

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

par

Katarzyna MARSCHALLEK - WATROBA

Analyse de flammes prémélangées
méthane / monoxyde d'azote / ammoniac / air :
expérience, modélisation, application à la réduction des oxydes d'azote

Soutenue le 28 Mars 2006 devant la Commission d'Examen

P. J. VAN TIGGELEN	Président du jury	Professeur, Université Catholique de Louvain
C. VOVELLE	Rapporteur	Directeur de Recherche CNRS - Orléans
D. PUECHