des paramètres cinétiques

Les réactions dont les paramètres cinétiques ont été mis à jour sont présentées dans le tableau 1.

Réactions	A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	n	E ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Référence
$\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{O}$	$3,87 \cdot 10^{+04}$	2,7	6260	Smith [1999]
$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$6,8 \cdot 10^{+13}$	0	0	Lutz [1988]
$\text{CH}_2 + \text{H} = \text{CH} + \text{H}_2$	$1 \cdot 10^{+18}$	-1,56	0	Lutz [1988]
$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$6,03 \cdot 10^{+12}$	0	0	Tsang [1986] (/3)
$\text{CH} + \text{O} = \text{CO} + \text{H}$	$5,7 \cdot 10^{+13}$	0	0	Lutz [1988]
$\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$	$3 \cdot 10^{+13}$	0	0	Lutz [1988]
$\text{HCCO} + \text{H} = \text{sCH}_2 + \text{CO}$	$1 \cdot 10^{+14}$	0	0	Lutz [1988]
$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{sCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,44 \cdot 10^{+17}$	-1,34	1417	Smith [1999]
$\text{sCH}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$	$1,4 \cdot 10^{+13}$	0	0	Smith [1999]
$\text{sCH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	$4 \cdot 10^{+13}$	0	-550	Smith [1999]
$\text{CH} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{O}$	$4,3 \cdot 10^{+12}$	0	0	Bergeat [2001]
$\text{CO} + \text{OH}$	$4,3 \cdot 10^{+12}$	0	0	Bergeat [2001]
$\text{O} + \text{H} + \text{CO}$	$6,5 \cdot 10^{+12}$	0	0	Bergeat [2001]
$\text{H} + \text{CO}_2$	$6,5 \cdot 10^{+12}$	0	0	Bergeat [2001]
$\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$	$5,1 \cdot 10^{+11}$	0	13600	Miller [1989] (x 1,7)

Tableau 1: Réactions dont les paramètres cinétiques ont été actualisés

Les paramètres cinétiques retenus sont issus de la littérature (Smith [1999], Lutz [1988]). Nous avons cependant ajusté deux constantes de vitesse afin d'améliorer les prédictions du modèle vis à vis de CH et NO. Dans le cas de la réaction $\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$, la base de données cinétiques du NIST (National Institute of Standards and Technology [2000]) donne une seule constante, préconisée par Tsang (Tsang [1986]) avec une incertitude d'un facteur 3. Pour la réaction $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$, très importante dans la formation du NO-précoce, nous avons appliqué un facteur multiplicatif de 1,7 à la constante sélectionnée par Miller et Bowman [1989]. Notons que les auteurs donnent en général une incertitude d'un facteur 2 pour cette constante de vitesse.

Dans le cas de la réaction $\text{CH} + \text{O}_2 = \text{produits}$, nous nous sommes inspirés des travaux récents réalisés par Bergeat et coll. (Bergeat [2001]) à Bordeaux. Les auteurs ont mis en évidence, par mesures expérimentales (chimiluminescence et FIL) en réacteur à écoulement rapide, 4 voies différentes de formation de produits et ont estimé, par calculs ab initio, les rapports de branchement de ces 4 voies réactionnelles:

CH + O ₂	=	HCO + O	20 %
	=	CO + OH	20 %
	=	O + H + CO	30 %
	=	H + CO ₂	30 %

Les auteurs rapportent une constante globale pour cette réaction (CH + O₂ = produits) de $2,17 \cdot 10^{+13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Nous avons utilisé ces informations pour évaluer les paramètres cinétiques de chacune de ces réactions.

Il convient de préciser que dans la version initiale du mécanisme GDF-Kin[®]3.0, seules les deux premières voies réactionnelles (CH + O₂ = HCO + O et CO + OH) ont été introduites avec des constantes de vitesse largement surestimées. Par contre, dans la plupart des mécanismes publiés (Miller [1989], Glarborg [1998]), les auteurs englobent généralement les quatre voies réactionnelles en une seule étape (CH + O₂ = HCO + O) et lui appliquent une constante globale du même ordre de grandeur que celle préconisée par Bergeat et coll. (Bergeat [2001]).

VI-4-2-2- Ajout de réactions

Les réactions ajoutées au mécanisme initial sont répertoriées dans le tableau 2. Les paramètres cinétiques de ces réactions sont issus des travaux du Gas Research Institute (Smith [1999]) et de Lutz et coll. (Lutz [1988]).

Réactions	A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	n	E ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Référence
$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7,5 \cdot 10^{+06}$	2	5000	Lutz [1988]
$\text{CH} + \text{H} = \text{C} + \text{H}_2$	$1,5 \cdot 10^{+14}$	0	0	Lutz [1988]
$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$4,57 \cdot 10^{+14}$	-0,75	0	Lutz [1988]
$\text{CH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	$9,46 \cdot 10^{+13}$	0	-515	Lutz [1988]
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{O}$	$2 \cdot 10^{+13}$	0	0	Lutz [1988]
$\text{sCH}_2 + \text{N}_2 = \text{CH}_2 + \text{N}_2$	$1,5 \cdot 10^{+13}$	0	600	Smith [1999]
$\text{sCH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{+13}$	0	0	Smith [1999]

Tableau 2: Réactions ajoutées au mécanisme initial

L'ensemble des modifications apportées au mécanisme initial a permis une nette amélioration des prédictions des profils de CH et NO dans nos flammes, ainsi que dans d'autres conditions expérimentales. Ces aspects sont développés dans le paragraphe suivant.

VI-5- VALIDATION DU MECANISME FINAL : GDF-Kin®3.0

Le mécanisme final développé dans ce travail sera, par la suite nommé **GDF-Kin®3.0**. Il comporte 121 espèces impliquées dans 883 réactions réversibles. Tout d'abord, nous présentons la confrontation modèle/expérience dans le cas de nos flammes et l'analyse des résultats obtenus. Le mécanisme a ensuite été validé par comparaison avec d'autres résultats issus de la littérature (flammes basse pression, réacteur parfaitement agité et vitesses de flamme).

VI-5-1- Validation dans nos conditions de flammes

VI-5-1-1- Comparaison des profils expérimentaux et modélisés

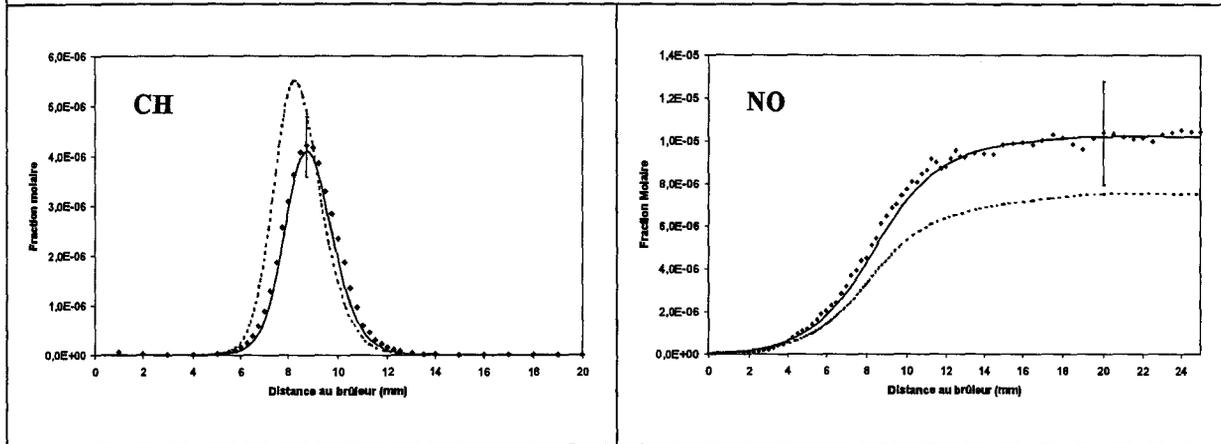
Les figures 5 à 8 représentent les comparaisons modèle/expérience pour les profils de fraction molaire de CH et NO dans l'ensemble des flammes que nous avons étudiées. Le mécanisme GDF-Kin[®]3.0 est systématiquement comparé au mécanisme du Gas Research Institute : GRI3.0 (Smith [1999]).

Compte tenu des incertitudes, on constate que le mécanisme GDF-Kin[®]3.0 prédit de façon très satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus dans les flammes de méthane et les flammes de mélanges (méthane/éthane, méthane/propane et méthane/éthane/propane). Il est d'ailleurs globalement en meilleur accord avec l'expérience comparé au mécanisme GRI3.0.

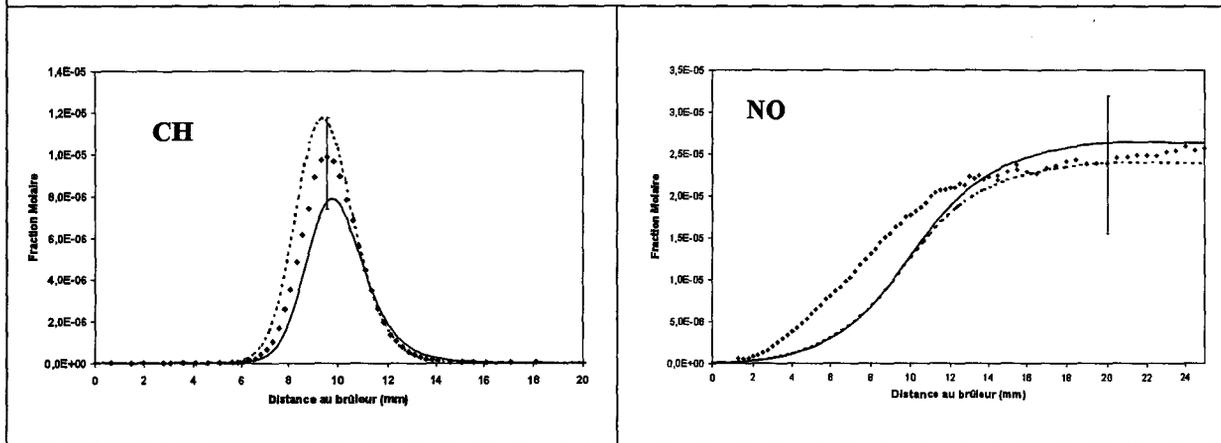
En ce qui concerne l'espèce CH, le mécanisme GDF-Kin[®]3.0 est en parfait accord avec les profils de fraction molaire expérimentaux, en particulier en milieu stœchiométrique, alors que le mécanisme GRI3.0 a tendance à surestimer les fractions molaires maximales de CH. La position et la largeur des profils sont relativement bien prédites pour l'ensemble des mesures. Les modifications apportées au mécanisme initial ont donc permis d'améliorer de façon très sensible la prédiction des profils de CH dans nos flammes. Le mécanisme est capable de prédire correctement l'évolution de la concentration de CH en fonction de la richesse, soit pour une dynamique d'un facteur 10. Cette amélioration des prédictions de CH se répercute alors sur les prédictions de NO. Ce résultat était attendu car, dans le type de flammes étudiées ici (fortement diluées), le mécanisme prépondérant de formation du NO est le mécanisme du NO- précoce initié par les radicaux CH.

Les profils de fraction molaire expérimentaux de NO sont très bien reproduits par le modèle GDF-Kin[®]3.0 en fonction de la richesse (dynamique d'un facteur ≈ 7) et de l'hydrocarbure utilisé. En ce qui concerne la position des profils, on remarque une prédiction des profils plus en aval par rapport à l'expérience, surtout en milieu riche.

$\phi = 1$



$\phi = 1,25$



$\phi = 0,7$

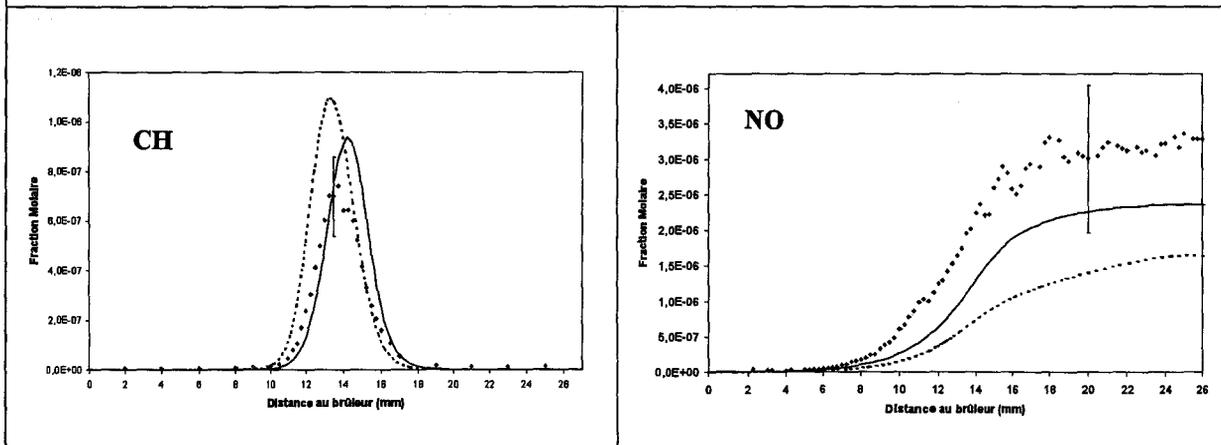


Figure 5 : Confrontation expérience/modélisation : Profils de fraction molaire de CH et NO dans les flammes de Méthane

◆ Expérience

— GDF-Kin[®] 3.0 final

--- GRI3.0

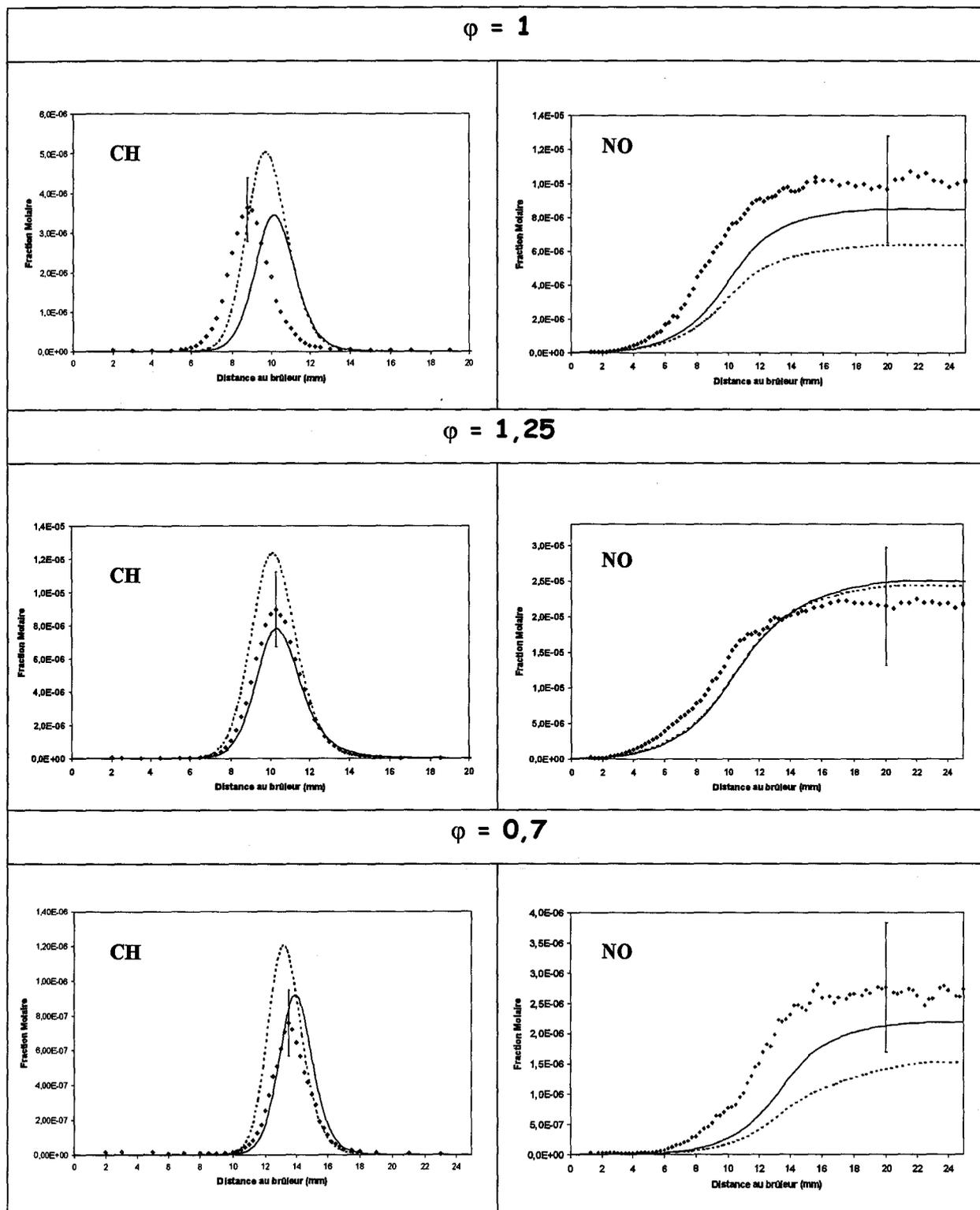


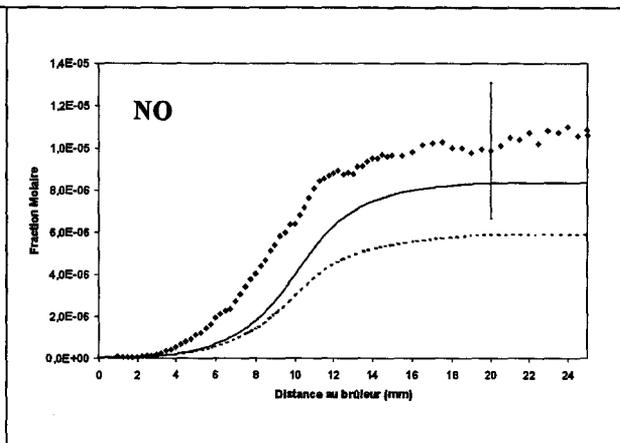
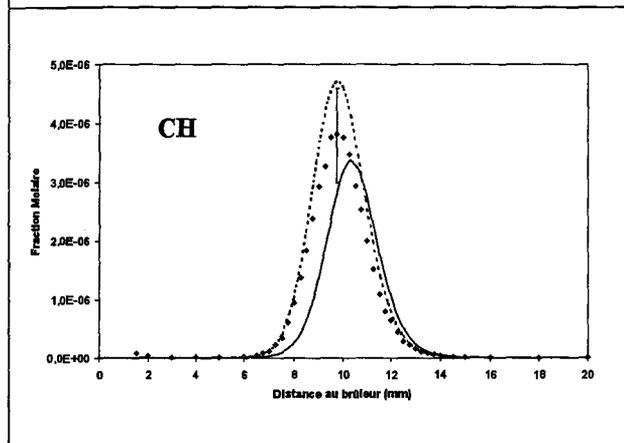
Figure 6 : Confrontation expérience/modélisation : Profils de fraction molaire de CH et NO dans les flammes de Méthane/Ethane

◆ Expérience

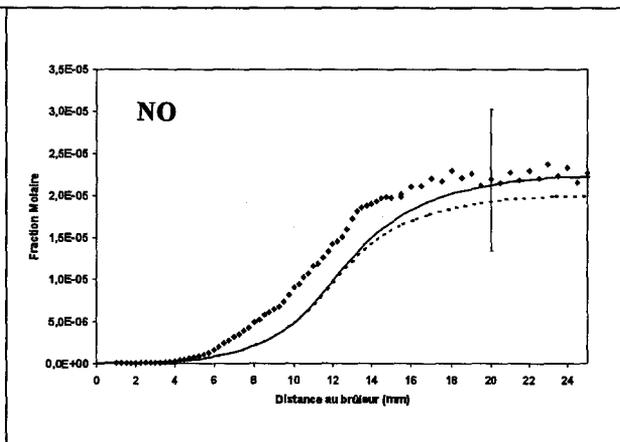
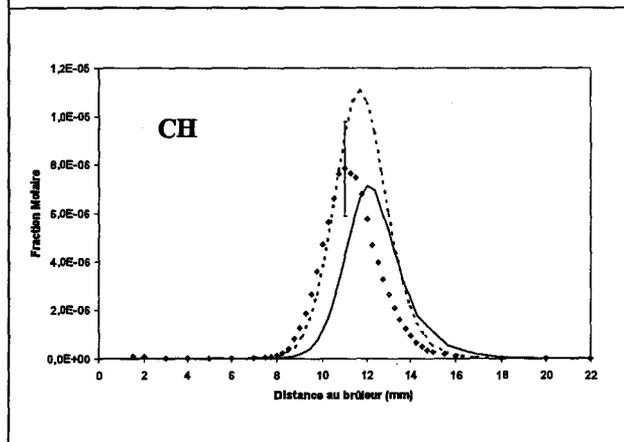
— GDF-Kin[®] 3.0 final

--- GRI3.0

$\phi = 1$



$\phi = 1,25$



$\phi = 0,7$

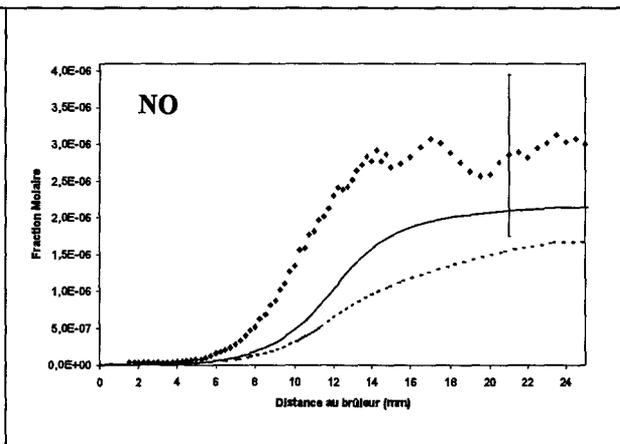
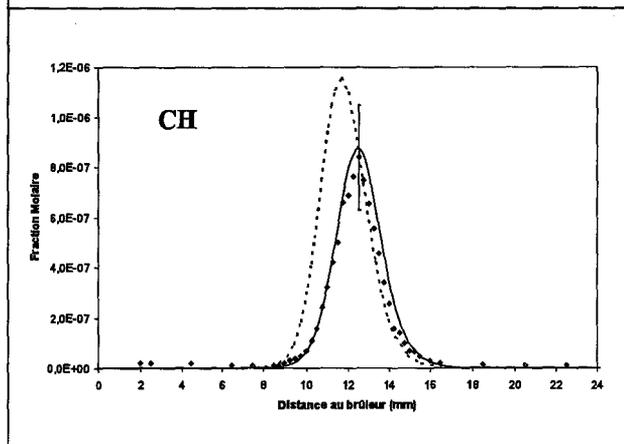


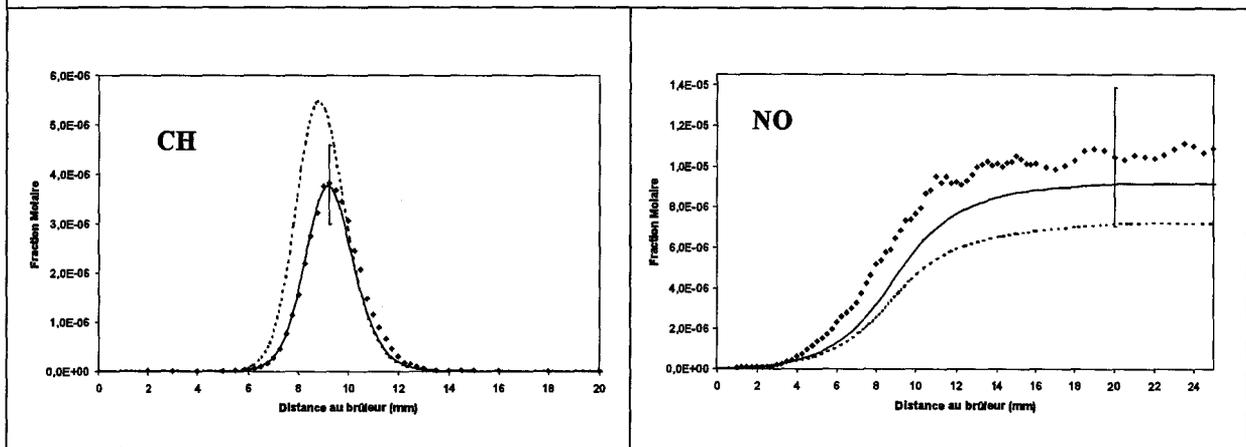
Figure 7 : Confrontation expérience/modélisation: Profils de fraction molaire de CH et NO dans les flammes de Méthane/Propane

◆ Expérience

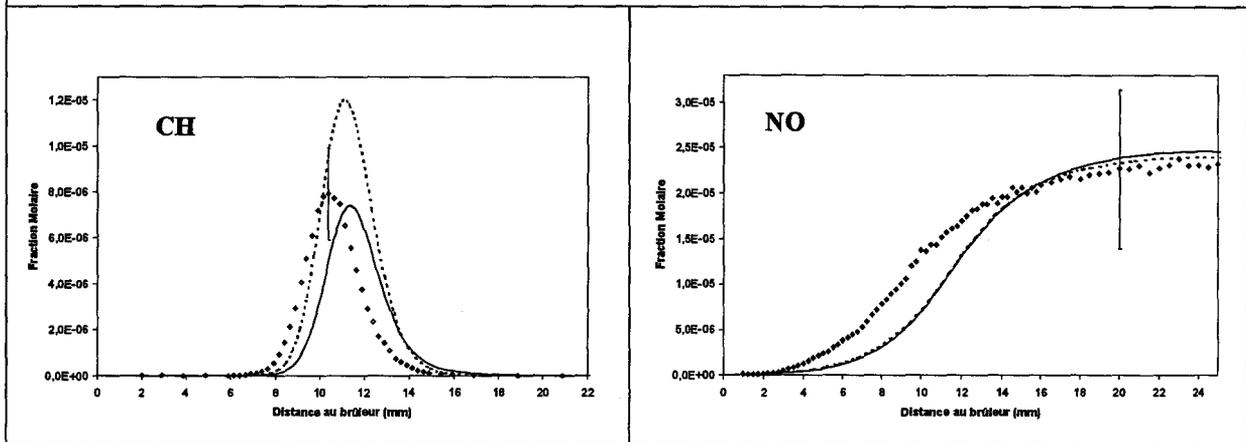
— GDF-Kin[®] 3.0 final

--- GRI3.0

$\phi = 1$



$\phi = 1,25$



$\phi = 0,7$

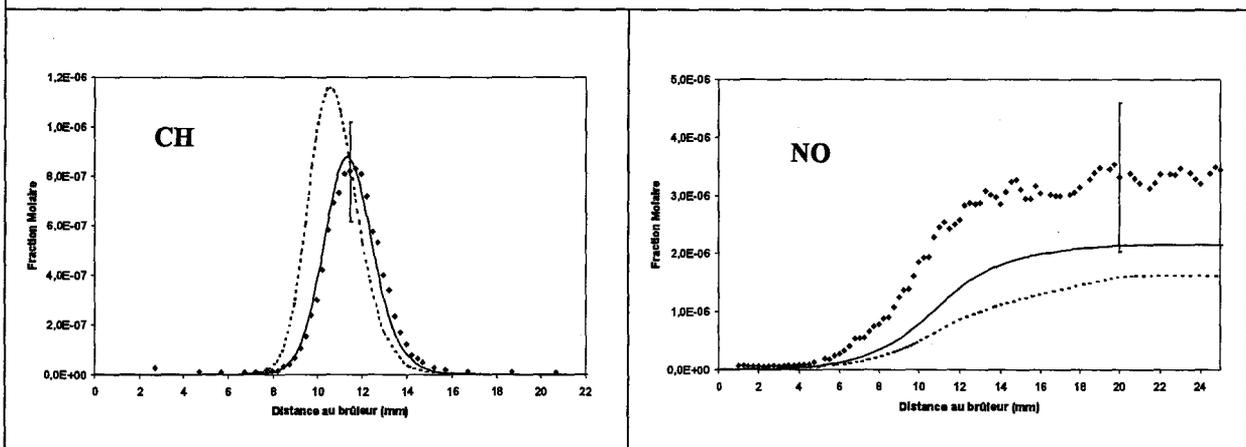


Figure 8 : Confrontation expérience/modélisation : Profils de fraction molaire de CH et NO dans les flammes de Méthane/Ethane/Propane

◆ Expérience

— GDF-Kin® 3.0 final

--- GRI3.0

Nous avons montré que le mécanisme GDF-Kin[®]3.0 est globalement en très bon accord avec l'ensemble des profils de CH et NO mesurés au cours de ce travail. Il convient de préciser que, dans la littérature, très peu de profils de concentration de NO mesurés dans des flammes basse pression sont rapportés. Par exemple, Berg et coll. (Berg [1998]) ne publient que les mesures de NO dans les gaz brûlés de leurs flammes.

Compte tenu des incertitudes absolues obtenues lors de la mesure des profils de CH ($\approx 20\%$) et NO ($\approx 30\%$), il est difficile de conclure quant à l'influence de l'éthane et du propane sur les quantités de CH et NO produites dans les flammes. Cependant, lors de ce travail, nous avons mesuré, par FIL, les variations relatives des fractions molaires de CH et NO entre les différentes flammes et nous avons obtenu une meilleure précision ($\approx 10\%$). C'est pourquoi, nous présentons, dans le paragraphe suivant, une comparaison expérience/modélisation des variations relatives de ces espèces.

VI-5-1-2- Comparaison des variations relatives expérimentales et modélisées

Les flammes de méthane stoechiométrique, riche et pauvre sont ici prises comme références. Nous présentons, pour chaque richesse, les rapports des fractions molaires maximales $\frac{X_{Flamme}}{X_{Flamme de Référence}}$ expérimentales et calculées de CH et NO en fonction des hydrocarbures utilisés. Ces rapports sont normalisés arbitrairement à 1 dans chaque flamme de méthane. Les incertitudes expérimentales obtenues sur la mesure de ces rapports sont précisées sous forme de barres d'incertitude. Les résultats expérimentaux sont comparés à la modélisation (GDF-Kin[®]3.0) dans le cas de l'espèce CH (Figure 9) et de l'espèce NO (Figure 10).

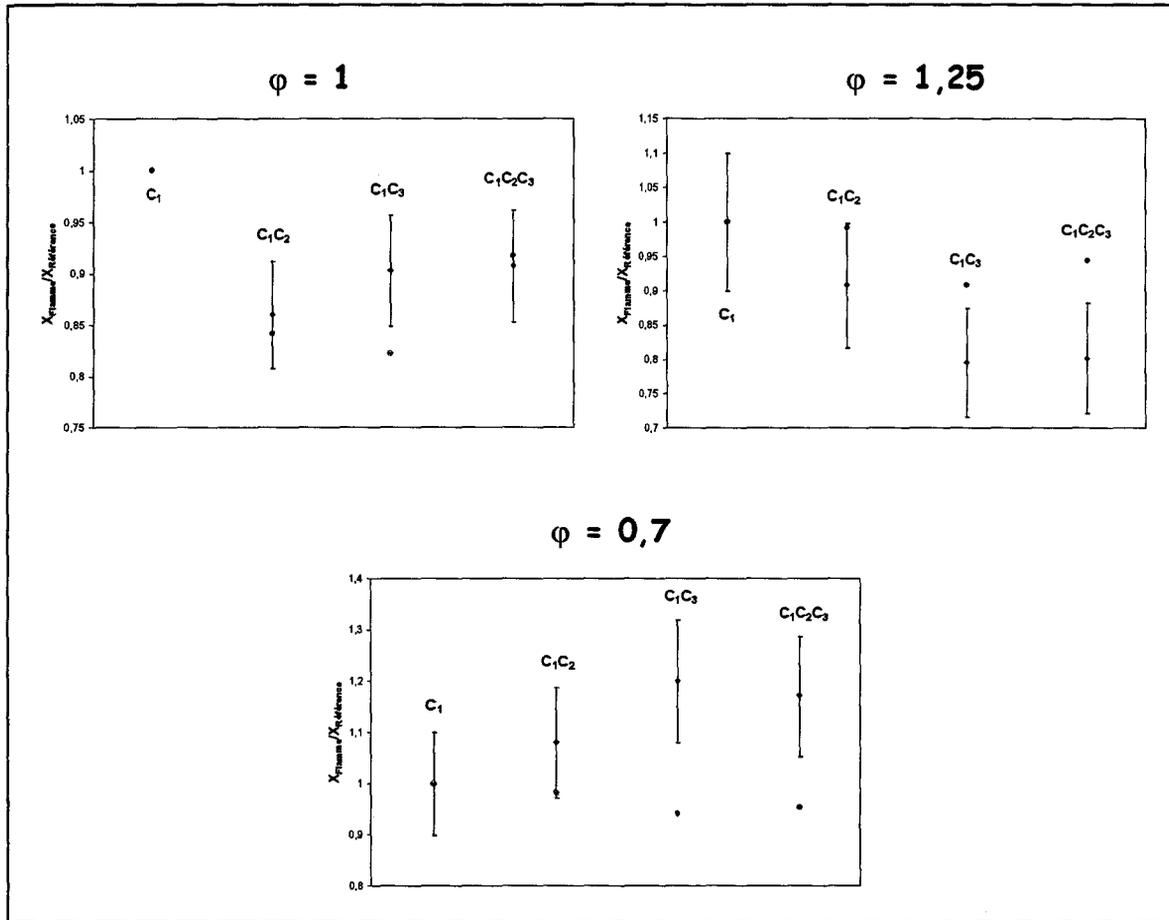


Figure 9 : Rapports des fractions molaires maximales $X_{Flamme}/X_{Référence}$ de CH en fonction de l'hydrocarbure utilisé (C_1 : méthane, C_1C_2 : méthane/éthane, C_1C_3 : méthane/propane, $C_1C_2C_3$: méthane/éthane/propane) et de la richesse

◆ Expérience

● Modélisation (GDF-Kin[®]3.0)

Dans le cas de l'espèce CH (Figure 9), compte tenu des incertitudes expérimentales ($\approx 10\%$), les valeurs des rapports $\frac{X_{Flamme}}{X_{Référence}}$ expérimentales et calculées sont en bon accord, excepté dans le cas des flammes de mélange méthane/propane et de méthane/éthane/propane riches (surestimation de la modélisation) et pauvres (sous-estimation). Dans les flammes stœchiométriques et riches, on voit clairement apparaître une diminution de la quantité maximale de CH mesurée lorsque que l'on passe du méthane aux mélanges. Pour ce qui est de la modélisation, cette tendance est bien reproduite en milieu stœchiométrique et légèrement atténuée en milieu riche. Le mécanisme GDF-Kin[®]3.0 est capable de reproduire finement des variations $< 15\%$.

Dans le cas des flammes pauvres, l'expérience montre une augmentation de la quantité de CH dans les mélanges alors que la modélisation ne prédit pas de réelle variation en fonction de l'hydrocarbure utilisé. Rappelons qu'en milieu pauvre, la comparaison s'effectue sur quelques ppm de CH (≈ 3 ppm). Une amélioration du modèle peut toutefois être envisagée en milieu pauvre en ce qui concerne la prédiction de l'espèce CH.

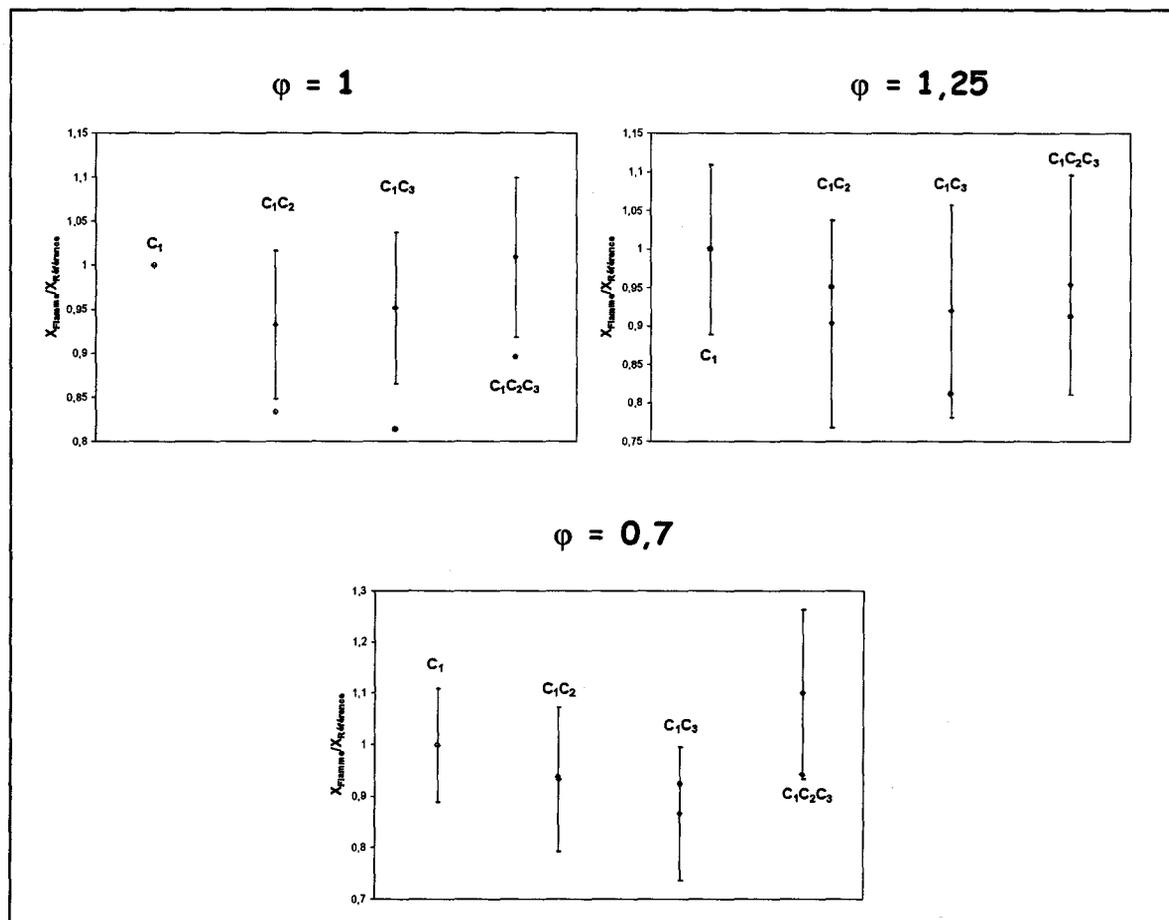


Figure 10 : Rapports des fractions molaires maximales $X_{Flamme}/X_{Référence}$ de NO en fonction de l'hydrocarbure utilisé (C_1 : méthane, C_1C_2 : méthane/éthane, C_1C_3 : méthane/propane, $C_1C_2C_3$: méthane/éthane/propane) et de la richesse

◆ Expérience

● Modélisation (GDF-Kin[®] 3.0)

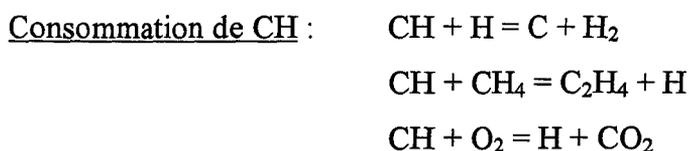
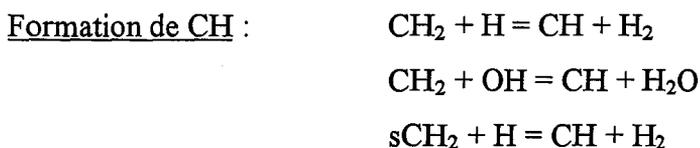
Dans le cas de l'espèce NO (Figure 10), compte tenu des incertitudes expérimentales (≈ 12 %), on obtient un bon accord des valeurs des rapports $\frac{X_{Flamme}}{X_{Référence}}$ expérimentales et calculées, excepté dans le cas de la flamme de méthane/propane stoechiométrique (sous-estimation).

Compte tenu des incertitudes expérimentales, on ne peut pas conclure quant à une variation de la quantité de NO formé en fonction de l'hydrocarbure utilisé. Par contre, la modélisation prévoit une diminution de la quantité de NO dans les flammes de mélange, surtout en milieu stoechiométrique. Ce phénomène peut être corrélé aux résultats obtenus sur l'espèce CH : le mécanisme GDF-Kin[®]3.0 prévoit une diminution de la quantité de CH, ainsi que de la quantité de NO lorsque l'on ajoute de l'éthane ou du propane. Ceci met en évidence soit une prépondérance du mécanisme de formation du NO-précoce, initié par la réaction $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$, soit un phénomène de recombustion du NO dans les flammes de mélange. On peut penser que, comme les flammes de mélange contiennent moins de CH_4 (une partie du méthane est remplacée par l'éthane et/ou le propane), elles produisent moins de CH.

Afin d'affiner l'analyse de ces résultats, nous avons effectué des calculs de vitesses de réaction (vitesse de la réaction directe – vitesse de la réaction inverse) en utilisant le mécanisme GDF-Kin[®]3.0. Nous avons choisi d'étudier la flamme de méthane stoechiométrique et la flamme de méthane/propane stoechiométrique, cette dernière présentant la plus grande variation de la quantité de CH et de NO par rapport à la flamme de méthane.

Cette analyse de vitesses a été réalisée sur les espèces CH (Figure 11) et NO (Figure 12) et nous présentons les vitesses des réactions les plus importantes en fonction de la distance au brûleur.

Dans le cas de l'espèce CH (Figure 11), les réactions de formation et de consommation les plus importantes dans la zone du front de flamme sont les mêmes en flamme de méthane et en flamme de mélange méthane/propane :



Les vitesses des réactions de formation sont, dans les deux cas, plus importantes que les vitesses de consommation. Dans le cas de la flamme de méthane/propane, on constate une diminution des vitesses des réactions de formation et de consommation de CH (dans les mêmes proportions $\approx 20\%$) par rapport à la flamme de méthane. En se plaçant au maximum de concentration de CH dans les deux flammes, on obtient une vitesse nette globale ($v_{\text{Globale de formation}} - v_{\text{Globale de consommation}}$) de $6,2 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ dans la flamme de méthane et de $5,5 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ dans la flamme de méthane/propane, soit une diminution d'environ 10% entre les deux flammes. Les prévisions du modèle sont donc conformes aux observations expérimentales, soit une légère diminution de la quantité de CH dans la flamme de mélange.

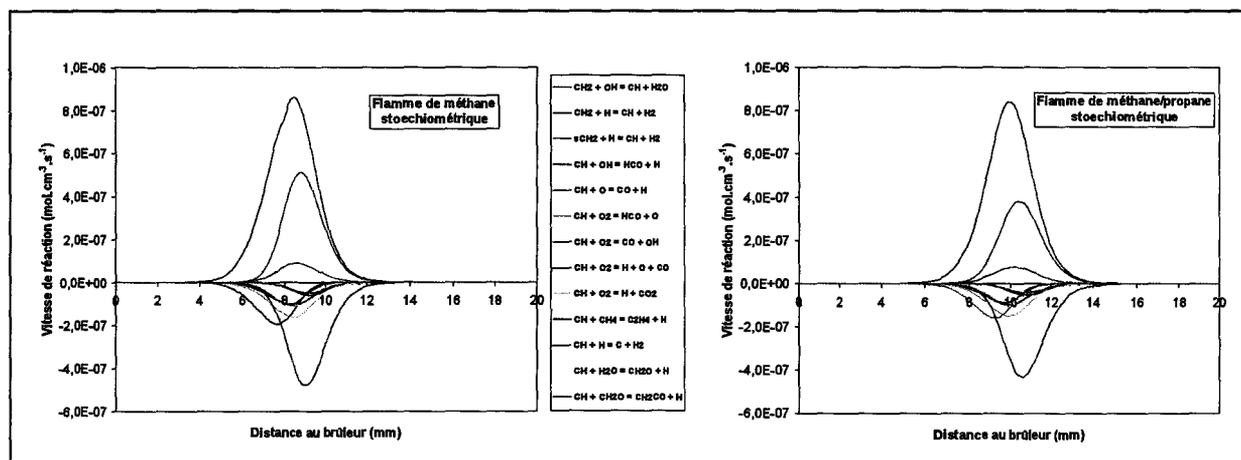
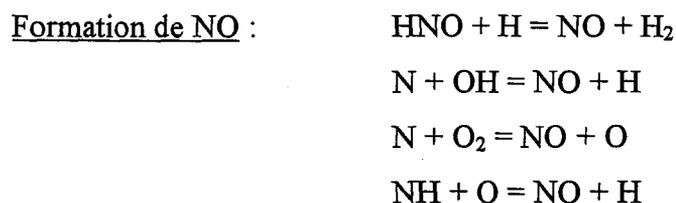


Figure 11 : Vitesses des réactions de formation/consommation du radical CH en fonction de la distance au brûleur dans les flammes de méthane et de méthane/propane stoechiométriques

Dans le cas de l'espèce NO (Figure 12), les réactions dont les vitesses sont les plus importantes sont :





Les réactions importantes sont les mêmes dans les deux types de combustibles (C_1 ou C_1C_3) étudiés. On constate également une diminution des vitesses de réaction de formation et de consommation de NO dans la flamme de mélange. Les vitesses nettes globales (calculées à une distance au brûleur $d=10$ mm) diminuent de 30 % en flamme de mélange, résultat en accord avec une diminution de la quantité de NO observée par modélisation.

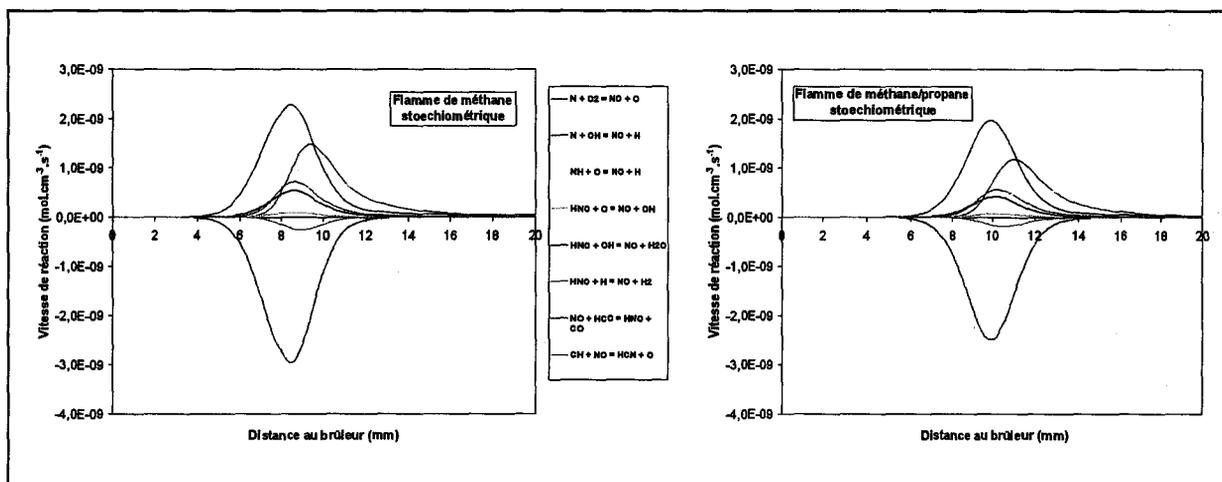


Figure 12 : Vitesses des réactions de formation/consommation de l'espèce NO en fonction de la distance au brûleur dans les flammes de méthane et de méthane/propane stoechiométriques

Notons enfin que les vitesses de réaction de formation/consommation de l'espèce NO sont beaucoup plus faibles (facteur 400) que celle de l'espèce CH, traduisant une chimie beaucoup plus lente.

VI-5-1-3- Conclusion sur l'influence des alcanes en C₂ et C₃

Dans ce travail, les quantités d'éthane et de propane contenues dans les mélanges sont en faible quantité (de 2 à 9 %). Nous avons constaté, expérimentalement, une diminution relativement faible de la quantité de CH (environ 10 %) dans les flammes de mélange stoechiométriques et riches, qui peut s'expliquer par la quantité de CH₄ moins importante initialement. Nous avons montré que le modèle GDF-Kin[®]3.0 est parfaitement capable de reproduire ces faibles variations. Cette diminution s'explique par des vitesses de réactions de formation/consommation de CH moins importantes en flamme de mélange. En milieu pauvre, l'expérience montre une légère augmentation de la quantité de CH dans les mélanges alors que la modélisation prévoit une très légère diminution. On peut envisager une amélioration de la chimie de CH dans le mécanisme en milieu pauvre.

Les résultats de cette étude ne nous permettent pas, en revanche, de conclure sur l'influence de l'éthane et du propane sur la formation de NO, les variations étant très faibles. Cependant, la modélisation prédit dans les flammes de mélange une diminution de NO qui s'explique également par une diminution de vitesses de ses réactions de formation/consommation. Rappelons que les quantités d'éthane et de propane ajoutées lors de ce travail restent faibles (2 à 9 %). Il serait intéressant de substituer au méthane des quantités plus significatives d'éthane et de propane pour confirmer les tendances observées.

Enfin, les résultats obtenus mettent en évidence la prépondérance du mécanisme de formation du NO-précoce : une diminution de la quantité de CH engendre une diminution de la quantité de NO.

VI-5-2- Extension du domaine de validité de GDF-Kin[®]3.0 à d'autres conditions expérimentales

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que le mécanisme GDF-Kin[®]3.0, élaboré lors de ce travail, est capable de prédire les profils de fraction molaire de CH et NO dans les flammes de méthane, de méthane/éthane, de méthane/propane et de méthane/éthane/propane. Afin d'étendre la validité de GDF-Kin[®]3.0 à la formation de CH et

de NO dans d'autres conditions de flammes basse pression, nous avons modélisé les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature sur les flammes de méthane (CH_4/air et $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$).

Puis nous avons comparé les versions GDF-Kin[®]3.0 et GDF-Kin[®]2.0 sur quelques exemples. En effet, rappelons que le mécanisme source GDF-Kin[®]2.0 (oxydation des alcanes) a fait l'objet d'un travail de validation exhaustif (cf. VI-3- Historique de l'évolution des différentes versions du mécanisme GDF-Kin[®]). Nous avons vu que les modifications apportées à ce mécanisme pour finalement aboutir au mécanisme GDF-Kin[®]3.0 concernaient essentiellement les espèces CH_3 , CH_2 et CH . Afin de s'assurer que le travail réalisé préalablement sur GDF-Kin[®]2.0 restait valable, nous avons modélisé des profils de fraction molaire d'espèces dans des flammes basse pression de gaz naturel et en réacteur parfaitement agité, ainsi que des vitesses de flammes laminaires.

VI-5-2-1- Formation de CH et NO dans des flammes de méthane

Les travaux concernant la mesure des espèces CH et NO dans les flammes basse pression non dopées ne sont pas nombreux. Les résultats modélisés ici regroupent, à notre connaissance, l'ensemble des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

⇨ Flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ (Gasnot [1999])

Nous avons modélisé les flammes de Gasnot et coll. (Gasnot [1999]) étudiées au Laboratoire, dont les caractéristiques sont rappelées dans le tableau 3. Dans ce travail, les mesures des profils de fraction molaire de NO ont été réalisées par Fluorescence Induite par Laser (droite d'étalonnage), les auteurs estiment une incertitude de 40 % sur la mesure absolue de NO dans les gaz brûlés.

	$\phi = 0,8$	$\phi = 1$	$\phi = 1,2$
% CH ₄	7,86	9,53	11,27
% O ₂	19,59	19,24	18,87
% N ₂	72,55	71,23	69,86
Débit total (L.min ⁻¹)	4,83	5,17	5,17
Pression (Torr)	40	40	40

Tableau 3 : Caractéristiques des flammes de CH₄/air de Gasnot et coll. (Gasnot [1999])

La figure 13 montre les confrontations entre l'expérience et les modèles GDF-Kin[®]3.0 et GRI3.0, pour l'espèce NO dans les flammes de Gasnot et coll.. On constate que le mécanisme GDF-Kin[®]3.0 est en bien meilleur accord avec les résultats expérimentaux que le mécanisme GRI3.0.

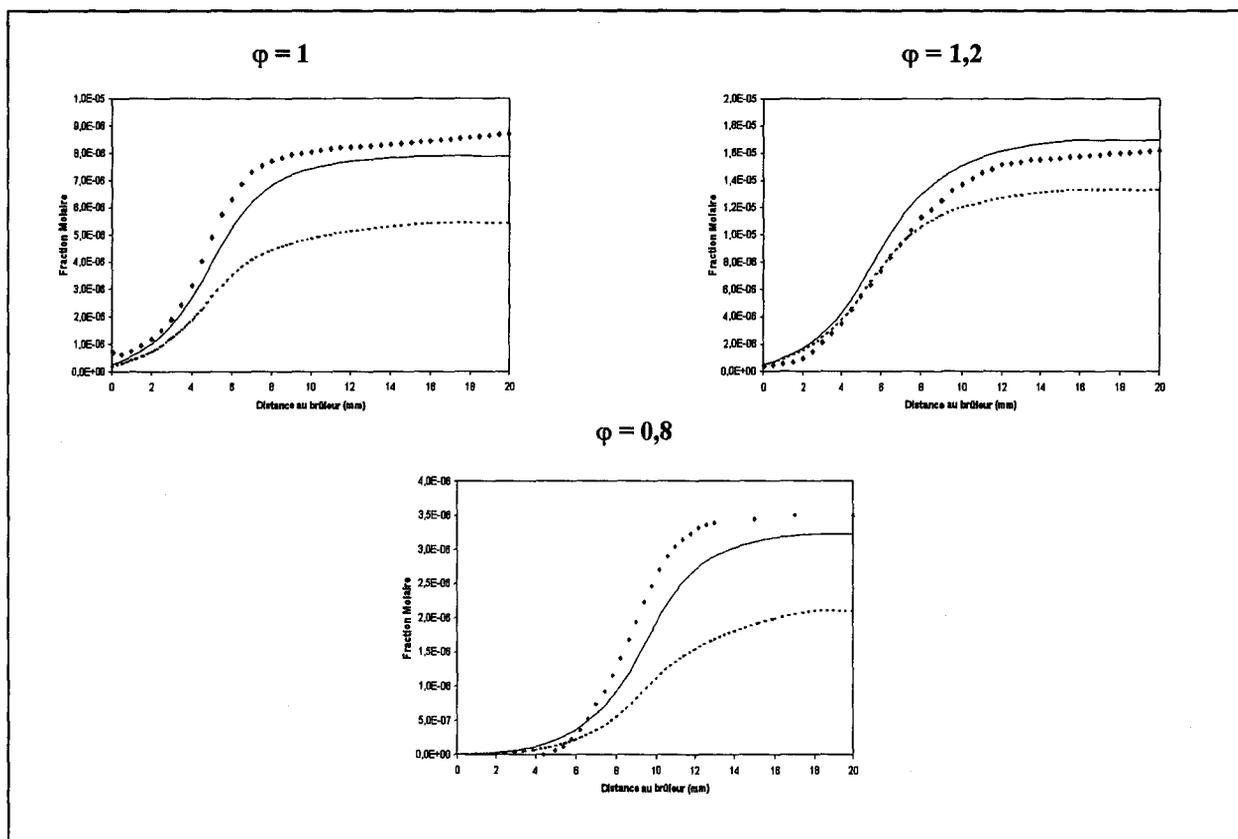


Figure 13 : Confrontation expérience/modélisation: profils de fraction molaire de NO dans les flammes de Gasnot et coll. (Gasnot [1999])

◆ Expérience

— GDF-Kin[®]3.0

--- GRI3.0

⇨ Flammes CH₄/O₂/N₂ (Berg [1998, 2000])

Les caractéristiques des flammes étudiées lors des travaux de Berg et coll. (Berg [1998, 2000]) sont répertoriées dans le tableau 4. Les profils de CH ont été mesurés par FIL et calibrés en absolu par diffusion Rayleigh, l'incertitude de mesure est de l'ordre de $\pm 16\%$. L'espèce NO a été mesurée dans les gaz brûlés des différentes flammes par FIL (droite d'étalonnage). Notons qu'aucun profil de NO n'est présenté dans ces travaux.

	$\varphi = 0,81$	$\varphi = 1,07$	$\varphi = 1,28$
% CH ₄	14	10	16
% O ₂	26	26	26
% N ₂	60	64	58
Débit total (L.min ⁻¹)	3,22	3,40	4,78
Pression (Torr)	25	25	30

Tableau 4 : Caractéristiques des flammes de CH₄/air de Berg et coll. (Berg [1998, 2000])

La figure 14 représente les profils de fraction molaire expérimentaux de CH confrontés aux profils calculés avec les modèles GDF-Kin[®]3.0 et GRI3.0. On constate que le mécanisme élaboré dans notre travail prédit de façon satisfaisante les résultats de CH obtenus par Berg et coll..

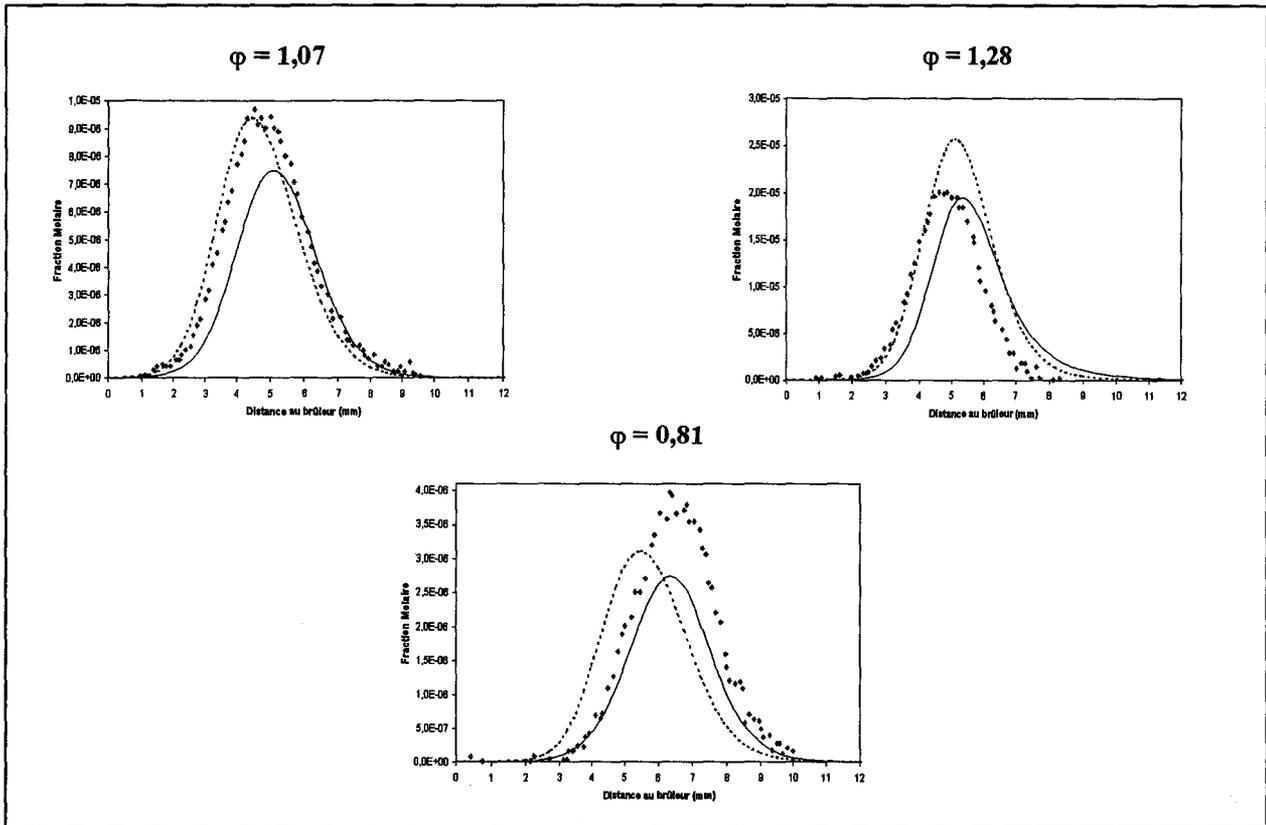


Figure 14 : Confrontation expérience/modélisation: profils de fraction molaire de CH dans les flammes de Berg et coll. (Berg [1998, 2000])

◆ Expérience

— GDF-Kin[®]3.0

--- GRI3.0

Le tableau 5 compare les fractions molaires de NO mesurées dans les gaz brûlés des flammes de Berg et coll. avec la modélisation (GDF-Kin[®]3.0 et GRI3.0). On constate que le mécanisme GDF-Kin[®]3.0 prédit mieux les résultats expérimentaux de Berg et coll. que le mécanisme GRI3.0. En particulier, GDF-Kin[®]3.0 reproduit très bien les variations de NO sur l'ensemble du domaine de richesse étudié.

	$\varphi = 0,81$	$\varphi = 1,07$	$\varphi = 1,28$
NO mesuré (ppm)	7 ± 1	$17,5 \pm 0,7$	$37,4 \pm 4,4$
Modélisation GDF-Kin [®] 3.0	5,1	14,9	41,9
Modélisation GRI3.0	3,2	10,9	42,2

Tableau 5 : Confrontation expérience/modélisation: mesures de fraction molaire de NO (en ppm) dans les gaz brûlés des flammes de Berg et coll. (Berg [1998, 2000])

⇨ Flammes CH₄/O₂/Ar (Thoman [2000])

Les caractéristiques des flammes de CH₄/O₂/Ar étudiées par Thoman et coll. (Thoman [2000]) sont présentées dans le tableau 6. Les profils de CH ont été mesurés par CRDS avec une incertitude de $\pm 12\%$.

	$\varphi = 1$	$\varphi = 1,2$
% CH ₄	10,7	13,7
% O ₂	21,5	22,9
% Ar	67,8	63,3
Débit Total (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$7,29 \cdot 10^{-3}$
Pression (Torr)	31	31

Tableau 6 : Caractéristiques des flammes de CH₄/O₂/Ar de Thoman et coll. (Thoman [2000])

La confrontation expérience/modélisation est présentée sur la figure 15 et montre également un très bon accord entre les prédictions du modèle GDF-Kin[®]3.0 et les résultats expérimentaux de Thoman et coll.

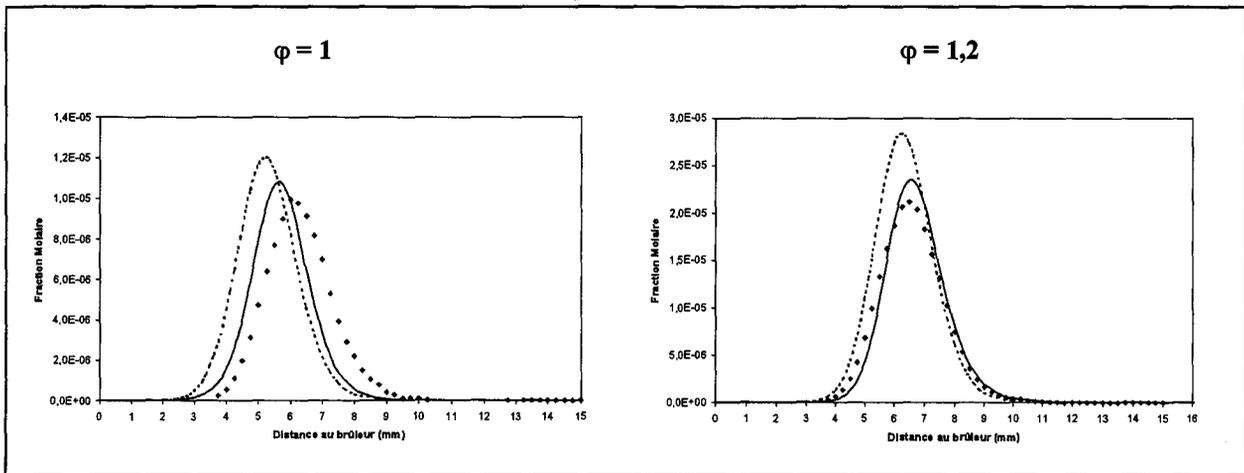


Figure 15 : Confrontation expérience/modélisation: profils de fraction molaire de CH dans les flammes de Thoman et coll. (Thoman [2000])

◆ Expérience

— GDF-Kin[®]3.0

--- GRI3.0

En résumé, le modèle élaboré lors de cette thèse (GDF-Kin[®]3.0) prédit très bien l'évolution des espèces CH et NO dans les flammes de méthane de différentes richesses, stabilisées à basse pression.

VI-5-2-2- Comparaison GDF-Kin[®]3.0/GDF-Kin[®]2.0

L'objectif de cette partie du travail est de voir dans quelle mesure le domaine de validité du mécanisme GDF-Kin[®]3.0 reste étendu à celui de GDF-Kin[®]2.0. Dans chaque cas expérimental, nous avons comparé les prédictions des deux versions du mécanisme.

VI-5-2-2-1- Cas des flammes de gaz naturel

Nous avons modélisé une flamme de gaz naturel synthétique/O₂/Ar étudiée lors de la thèse de Turbiez [1998]. Les caractéristiques de cette flamme sont présentées dans le tableau 7.

% CH ₄	7,75
% C ₂ H ₆	0,835
% C ₃ H ₈	0,161
% i-C ₄ H ₁₀	0,00606
% n-C ₄ H ₁₀	0,00786
% i-C ₅ H ₁₂	0,00437
% n-C ₅ H ₁₂	0,00432
% n-C ₆ H ₁₄	0,00435
O ₂	19,43
Ar	71,8
Débit total (L.min ⁻¹)	5,57
Richesse	1
Pression (Torr)	40

Tableau 7 : Caractéristiques de la flamme de gaz naturel/O₂/Ar (Turbiez [1998])

La figure 16 présente la confrontation expérience/modélisation pour quelques espèces. Leurs profils ont été mesurés par spectrométrie de masse couplée à un faisceau moléculaire.

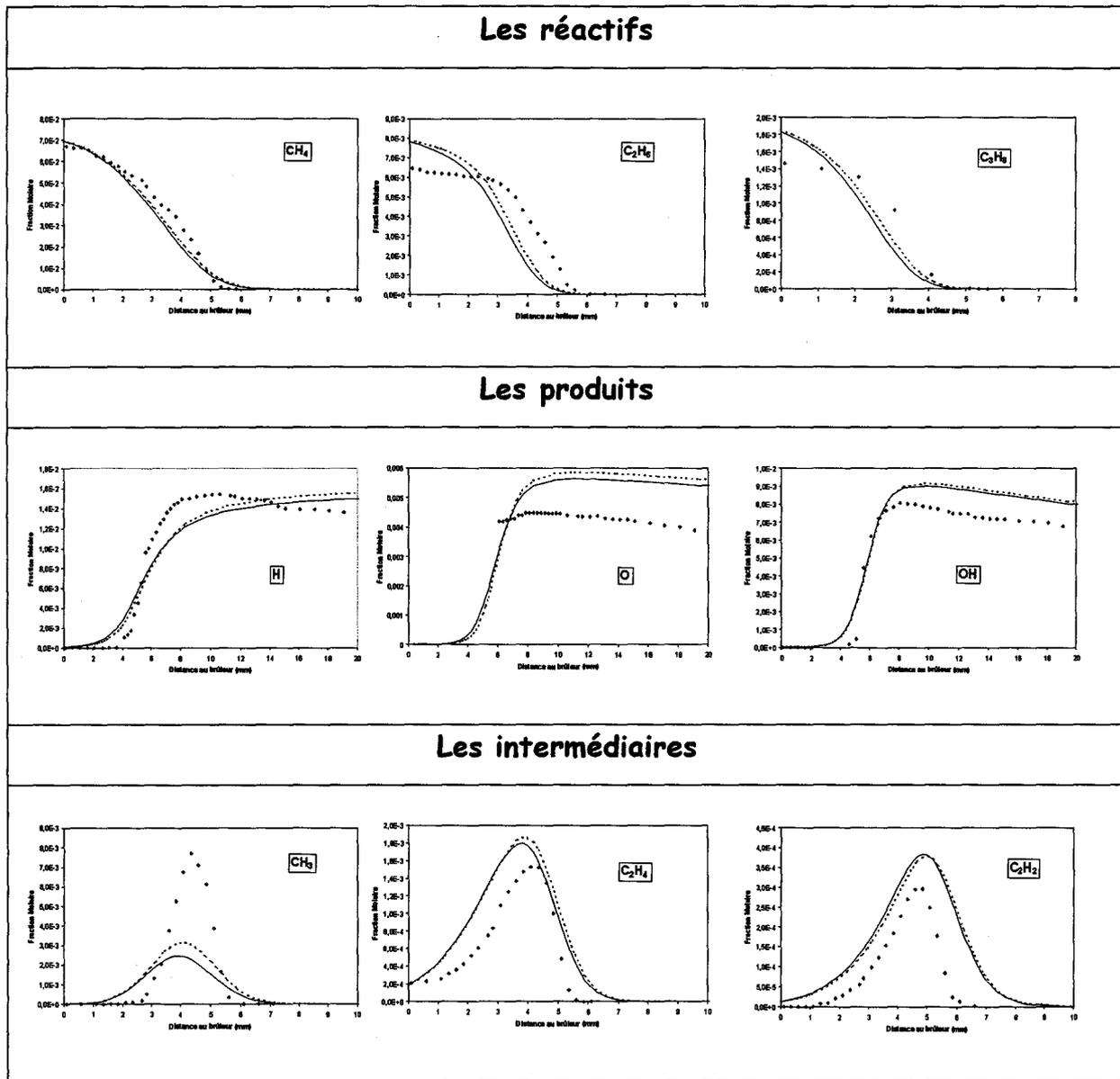


Figure 16 : Confrontation modèle/expérience : Flamme de gaz naturel/O₂/Ar (Turbiez [1998])

◆ Expérience

— GDF-Kin[®]3.0

--- GDF-Kin[®]2.0

Les modifications apportées au mécanisme n'ont donc pas d'incidence notable sur sa validité dans les flammes de gaz naturel stabilisées à basse pression puisque les prédictions des modèles GDF-Kin[®]3.0 et GDF-Kin[®]2.0 sont peu différentes.

VI-5-2-2-2- Cas du réacteur parfaitement agité

Nous avons modélisé l'oxydation, en réacteur parfaitement agité, de mélanges $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ représentatifs du gaz naturel, dans un large domaine de richesse ($0,5 < \varphi < 1,5$) (El Bakali [2000]).

A titre d'exemple, nous présentons les résultats obtenus pour une richesse $\varphi = 1,5$, dont les conditions expérimentales sont données dans le tableau 8.

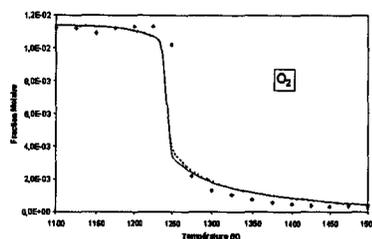
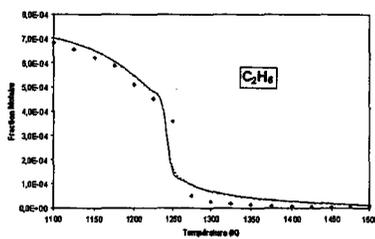
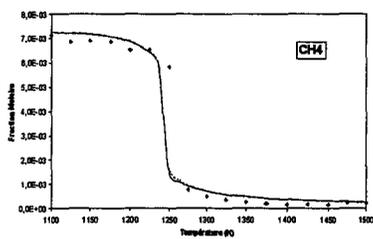
Richesse	Température (K)	% CH_4	% C_2H_6	% O_2	Temps de séjour (s)	Pression (atm)
1,5	1100-1400	0,727	0,0727	1,139	0,12	1

Tableau 8 : Conditions expérimentales en réacteur parfaitement agité (El Bakali [2000])

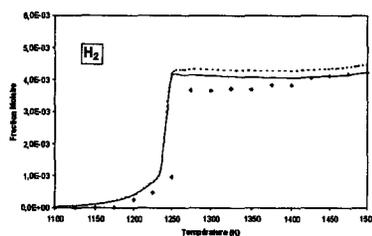
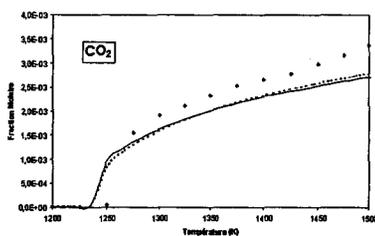
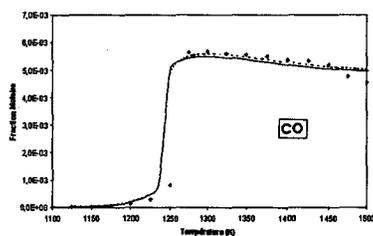
La figure 17 présente la confrontation expérience/modélisation pour quelques espèces à la richesse de 1,5.

Les résultats montrent que les modifications apportées au mécanisme n'ont pas d'incidence sur sa validation en réacteur parfaitement agité. On aboutit aux mêmes prédictions sur toute la gamme de richesse étudiée ($0,5 < \varphi < 1,5$).

Les réactifs



Les produits



Les intermédiaires

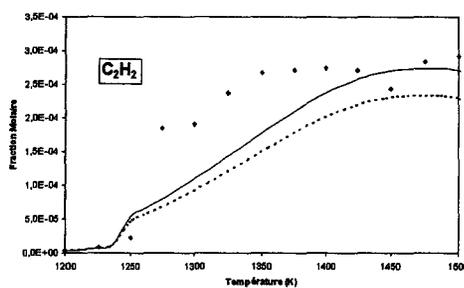
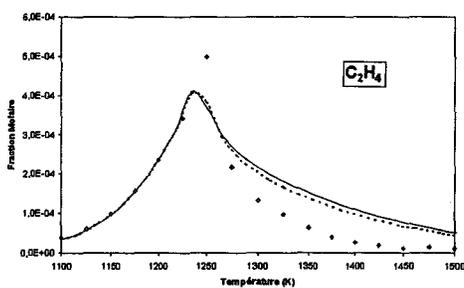


Figure 17 : Confrontation modèle/expérience en réacteur parfaitement agité : mélange $CH_4/C_2H_6/O_2/N_2$

($\varphi=1.5, P=1 \text{ Atm}$) (El Bakali [2000])

◆ Expérience

— GDF-Kin[®]3.0

--- GDF-Kin[®]2.0

VI-5-2-2-3- Cas des vitesses de flammes

Afin de contrôler l'aptitude du modèle à reproduire des grandeurs globales de combustion, nous avons modélisé les vitesses laminaires de propagation de flammes méthane/air ($P=1 \text{ Atm}$, $T=298 \text{ K}$) rapportées par Davis et coll. (Davis [1998]), dans un grand domaine de richesse. A titre d'exemple, nous présentons dans le tableau 9 quelques mesures dans la gamme de richesse $0,75 < \phi < 1,20$.

Richesse	Vitesses expérimentales (cm.s^{-1})	Vitesses calculées (cm.s^{-1})	
		GDF-Kin [®] 2.0	GDF-Kin [®] 3.0
0,75	$20,43 \pm 2$	22,7	21,46
0,90	$32,62 \pm 2$	32,55	32,65
1,00	$37,94 \pm 2$	37,44	37,79
1,20	$34,50 \pm 2$	36,11	36,59

Tableau 9 : Confrontation modèle/expérience: vitesses de flammes laminaires CH₄/air ($P=1 \text{ Atm}$, $T=298 \text{ K}$) mesurées par Davis et coll. (Davis [1998])

Les vitesses calculées avec les modèles GDF-Kin[®]2.0 et GDF-Kin[®]3.0 sont en bon accord entre elles, ainsi qu'avec les résultats expérimentaux de Davis et coll. (Davis [1998]).

En conclusion, les modifications apportées au mécanisme initial GDF-Kin[®]2.0 n'influent pas sur les prédictions de la chimie d'oxydation des alcanes. Finalement nous disposons d'un mécanisme chimique détaillé (GDF-Kin[®]3.0) de combustion du gaz naturel dont le domaine de validité a été étendu à la prédiction de NO dans les flammes basse pression non dopées.

VI-6- CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'élaboration du mécanisme cinétique détaillé prédictif de la formation du NO dans les flammes basse pression, de méthane et de mélanges représentatifs du gaz naturel : le mécanisme GDF-Kin[®]3.0. Le mécanisme source, GDF-Kin[®]2.0, d'oxydation des alcanes, est issu de travaux antérieurs réalisés au Laboratoire en collaboration avec Gaz de France et le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans. Ce mécanisme avait été validé dans un large domaine de conditions expérimentales. Le sous-mécanisme des oxydes d'azote que nous avons ajouté à GDF-Kin[®]2.0 est issu des travaux de Dagaut et coll. (Dagaut [1998], [1999a]). Il a également été validé dans un large domaine de conditions expérimentales, mais il n'avait pas fait l'objet d'une validation sur les espèces CH et NO dans les flammes non dopées.

La version initiale de GDF-Kin[®]3.0 (chimie d'oxydation des alcanes de GDF-Kin[®]2.0 et chimie de l'azote de Dagaut et coll.) a tout d'abord été testée dans nos conditions de flammes et a montré une incapacité à reproduire correctement les profils de CH et NO dans la gamme de richesse étudiée ($\varphi = 0.7 - 1.25$). Ceci nous a amené à apporter quelques modifications au mécanisme, notamment en actualisant les paramètres cinétiques de douze réactions faisant intervenir les espèces CH₃, CH₂ et CH et en ajoutant sept réactions faisant intervenir ces mêmes espèces. Ces modifications ont permis une nette amélioration des prédictions du mécanisme GDF-Kin[®]3.0 pour l'ensemble de nos résultats expérimentaux. De plus, ce mécanisme a également été validé dans d'autres conditions de flammes de méthane issues de la littérature.

Enfin, afin de confirmer que les modifications apportées au mécanisme source (GDF-Kin[®]2.0) n'ont pas de répercussions sur sa validité antérieure, nous avons modélisé des résultats, issus de la littérature, obtenus dans des flammes de gaz naturel, en réacteur parfaitement agité et dans le cas de vitesses de flammes laminaires. Le modèle GDF-Kin[®]3.0 prédit de façon très satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus dans l'ensemble de ces conditions.

Finalement, nous avons élaboré un mécanisme prédictif de la formation de NO dans les flammes de méthane, méthane/éthane, méthane/propane et méthane/éthane/propane stabilisées à basse pression, également validé dans un large domaine de conditions expérimentales (flammes de méthane, de gaz naturel, réacteur parfaitement agité, vitesses de propagation de flammes).

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Son objectif était l'élaboration d'un mécanisme réactionnel détaillé permettant de rendre compte de la formation du monoxyde d'azote dans des flammes de gaz naturel. L'élaboration du mécanisme s'est appuyée sur une étude expérimentale de structure de flammes dans un large domaine de richesse ($\phi = 0,7 - 1,25$). L'étude a été réalisée exclusivement en utilisant des techniques de diagnostics laser et elle a consisté à mesurer quantitativement les espèces clés impliquées dans le mécanisme du NO-précoce, à savoir CH et NO.

Nous avons étudié, expérimentalement et par modélisation, des flammes laminares, prémélangées, stabilisées à basse pression, de méthane / oxygène / azote, méthane / éthane / oxygène / azote, méthane / propane / oxygène / azote et méthane / éthane / propane / oxygène / azote, les proportions d'éthane et de propane substituées au méthane étant représentatives de la composition du gaz naturel. Au total, douze flammes de caractéristiques différentes (combustible, richesse) ont été analysées.

Les profils de température de l'ensemble des flammes, qui ont servi de base de données expérimentales pour la modélisation, ont été obtenus par la technique de Fluorescence Induite par Laser sur le radical OH. Les processus de collision et de trapping ont été pris en compte. L'incertitude sur les mesures de température, finement étudiée, est de ± 70 K.

Nous avons constaté que, pour une richesse donnée, la présence d'éthane ou de propane dans le combustible n'engendrait pas de variation de température dans les flammes.

Les profils de fraction molaire des espèces CH et NO ont été obtenus par couplage des techniques de Fluorescence Induite par Laser (FIL) et Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). Les profils de concentration relative ont été obtenus par FIL puis calibrés en absolu par CRDS.

Dans le cas de la mesure de l'espèce CH par Fluorescence Induite par Laser, nous avons choisi de travailler sur un état électronique prédissocié (état $C^2\Sigma^+$) afin de minimiser l'effet des variations de quenching. Le degré d'homogénéité des flammes basse pression a été étudié, pour la première fois au Laboratoire, en mettant en œuvre les techniques d'imagerie de fluorescence (1D-spectrale et 2D). Ces mesures ont mis en évidence un problème d'inhomogénéité de la répartition des espèces (CH et OH) le long du diamètre du brûleur, mettant en cause l'hypothèse du caractère monodimensionnel de la flamme. Les mesures CRDS, spatialement intégrées, ont été corrigées de ces inhomogénéités. Finalement, nous avons obtenu les profils de fraction molaire de CH dans les douze flammes avec une incertitude absolue de l'ordre de $\pm 20\%$. L'incertitude relative des rapports reliant les différentes flammes à la flamme de référence ($CH_4/O_2/N_2$, $\phi = 1$) est, quant à elle, de l'ordre de $\pm 10\%$. Les résultats obtenus ont montré une légère diminution de la quantité de CH dans les flammes de mélange méthane/éthane, méthane/propane et méthane/éthane/propane.

Dans le cas de la mesure de l'espèce stable NO par CRDS, nous avons été confronté à un problème d'absorption parasite de l'espèce autour de la flamme. Nous avons alors mis au point une méthode originale permettant de calculer la contribution de cette absorption supplémentaire. Ce travail a fait l'objet d'une publication récente (Pillier [2002]). Les mesures de NO ont été obtenues avec une incertitude absolue de $\pm 35\%$ et une incertitude relative de $\pm 10\%$. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas de variation de la quantité de NO lorsque l'on ajoute de l'éthane ou du propane au méthane. Ce résultat constitue une information très importante pour Gaz de France dans la mesure où la composition du gaz naturel n'aurait pas d'influence sur la formation de NO.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse constitue une large base de données (12 flammes, 4 combustibles, 3 richesses) qui nous a permis de construire le mécanisme cinétique détaillé prédictif de la formation de NO dans les flammes de gaz naturel.

Le mécanisme a été élaboré à partir de travaux antérieurs réalisés en partenariat avec Gaz de France et le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans. Le mécanisme source initial (GDF-Kin[®]2.0), validé dans un large domaine de conditions expérimentales, a servi de base pour notre travail. Nous lui avons ajouté un sous-mécanisme spécifique de la formation des oxydes d'azote issu des travaux de Dagaut et coll..

Les premiers tests de modélisation ont montré qu'une actualisation du mécanisme, et en particulier de la chimie des espèces CH_3 , CH_2 et CH , était nécessaire afin d'obtenir des prédictions satisfaisantes pour l'ensemble de nos résultats expérimentaux. Les modifications ainsi apportées ont permis d'obtenir une nouvelle version finale du mécanisme, appelée GDF-Kin[®]3.0, dont les prédictions sont en très bon accord avec l'ensemble de nos résultats expérimentaux. La modélisation prévoit une diminution de la quantité de CH dans les flammes de mélange, conformément à l'expérience. Dans le cas de l'espèce NO , la modélisation prévoit, comme pour CH , une diminution de sa quantité dans les flammes de mélange alors que l'expérience ne montre pas de réelle variation. Une amélioration du mécanisme est alors envisageable en ce qui concerne la formation de NO dans les flammes de mélange.

Le mécanisme GDF-Kin[®]3.0 a ensuite été confronté à un grand nombre de résultats expérimentaux récents publiés dans la littérature, concernant la formation de CH et NO dans des flammes de méthane basse pression. Les prédictions de GDF-Kin[®]3.0 sont en excellent accord avec l'ensemble de ces résultats. Finalement, nous avons aussi vérifié que les modifications apportées au mécanisme initial (GDF-Kin[®]2.0) n'altéraient pas sa validité dans les conditions pour lesquelles il avait été mis au point et testé (combustion dans des flammes, oxydation en réacteur parfaitement agité, vitesses de propagation de flammes laminaires).

Dans ce travail, nous avons montré que les faibles quantités d'éthane et de propane, présents dans la composition des combustibles étudiés, n'influaient pas sur la formation de NO (essentiellement régie par la séquence $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}$) dans les flammes non dopées en espèces azotées. Cependant, ces espèces peuvent être impliquées dans les processus de recombustion. Les perspectives à court terme pourraient porter sur l'extension du domaine de validité du mécanisme GDF-Kin[®]3.0 à celui des processus de recombustion, pour lesquels une base de données expérimentales est déjà disponible dans la littérature. Il serait également intéressant de réaliser une étude de l'influence des quantités d'éthane et de propane présents dans le combustible sur la formation de NO .

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

 A 

Anderson W.R., Decker L.J., Kotlar A.J. [1982]

« *Temperature Profile of a Stoichiometric CH₄/N₂O Flame from Laser Excited Fluorescence Measurements on OH* », *Combustion and Flame*, 48, 163.

Atakan B., Hartlieb A.T. [2000]

« *Laser Diagnostics of NO Reburning in Fuel-Rich Propene Flames* », *Applied Physics B*, 71, pp. 697-702.

 B 

Berg P.A., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R. [1998]

« *Nitric Oxide Formation and Reburn in Low-pressure Methane Flames* », XXVII^e Symposium International on Combustion, pp. 1377-1384.

Berg P.A., Hill D.A., Noble A.R., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R. [2000]

« *Absolute CH Concentration Measurements in Low-Pressure Methane Flames: Comparisons with Model Results* », *Combustion and Flame*, 121, 223-235.

Bergeat A., Calvo T., Caralp F., Fillion J-H., Dorthe G., Loison J-C. [2001]

« *Determination of the CH + O₂ product channels* », *Faraday Discussions of The Chemical Society*, 119, pp. 67-77.

Bergmann V., Stricker W. [1995]

« *H₂ CARS Thermometry in a Fuel-Rich, Premixed, Laminar CH₄/air Flame in the Pressure Range Between 5 and 40 Bar* », Applied Physics B, 61, pp. 49-57.

Bowman C.T., Hanson R.K., Davidson D.F., Gardiner W.C., Lissianski V., Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Goldenberg M. [1996]

« *Mécanisme GRI-Mech2.11* »

http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

Brzozowski J., Bunker P., Elander N., Erman P. [1976]

« *Predissociation Effects in The A, B and C States of CH And The Interstellar Formation Rate of CH Via Inverse Predissociation* », The Astrophysical Journal, 207, pp. 414-424.

Burcat A., Mc Bride B. [1993]

« *Ideal Gas Thermodynamic Data for Compounds Used in Combustion and Air-Pollution* », TAE 675, Technion-Israel Institute of Technology.



Cattolica R.J. [1979]

« *Laser Absorption Measurements of OH in an Atmospheric Pressure Methane-Air Flat Flame* », Sandia Laboratories Energy Report SAND79-8717.

Cattolica R.J. [1982]

« *OH Radical Nonequilibrium in Methane-Air Flat Flames* », Combustion and Flame, 44, pp. 43-59.

Cattolica R.J., Stepowski D., Puechberty D., Cottureau M [1984]

« *Laser-induced Fluorescence of the CH Molecule in a Low-Pressure Flame* », Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Volume 32, Issue 4, pp. 363-370.

Cattolica R.J., Cavolowsky J.A., Mataga T.G. [1988]

« *LIF Measurements of Nitric Oxide in Low-Pressure H₂/O₂/NO Flames* », XXII^e Symposium International on Combustion, p. 1165.

Cheskis S., Derzy I., Lozovsky V.A., Kachanov A., Stoeckel F. [1997]

« *Intra-cavity Absorption Spectroscopy Detection of CH₂ Radicals in Hydrocarbon Flames* », Chemical Physics Letters, 277, p. 423.

Cheskis S., Derzy I., Lozovsky V.A., Kachanov A., Romanini D. [1998]

« *Cavity Ring-Down Spectroscopy of OH Radicals in a Low Pressure Flame* », Applied Physics B, 66, p. 377.

Chou M.S., Dean A.M., Stern D. [1983]

« *Laser Induced Fluorescence and Absorption Measurements of NO in NH₃/O₂ and CH₄/air Flames* », Journal of Chemical Physics, 78, p. 5962.

Chou M.S., Dean A.M. [1985]

« *Excimer Laser Perturbations of Methane Flames : High Temperature Reactions of OH and CH* », International Journal of Chemical Kinetics, 17, pp. 1103-1118.

Cobos C.J., Troe J. [1990]

« *The Dissociation-Recombination System CH₄ + M = CH₃ + H + M : Reevaluated Experimentals from 300 to 3000 K* », Z. Phy. Chem. Neue Folge, 167, pp. 129-149.

 D 

Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C. [1992]

« *Kinetic Modeling of Propane Oxidation and Pyrolysis* », International Journal of Chemical Kinetics, 24, pp. 813-837.

Dagaut P., Lecomte F., Chevailler S., Cathonnet M. [1998]

« *Experimental and Detailed Kinetic Modeling of Nitric Oxide Reduction by a Natural Gas Blend in Simulated Reburning Conditions* », *Combustion Science and Technology*, 139, pp. 329-363.

Dagaut P., Lecomte F., Chevailler S., Cathonnet M. [1999a]

« *The Reduction of NO by Ethylene in a Jet-Stirred Reactor at 1 Atm : Experimental and Kinetic Modeling* », *Combustion and Flame*, 119, pp. 494-504.

Dagaut P. [1999b]

« *The Kinetics of Hydrocarbons-NO Interactions in Relation With Reburning* », *Trends in Physical Chemistry*, 7, pp. 25-46.

Dagaut P., Lecomte F., Chevailler S., Cathonnet M. [1999c]

« *Experimental and Kinetic Modeling of Nitric Oxide Reduction by Acetylene in an Atmospheric Pressure Jet-Stirred Reactor* », *Fuel*, 78, pp. 1245-1252.

Dagaut P., Luche J., Cathonnet M. [2000a]

« *Experimental and Kinetic Modeling of the Reduction of NO by Propene at 1 Atm* », *Combustion and Flame*, 121, pp. 651-661.

Dagaut P., Luche J., Cathonnet M. [2000b]

« *The Kinetic of C₁ to C₄ hydrocarbons/NO Interactions in Relation with Reburning* », XXVIII^e Symposium International on Combustion, pp. 2459-2465.

Dagaut P., Luche J., Cathonnet M. [2000c]

« *Reduction of NO by n-Butane in a JSR : Experiments and Kinetic Modeling* », *Energy and Fuels*, 14, pp. 712-719.

Dagaut P. [2002]

« *On the Kinetics of Hydrocarbons Oxidation from Natural Gas to Kerosene and Diesel Fuel* », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, pp. 2079-2094.



Davis S.G., Law C.K. [1998]

« *Determination of the Fuel Structure Effects on Laminar Flame Speeds of C₁ to C₈ Hydrocarbons* », Combustion Science and Technology, 140, pp. 427-449.

Derzy I., Lozovsky V.A., Cheskis S. [1999]

« *Absolute CH Concentration in Flames Measured by Cavity Ring-Down Spectroscopy* », Chemical Physics Letters, 306, pp. 319-324.

Desgroux P., Cottureau M.J. [1991]

« *Local OH Concentration Measurement in Atmospheric Pressure Flames by a Laser-Saturated Fluorescence Method : Two-Optical Path Laser-Induced Fluorescence* », Applied Optics, Vol. 30, N°1, pp. 90-97.

Desgroux P., Gasnot L., Pauwels J-F., Sochet L.R. [1995]

« *Correction of LIF Temperature Measurements for Laser Absorption and Fluorescence Trapping in a Flame* », Applied Physics B, 61, p. 401.

Desgroux P., Devynck P., Gasnot L., Pauwels J-F., Sochet L-R. [1998]

« *Disturbance of Laser-Induced Fluorescence Measurements of NO in Methan-Air Flames Containing Chlorinated Species by Photochemical Effects Induced by 225 nm Laser Excitation* », Applied Optics, Vol. 37, N° 21, pp. 4951-4962.

Drake M.C., Blint R.J. [1991]

« *Calculations of NO_x Formation Pathways in Propagating Laminar, High Pressure Premixed CH₄/air Flames* », Combustion Science and Technology, 75, pp. 261-285.

Dupont L. [2001]

« *Etude Expérimentale et Modélisation Cinétique de la Dégradation Thermique des Composés Organiques Volatils Aromatiques Benzène, Toluène et Para-Xylène dans des Flammes de Méthane* », Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Références Bibliographiques

☞ E ☞

Eckbreth A.C. [1988]

« *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species* », Abacus Press, Cambridge.

El Bakali [1999]

« *Validation d'un mécanisme cinétique détaillé de combustion du gaz naturel* », Rapport interne n°1, GDF-CNRS.

El Bakali [2000]

« *Validation d'un mécanisme cinétique détaillé de combustion du gaz naturel* », Rapport interne n°2, GDF-CNRS.

Evertsen R., Stolk R.L., Ter Meulen J.J. [1999]

« *Investigations of Cavity Ring-Down Spectroscopy Applied to the Detection of CH in Atmospheric Flames* », Combustion Science And Technology, 149, p. 19.

Evertsen R., Staicu A., Dam N., Van Vliet A., Ter Meulen J.J. [2002]

« *Pulsed Cavity Ring-Down Spectroscopy of NO and NO₂ in the Exhaust of a Diesel Engine* », Applied Physics B, 74, pp. 465-468.

Evertsen R., Van Oijen J.A., Hermanns R.T.E., De Goey L.P.H., Ter Meulen J.J. [2003]

« *Measurements of Absolute Concentrations of CH in a Premixed Atmospheric Flat Flame by Cavity Ring-down Spectroscopy* », Combustion and Flame, 132, pp. 34-42.

Etzkorn T., Muris S., Wolfrum J., Demby C., Bockhorn H., Nelson P.F., Attia-Shahin A., Warnatz J. [1992]

« *Destruction and Formation of NO in Low-Pressure Stoichiometric CH₄/O₂ Flames* », XXIV^e Symposium International on Combustion, p. 925.

Références Bibliographiques

 F 

Fenimore C.P. [1971]

« *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames* », XIII^e Symposium International on Combustion, p.373.

 G 

Gasnot L., Desgroux P., Pauwels J.F., Sochet L.R. [1999]

« *Detailed Analysis of Low-pressure Premixed Flames of $CH_4 + O_2 + N_2$: A study of Prompt-NO* », Combustion and Flame, 117, pp.291-306.

Glarborg P., Hadvig S. [1991a]

« *Development and Test of a Kinetic Model for Natural Gas Combustion* », Nordisk Gasteknisk Center, project « Modeling and Chemical Reaction ».

Glarborg P., Karll B. [1991b]

« *Reburning: Process Parameters, Implementation and NO_x-reduction Potential* », Nordisk Gasteknisk Center, final report of the project EFP-89 journal nr.: 1323/89.17.

Glarborg P., Dam-Johansen K., Miller J.A., Kee R.J., Coltrin M.E. [1994]

« *Modeling the Thermal DENOX Process in Flow Reactors. Surface Effects and Nitrous Oxide Formation* », International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 26, pp. 421-436.

Glarborg P., Alzueta M.U., Dam-Johansen K., Miller J.A. [1998]

« *Kinetic Modeling of Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in a Flow Reactor* », Combustion and Flame, 115, pp.1-27.

Références Bibliographiques



Hartlieb A.T., Atakan B., Kohse-Höinghaus K. [2000],

« *Temperature Measurements in Fuel-Rich Non-Sooting Low Pressure Hydrocarbon Flames* », Applied Physics B, 70, p. 435.

Hayhurst A.N., Hutchinson E.M. [1998]

« *Evidence for a New Way of Producing NO via NNH in Fuel-Rich Flames at Atmospheric Pressure* », Combustion and Flame, 114, pp. 274-279.

Heard D.E., Jeffries J.B., Smith G.P., Crosley D.R. [1991]

« *Collisional Quenching of $A^2\Sigma^+$ NO and $A^2\Delta$ CH in Low Pressure Flames* », Chemical Physics Letters, 178, pp. 533-537.

Heard D.E., Jeffries J.B., Smith G.P., Crosley D.R. [1992]

« *LIF Measurements in Methane/Air Flames of Radicals Important in Prompt-NO Formation* », Combustion and Flame, 88, pp. 137-148.

Herbelin J.M., McKay J.A., Kwok M.A., Ueunten R.H., Urevig D.S., Spencer D.J., Bernard D.J. [1980]

« *Sensitive Measurements of Photon Lifetime and True Reflectances in an Optical Cavity by a Phase-Shift Method* », Journal of Applied Physics, 19, p. 144.

Herzberg G.H., Johns J. W. C. [1969]

The Astrophysical Journal, 158, p. 399.

Hirano A., Ippommastu M., Tsujishita M. [1992]

« *Two-Dimensional Digital Imaging of the CH Distribution in a Natural Gas / Oxygen Flame at Atmospheric Pressure and Detection of the A-State Emission by Means of C-State Excitation* », Optic Letters, 17, n°4.

Références Bibliographiques



Jamette P. [2001]

« *Imagerie de NO par Fluorescence Induite par Laser dans un Moteur à Allumage Commandé* », Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Janaf Thermochemical Tables [1971]

2nd Edition Stull D.R., Prophet H., National Bureau of Standards, Washington D.C.

Jeffries J.B., Copeland R.A., Smith G.P., Crosley D.R. [1986]

« *Multiple Species Laser-Induced Fluorescence in Flames* », XXI^e Symposium International on Combustion, pp. 1709-1718.

Juchmann W., Latzel H., Shin D.I., Peiter G., Dreier T., Volpp H.R., Wolfrum J., Lindstedt R.P., Leung K.M. [1998]

« *Absolute Radical Concentration Measurements and Modeling of Low Pressure CH₄/O₂/NO Flames* », XXVII^e Symposium International on Combustion, p. 469.



Kee R.J., Dixon-Lewis G., Warnatz J., Coltrin M.E., Miller J.A. [1986]

« *A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas Phase Multicomponent Transport Properties* », Sandia report Sand86-8246B UC-32.

Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. [1991]

« *Thermodynamic Database* », SANDIA National Laboratories Report, SAND87-8215, Livermore, CA.

Kienle R., Lee M.P., Kohse-Höinghaus K. [1996]

« *A Detailed Rate Equation Model for the Simulation of Energy Transfer in OH Laser-Induced Fluorescence* », Applied Physics B, 62, p. 583.

Kilpinen P., Glarborg G P., Hupa M. [1992]

« *Reburning Chemistry : a Kinetic Modeling Study* », Ind. Eng. Chem. Res., 31, pp. 1477-1490.

Klein-Douwel R.J.H., Jeffries J.B., Luque J., Smith G.P., Crosley D.R [2001]

« *CH and Formaldehyde Structures in Partially-Premixed Methane/Air Coflow Flames* », Combustion Science and Technology, 167, pp. 291-310.

Kohse-Höinghaus K., Jeffries J.B., Copeland R.A., Smith G .P., Crosley D.R. [1988]

« *The Quantitative LIF Determination of OH Concentrations in Low-Pressure Flames* », XXII^e Symposium International on Combustion, pp. 1857-1866.

Kolb T., Jansohn P., Leuckel W. [1988]

« *Reduction of NO_x Emission in Turbulent Combustion by Fuel-Staging / Effects of Mixing and Stoichiometry* », XXII^e Symposium International on Combustion, pp. 1193

Konnov A.A. [2000a]

« *Detailed Reaction Mechanism for Small Hydrocarbons Combustion* », Release 0.5

<http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.

Konnov A.A., De Ruyck J. [2000b]

« *Brief Communication : The New Route Forming NO via NNH* », Combustion and Flame, 121, pp. 548-550.

Konnov A.A., De Ruyck J. [2001]

« *Temperature-Dependent Rate Constant for the Reaction $NNH + O \rightarrow NH + NO$* », Combustion and Flame, 125, pp. 1258-1264.

Références Bibliographiques



Lawitzki A., Plath I., Stricker W., Bittner J., Meier U., Kohse-Höinghaus K. [1990]

« *Laser-Induced Fluorescence Determination of Flame Temperatures in Comparison with CARS Measurements* », Applied Physics B, 50, pp. 513-518.

Lecomte F. [1999]

« *Etude Expérimentale et Modélisation de la Réduction des Oxydes d'Azote par Recombustion au Gaz Naturel* », Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

Lecomte F., Dagaut P., Chevailler S., Cathonnet M. [2000]

« *NO-Reduction by Ethane in a JSR at Atmospheric Pressure : Experimental and Kinetic Modeling* », Combustion Science and Technology, 150, pp. 1281-203.

Lozovsky V.A., Rahinov I., Ditzian N., Cheskis S. [2001]

« *Laser Absorption Spectroscopy Diagnostics of Nitrogen-Containing Radicals in Low-Pressure Hydrocarbon Flames Doped With Nitrogen Oxides* », Faraday Discussions of The Chemical Society, 119, pp. 321-335.

Lucht R.P., Peterson R.C., Laurendeau N.M. [1978]

« *Fundamentals of Absorption Spectroscopy for Selected Diatomic Flame Radicals* », National Science Fundation, Report N° PURDU CL 78 06.

Luque J., Crosley D.R. [1996a]

« *Absolute CH Concentrations in Low-Pressure Flames Measured With Laser-Induced Fluorescence* », Applied Physics B, 63, pp. 91-98

Luque J., Smith G.P., Crosley D.R. [1996b]

« *Quantitative CH Determinations in Low-Pressure Flames* », XXVI^e Symposium International on Combustion, pp. 959-966.

Luque J., Crosley D.R. [1998]

« *LIFBASE : Database and Spectral Simulation Program, Version 1.2* », SRI International Report MP 98-021.

Luque J., Klein-Douwel R.J.H., Jeffries J.B., Crosley D.R. [2000]

« *Collisional Processes Near the CH B²Σ v'=0, 1 Predissociation Limit in Laser-Induced Fluorescence Flame Diagnostics* », Applied Physics B, 71, pp. 85-94.

Luque J., Jeffries J.B., Smith G.P., Crosley D.R [2001]

« *Combined Cavity Ringdown Absorption and Laser-Induced Fluorescence Imaging Measurements of CN (B-X) and CH(B-X) in Low-Pressure CH₄-O₂-N₂ and CH₄-NO-O₂-N₂ Flames* », Combustion and Flame, 126, pp. 1725-1735.

Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A., Dwyer H.A., Oppenheim A.K. [1988]

« *Dynamic Effects of Autoignition Centers for Hydrogen and C_{1,2}-Hydrocarbons Fuels* », XXII^e Symposium International on Combustion, pp. 1683-1693.



Marinov N.M., Malte P.C. [1995]

« *Ethylene Oxidation in Well-Stirred Reactor* », International Journal of Chemical Kinetics, 27, p. 957.

McIllroy A., Jeffries J.B. [2002]

« *Cavity Ring-Down Spectroscopy for Concentration Measurements* », Applied Combustion Diagnostics, Ed. Kohse-Höinghaus K., Jeffries J.B. (Taylor and Francis, New York), Chapitre 4, pp. 98-127.

Meier W., Barlow R.S., Chen Y.L., Chen J.Y [2000]

« *Raman/Rayleigh/LIF Measurements in a Turbulent CH₄/H₂/N₂ Jet Diffusion Flame : Experimental Techniques and Turbulence Chemistry Interaction* », Combustion and Flame, 123, pp. 326-343.

Mercier X., Therssen E., Pauwels J.F., Desgroux P. [1999a]

« *Cavity Ring-Down Measurements of OH radicals in Atmospheric Premixed and Diffusion Flames. A Comparison with Laser-Induced Fluorescence and Direct Laser Absorption* », Chemical Physics Letters, 299, p. 75.

Mercier X., Jamette P., Pauwels J.F., Desgroux P. [1999b]

« *Absolute CH Concentration Measurements by Cavity Ring-Down Spectroscopy in an Atmospheric Diffusion Flame* », Chemical Physics Letters, 305, p. 334.

Mercier X. [2000]

« *Mesure de Concentrations Absolues d'Espèces Réactives Minoritaires dans les Flamme par la Technique d'Absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy* », Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Mercier X., Therssen E., Pauwels J.F., Desgroux P. [2001a]

« *Quantitative Features and Sensitivity of Cavity Ring-Down Measurements of Species Concentrations in Flames* », Combustion and Flame, 125, pp. 656-667.

Mercier X., Pillier L., El Bakali A., Carlier M, Pauwels J-F., Desgroux P. [2001b]

« *NO Reburning Study Based on Species Quantification Obtained by Coupling LIF and Cavity Ring-Down Spectroscopy* », Faraday Discussions of The Chemical Society, 119, pp. 305-319.

Mercier X., Pillier L., Pauwels J-F., Desgroux P. [2001c]

« *Quantitative Measurement of CN Radical in a Low-pressure Methane/air Flame by Cavity Ring-Down Spectroscopy* », C. R. Académie des Sciences Paris, t. 2, Série IV, pp. 965-972.

Miller J.A., Bowman C.T. [1989]

« *Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry In Combustion* », Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 15, pp. 287-338.

Mokhov A.V., Levinsky H.B., Van Der Meij C.E. [1997]

« *Temperature Dependence of Laser-Induced Fluorescence of Nitric Oxide in Laminar Premixed Atmospheric-Pressure Flames* », Applied Optics, Vol. 36, N°15, pp. 3233-3243.

Moreau C., Therssen E., Desgroux P., Pauwels J-F., Chapput A., Barj M. [2003]

« *Quantitative Measurements of CH Radical in Atmospheric Sooting Diffusion Flames* », Applied Physics B, acceptée.



Narayan S., Rajan S. [1998]

« *Superequilibrium O Concentrations and Prompt NO Formation in Laminar Premixed Methane-Air Flames* », Combustion Science and Technology, 139, pp. 159-171.

NIST Chemical Kinetics Database [2000]

<http://kinetics.nist.gov/>

Nguyen Q.V., Dibble R.W., Carter C.D., Fiechtner G.J., Barlow R.S. [1996]

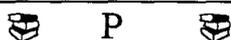
« *Raman-LIF Measurements of Temperature, Major Species, OH, and NO in a Methane-Air Bunsen Flame* », Combustion And Flame, 105, pp. 499-510.

Références Bibliographiques



O'Keefe A., Deacon D.A.G. [1988]

« *Cavity Ring-Down Optical Spectrometer for Absorption Measurements Using Pulsed Laser Sources* », Review of Scientific Instrumentation, 59, p. 2544.



Pauwels J-F. [1990]

« *Etude Expérimentale et Modélisation de Flamme de Prémélange CH₃OH-air : Influence de H₂S* », Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Penner S.S. [1959]

« *Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities* », Addison-Wesley, London.

Pillier L., Moreau C., Mercier X., Pauwels J.F., Desgroux P. [2002]

« *Quantification of Stable Minor Species in Confined Flames by Cavity Ring-Down Spectroscopy : Application to NO* », Applied Physics B, 74, pp. 427-434.



Ranzi E., Sogardo A., Gaffuri P., Pennati G., Faravelli T. [1994]

« *A Wide Range Modeling Study of Methane Oxidation* », Combustion Science and Technology, 96, pp. 279-325.

Ravikrishna R.V., Laurendeau N.M. [2000]

« *Laser-Induced Fluorescence Measurements and Modeling of Nitric Oxide in Methane-Air and Ethane-Air Counterflow Diffusion Flames* », Combustion and Flame, 120, pp. 372-382.

Reisel J.R., Laurendeau N.M. [1994]

« *Laser-Induced Fluorescence Measurements and Modeling of Nitric Oxide Formation in High-Pressure Flames* », Combustion Science and Technology, 98, pp. 137-160.

Rensberger K.J., Jeffries J.B., Copeland R.A., Kohse-Höinghaus K., Wise M.L., Crosley D.R. [1989]

« *Laser-Induced Fluorescence Determination of Temperatures in Low Pressure Flames* », Applied Optics, 28, pp. 3556-3566.

Ritter E.R., Bozzelli J.W. [1994]

« *Therm : Thermo Estimation for Radical and Molecules* », Revision 4.5.

Romanini D., Katachanov A.A., Morville J., Chenevier M. [1999]

« *Measurement of Trace Gases by Diode Laser Cavity Ring-Down Spectroscopy* », Procs. Of EUROPTO, Munich.

Rumminger M.D., Heberle N.H., Dibble R.W., Crosley D.R. [1996],

« *Gas Temperature Above a Porous Radiant Burner : Comparison of Measurements and Model Predictions* », XXVI^e Symposium International on Combustion, p. 1775.



Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R., Song S., Gardiner Jr. W.C., Lissianski V., Qin Z. [1999]

« *Mécanisme GRI-Mech3.0* »

http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

Smith G.P., Luque J., Park C., Jeffries J.B., Crosley D.R. [2002],

« *Low Pressure Flame Determinations of Rate Constants for OH (A) and CH (A) Chemiluminescence* », Combustion and Flame, 131, pp. 59-69.

Spaanjaars J.J.L., Ter Meulen J.J., Meijer G. [1997],

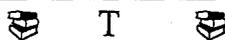
« *Relative Predissociation Rates of OH ($A^2\Sigma^+$, $v'=3$) from Combined Cavity Ring-Down / Laser Induced Fluorescence Measurements* », Journal of Chemical Physics, 107, pp. 2242-2248.

Stein S.E., Rukkers J.M., Brown R.L. [1991]

NIST Structure and Properties Database and Estimation Program.

Stepowski D., Cottureau M. J. [1981]

« *Time Resolved Study of Rotational Energy Transfer in A^{2+} State of OH in Flame by Laser Induced Fluorescence* », Journal of Chemical Physics, 74, pp. 6674-6679.



Tamura M., Luque J., Harrington J.E., Berg P.A., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R. [1998]

« *Laser-Induced Fluorescence of Seeded Nitric Oxide as a Flame Thermometer* », Applied Physics B, 66, pp. 503-510.

Tan Y. [1994]

« *Cinétique de Combustion du Gaz Naturel : Etude Expérimentale et Modélisation* », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.

Thoman J.W., McIlroy A. [2000]

« *Absolute CH Radical Concentrations in Rich Low-Pressure Methane-Oxygen-Argon Flames via Cavity Ringdown Spectroscopy of the $A^2\Delta-X^2\Pi$ Transition* », Journal of Physical Chemistry A, Vol. 104, N°21, p. 4953.

Thomsen D.D., Kuligowski F.F., Laurendeau N.M. [1997]

« *Background Corrections for Laser-Induced Fluorescence Measurements of Nitric Oxide in Lean, High-Pressure, Premixed Methane Flames* », Applied Optics, Vol. 36, N° 15, p. 3244.

Références Bibliographiques

Thomsen D.D., Laurendeau N.M. [2001]

« *LIF Measurements and Modeling of Nitric Oxide Concentration in Atmospheric Counterflow Premixed Flames* », *Combustion and Flame*, 124, pp. 350-369.

Tsang W., Hampson R. [1986]

« *Chemical Kinetic DataBase for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds* », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 15, p. 1087.

Turbiez A. [1998]

« *Etude expérimentale et modélisation de la combustion du gaz naturel dans des flammes laminaires prémélangées* », Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

U

Ubachs W., Meyer G., Ter Meulen J.J., Dynamus A. [1986]

« *Hyperfine Structure and Lifetime of The $C^2\Sigma^+$, $v=0$ State of CH* », *Journal of Chemical Physics*, Vol. 84, pp. 3032-3041.

W

Warnatz J. [1984]

« *Rate Coefficients in the C/H/O System Combustion Chemistry* », Ed. W.C. Gardiner, Springer-Verlag, New York.

Williams B.A., Fleming J.W. [1994]

« *Comparative Species Concentrations in $CH_4/O_2/Ar$ Flames Doped with N_2O , NO and NO_2* », *Combustion and Flame*, 98, pp. 93-106.

Références Bibliographiques



Zalicki P., Zare R.N. [1995]

« *Cavity Ring-Down Spectroscopy for Quantitative Absorption Measurements* », Journal of Chemical Physics, 102, pp. 2708.

Zeldovich Y.B. [1946]

« *The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions* », Acta Physicochimica URSS, 21, pp. 557-628.

Zhao F.Q., Hiroyasu H. [1993]

« *The Applications of Laser Rayleigh Scattering to Combustion Diagnostics* », Prog. Energy Comb. Sci., vol. 19, pp. 447-485.

ANNEXE I

Notion d'Absorptivité Intégrée

ANNEXE I : Notion d'Absorptivité Intégrée

Tous les développements mathématiques qui vont suivre sont uniquement valables dans le **système d'unité CGS**. Considérons une espèce capable d'absorber une radiation monochromatique à une longueur d'onde donnée, correspondant à une transition entre deux niveaux d'énergie J'' et J' ($E_{J'} > E_{J''}$). Si l'on balaie cette transition au moyen d'un laser accordable en fréquence, on obtient une raie d'absorption dont la largeur spectrale est définie par quatre paramètres :

- La largeur naturelle de la raie définie par le principe d'incertitude d'Heisenberg
- La largeur Doppler de la raie due aux variations de fréquences en fonction de la vitesse de déplacement des molécules
- Un élargissement collisionnel dû essentiellement à la pression de travail
- Un élargissement dû à la fonction d'appareil, c'est-à-dire ici à la largeur spectrale du laser

En pratique, afin de tenir compte de ces effets d'élargissement spectraux (Penner [1959], Lucht [1978] et Cattolica [1982]), il est nécessaire d'utiliser la notion d'absorptivité intégrée, c'est-à-dire de prendre en compte la totalité de l'aire de la raie d'absorption pour déterminer une concentration.

L'absorptivité intégrée est définie par la formule suivante :

$$A_1(J''J') = \frac{\text{Aire absorbée}}{\text{Aire totale}} \cdot \Delta\omega \quad (1)$$

Les paramètres de cette équation sont représentés sur la figure suivante:

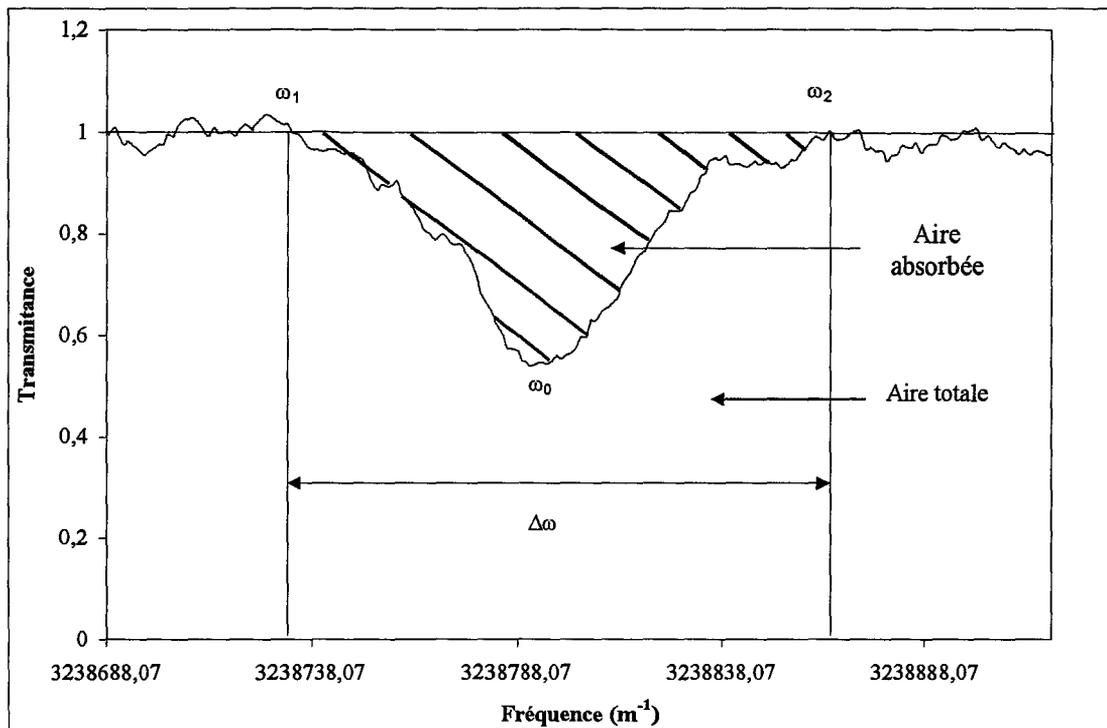


Figure 1 : Exemple d'une raie d'absorption

On peut montrer que la relation (1) est équivalente à :

$$A_I(J^m J) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} (1 - \exp(-k(\omega) \cdot l)) \cdot d\omega \quad (2)$$

Cette expression est valable quelle que soit la largeur spectrale du laser même si celle-ci est du même ordre de grandeur que celle de la raie d'absorption. Le coefficient d'absorption $k(\omega)$ de l'espèce considérée à la fréquence ω s'exprime sous la forme (Lucht [1978]) :

$$k(\omega) = K_{J^m J} \cdot V(\xi, a) \quad (3)$$

où $K_{J^m J}$ correspond à la force de raie de la transition considérée.

Ce paramètre est proportionnel à la population de l'espèce sondée suivant la relation (Lucht [1978]) :

$$K_{J''J'} = \frac{\pi \cdot e^2}{m_e \cdot c^2} \cdot N_{J''} \cdot f_{J''J'} \quad (4)$$

- avec m_e : Masse de l'électron
 e : Charge de l'électron
 c : Vitesse de la lumière
 $N_{J''}$: Population de la molécule sur le niveau J''
 $f_{J''J'}$: Force d'oscillateur de la transition considérée

Le facteur $f_{J''J'}$ correspond à la force d'oscillateur et est défini par :

$$f_{J''J'} = \frac{m_e \cdot c \cdot h}{\pi \cdot e^2} \cdot \omega_0 \cdot B_{J''J'} \quad (5) \quad \text{ou} \quad f_{J''J'} = \frac{m_e \cdot c}{8 \cdot \pi^2 \cdot e^2} \cdot \frac{g_{J''}}{g_{J'}} \cdot \frac{1}{\omega_0^2} \cdot A_{J''J'} \quad (6)$$

- avec h : Constante de Planck
 $B_{J''J'}$: Coefficient d'Einstein d'absorption pour la transition considérée
 $A_{J''J'}$: Coefficient d'Einstein d'émission pour la transition considérée

Quant à la fonction $V(\xi, a)$, elle correspond à la forme de la raie d'absorption (profil de Voigt) tenant compte des effets d'élargissement. Cette fonction $V(\xi, a)$ est définie par les deux variables suivantes :

- ξ : qui correspond à la fréquence normalisée : $\xi = \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D} \cdot 2 \cdot \sqrt{\ln 2}$

$$\text{avec } \Delta\omega_D = 2 \cdot \left[\frac{2 \cdot \ln 2 \cdot k \cdot T}{m \cdot c^2} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \omega_0 \quad (7)$$

- a : qui est un paramètre d'élargissement collisionnel dépendant de la pression P , de la température T et d'une constante C propre à la molécule.

Ce dernier paramètre est défini empiriquement par :
$$a = C \cdot \frac{P(\text{atm})}{T(\text{K})} \quad (8)$$

Avec $C = 600$ pour OH (Cattolica [1982])

Des relations (2) et (3), on peut alors écrire :

$$A_I(J''J') = \frac{\Delta\omega_D}{2 \cdot \sqrt{\ln 2}} \cdot \int_{\xi_1}^{\xi_2} (1 - \exp(-K_{J''J'} \cdot l \cdot V(\xi, a))) d\xi \quad (9)$$

Cette équation met ainsi en évidence la dépendance de l'absorptivité intégrée $A_I(J''J')$ avec le terme $K_{J''J'} \cdot l$, que l'on appelle l'épaisseur optique du milieu, et avec $V(\xi, a)$ la fonction de Voigt caractéristique de l'élargissement de la raie d'absorption. Les solutions numériques de cette équation ont été déterminées et tabulées pour différentes valeurs de a ($0 < a < 1$) et de $K_{J''J'} \cdot l$ ($0,01 < K_{J''J'} \cdot l < 10$), définissant les courbes de croissances dont quelques exemples sont donnés sur le figure 2 où l'on a tracé $A_I(J''J') \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Delta\omega_D}$ en fonction de $K_{J''J'} \cdot l \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{\ln 2}}{\Delta\omega_D \cdot \sqrt{\pi}}$.

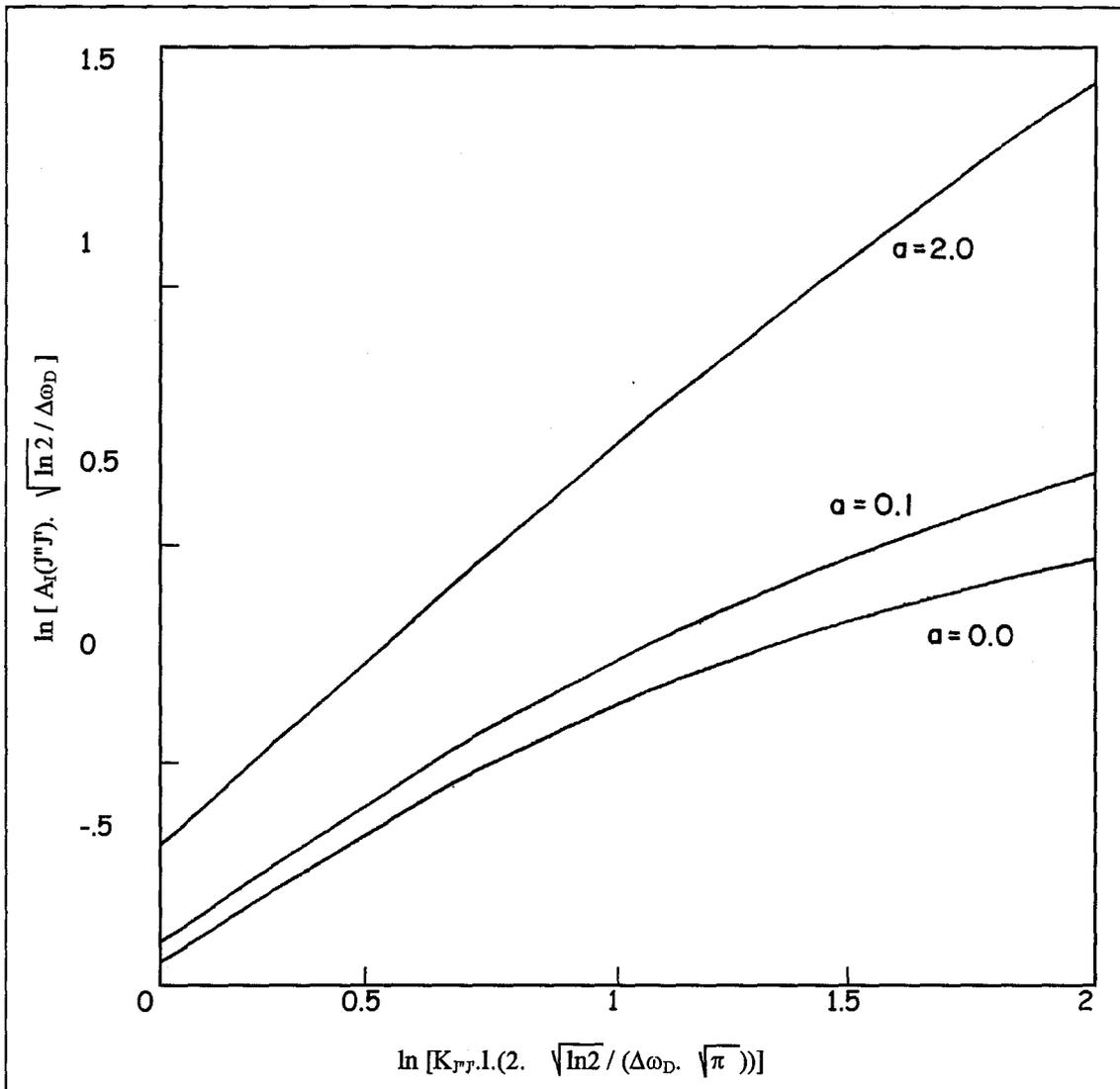


Figure 2 : Exemple de courbes de croissance pour la correction de l'aire de la raie expérimentale en dehors du domaine "optiquement mince" (Lucht [1978])

Dans le cas d'un milieu optiquement mince, c'est-à-dire pour une faible absorption ($K_{J''J'.l} \ll 1$), le terme exponentiel dans l'équation (9) peut s'exprimer sous la forme de son développement limité $(1 - K_{J''J'.l})$. Dans ce cas, $A_I(J''J')$ varie linéairement avec $K_{J''J'.l}$ et est indépendante du paramètre d'élargissement a :

$$A_I(J''J') = \int_{\omega_1}^{\omega_2} [K_{J''J'.l} \cdot 1 \cdot V(\omega, a)] d\omega \quad (10)$$

D'où
$$A_I(J''J') = K_{J''J'.l} \quad (11)$$

Ainsi, par la mesure de l'absorptivité intégrée de la raie d'absorption et la détermination de $K_{J''J}$, on peut alors, grâce à la formule (4), en déduire la valeur de la population rotationnelle $N_{J''}$ de l'espèce sondée, puis de la population totale N_{Tot} .

ANNEXE II

Mesure de Quenching

ANNEXE II : Mesure de Quenching

La détermination expérimentale de la valeur du taux de quenching Q (ou plus exactement de $(A+Q)$) s'effectue à partir de la décroissance temporelle du signal de fluorescence. Si l'on se place à la fin de l'impulsion laser, la décroissance du signal de fluorescence s'exprime par la relation :

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2(A_{21} + Q_{21}) \quad (1)$$

- où N_2 : population rotationnelle du niveau excité E_2 ,
 A_{21} : coefficient d'Einstein d'émission spontanée (sa valeur dépendant uniquement de la transition excitée),
 Q_{21} : taux de quenching.

$$\text{d'où } \ln N_2 = - (A_{21} + Q_{21}) t + \text{Cste} \quad (2)$$

Le terme $(A+Q)$ correspond alors à la pente de la droite $\ln(N_2) = f(t)$ (Cattolica [1988]).

En pratique, on enregistre la décroissance temporelle du signal de fluorescence (Figure 1A) puis on calcule le logarithme népérien du signal en fonction du temps (Figure 1B). Le terme $(A+Q)$ est obtenu en effectuant une régression linéaire sur la droite comprise dans la zone II, la zone I étant perturbée par la fin de l'impulsion laser (déconvolution nécessaire) et la zone III étant entachée de perturbations dues au bruit (très peu de signal de fluorescence dans cette zone).

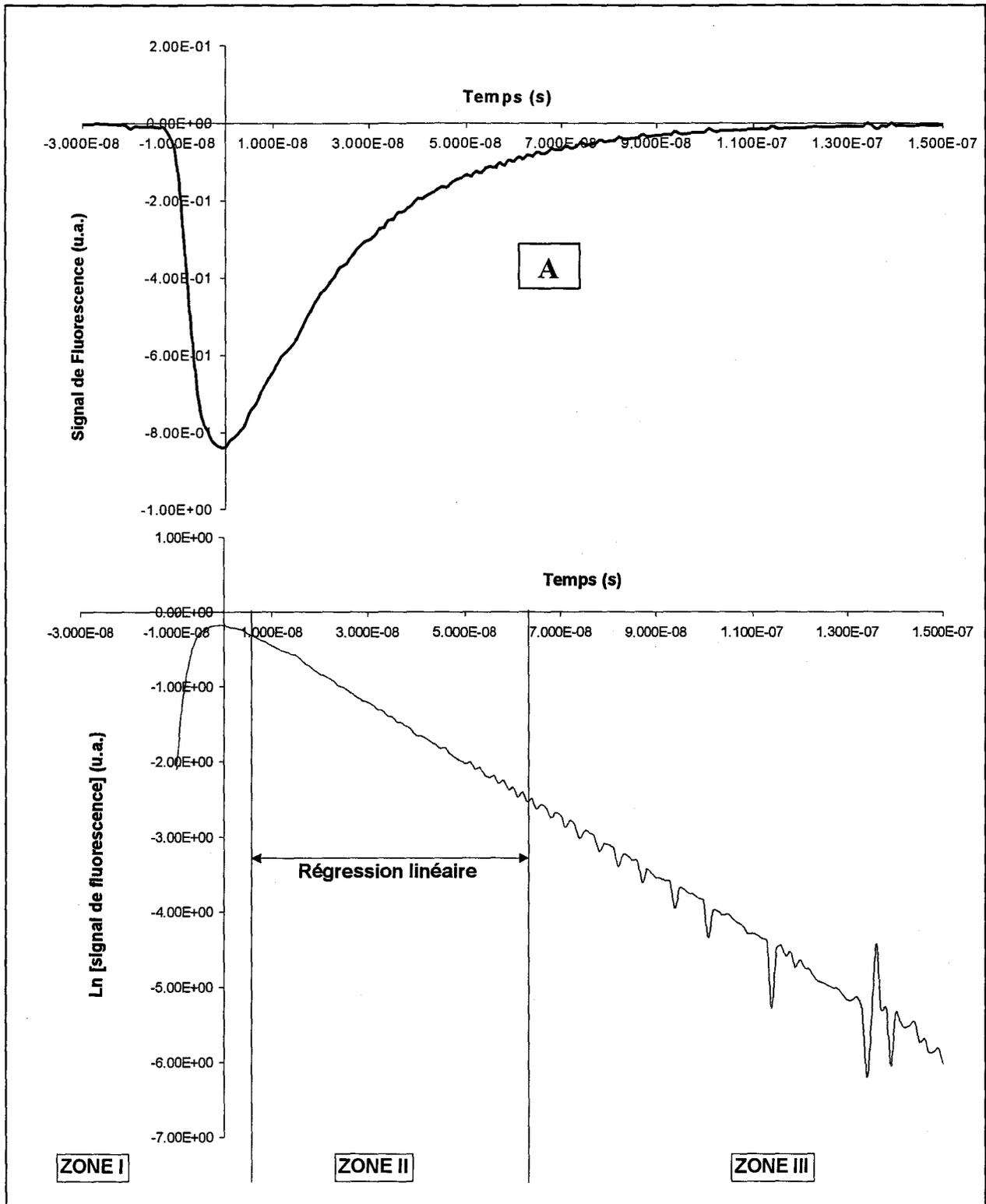


Figure 1 : Principe de la mesure de Quenching

A : Décroissance temporelle du signal de fluorescence (exemple réalisé sur l'espèce NO après excitation de la raie $Q_2(27)$ de la transition A-X (0,0) dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ ($\phi=1$, $P=33$ torr)

B : Ln (signal de fluorescence) en fonction du temps

ANNEXE III

Principe de la Technique d'Accord de
Modes du Laser et de la Cavité
(« Mode Matching »)

ANNEXE III : Principe de la technique d'accord de modes du laser et de la cavité (« Mode Matching »)

L'utilisation de la technique CRDS nécessite d'accorder spatialement le faisceau laser dans la cavité en utilisant des lentilles et un diaphragme. Une première lentille ($f=100$ mm) est utilisée pour focaliser le faisceau au centre du diaphragme ($w_A=30$ μm), celui-ci filtre spatialement le faisceau laser et lui donne une forme gaussienne. Une seconde lentille L ($f=100$ mm) est utilisée pour accorder le faisceau dans la cavité CRDS. Les lentilles et le diaphragme sont placés à des distances spécifiques du miroir d'entrée de la cavité (M_1) de manière à coupler efficacement le laser et la cavité. La distance d_1 , entre le diaphragme et la seconde lentille et la distance d_2 , entre la seconde lentille et la cavité sont déterminées en utilisant un calcul d'optique matricielle.

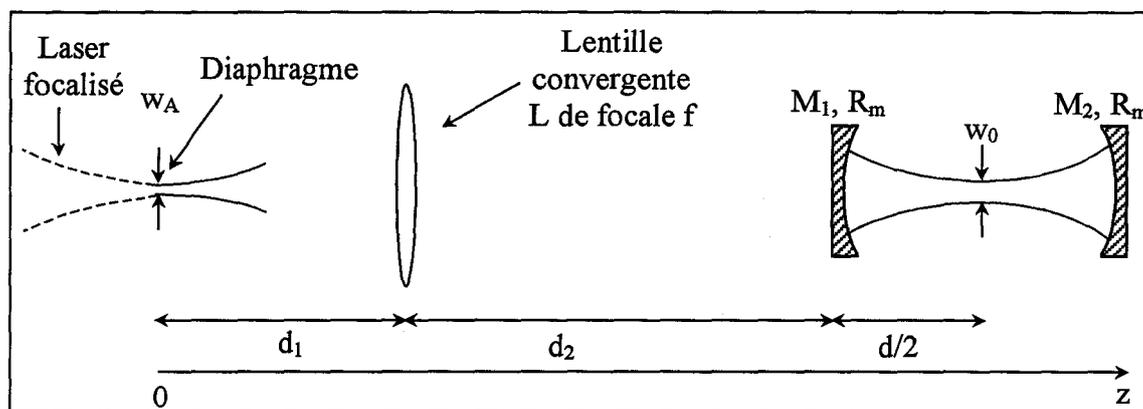


Figure 1 : Représentation schématique du principe de la technique "mode-matching"

Ce problème d'adaptation d'un faisceau gaussien à une cavité à l'aide d'une lentille est un problème classique d'optique gaussienne. La résolution de ce problème est rendue plus aisée par l'utilisation d'un système de matrices pour définir le système optique dont nous disposons. Ce dispositif que l'on caractérise dans le sens inverse de la propagation de la lumière est le suivant :

Espace libre E_C | Miroirs M | Espace libre E_2 | Lentille L | Espace libre E_1

Chacun de ces éléments peut être caractérisé par une matrice :

- Matrice pour les espaces libres :

$$E_C = \begin{bmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad E_1 = \begin{bmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad E_2 = \begin{bmatrix} 1 & d_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- Matrice pour la lentille de focale f :

$$L = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{bmatrix}$$

- Matrice pour le 1^{er} miroir CRDS de rayon de courbure R_m et d'épaisseur e :

$$M1 = \begin{bmatrix} 1 & \frac{n_1 \cdot e}{n_2} \\ \frac{n_2 - n_1}{n_1 \cdot R_m} & 1 \end{bmatrix}$$

avec n_1 : indice du milieu extérieur au miroir
 n_2 : indice du miroir
 e : épaisseur du miroir

Le système est alors défini par le produit de ces matrices pris dans le sens inverse de propagation de la lumière. La matrice de transfert résultante est donc donnée par :

$$M = E_3 \cdot M_1 \cdot E_2 \cdot L \cdot E_1 = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \quad (1)$$

Tout le système optique est ainsi défini par les 4 paramètres A , B , C et D de cette matrice de transfert M qui comporte 2 inconnues d_1 et d_2 qui sont les distances à déterminer.

Pour déterminer ces distances, on utilise alors la condition de propagation d'un faisceau à travers un système optique. Cette condition est définie par le paramètre $Q(z)$, rayon de courbure complexe de l'onde, qui suit la loi :

$$Q_2(z) = \frac{A \cdot Q_1(z) + B}{C \cdot Q_1(z) + D} \quad (2)$$



où $Q_1(z)$ et $Q_2(z)$ sont les rayons de courbure complexes de l'onde mesurés respectivement dans les plans d'entrée, soit en w_A , et de sortie, soit en w_0 , du système optique dont la matrice de transfert est noté ABCD.

Ces 2 paramètres sont définis respectivement par :

$$\frac{1}{Q_1(z)} = \frac{1}{R_1(z)} - i \frac{\lambda}{\pi \cdot w_A^2} \quad (3) \quad \text{et} \quad \frac{1}{Q_2(z)} = \frac{1}{R_2(z)} - i \frac{\lambda}{\pi \cdot w_0^2} \quad (4)$$

où $R_1(z)$ et $R_2(z)$ correspondent au rayon de courbure des surfaces de l'onde dont la valeur tend vers l'infini au point de focalisation d'un faisceau gaussien. L'expression de $Q_1(z)$ et $Q_2(z)$ se simplifie donc et devient :

$$\frac{1}{Q_1} = -i \frac{\lambda}{\pi \cdot w_A^2} \quad (5) \quad \text{et} \quad \frac{1}{Q_2} = -i \frac{\lambda}{\pi \cdot w_0^2} \quad (6)$$

On résout alors simultanément l'équation (2) par identification qui admet une unique solution réelle pour d_1 et d_2 si et seulement si :

$$A - \left(\frac{w_0}{w_A} \right)^2 D = 0 \quad (7) \quad \text{et} \quad B + \frac{\pi^2 \cdot w_0 \cdot w_A}{\lambda} \cdot C = 0 \quad (8)$$

Cette résolution, relativement complexe, peut être aisément réalisée au moyen d'un micro-ordinateur et d'un logiciel de calcul scientifique de type *Mathcad 7 pro*. Un programme a été mis au point au Laboratoire lors de la thèse de X. Mercier (Mercier [2000]), permettant la détermination des valeurs de d_1 et d_2 vérifiant le système d'équation. Dans notre cas (à 307 nm par exemple), les distances d_1 et d_2 sont de l'ordre de 100 et 280 mm respectivement.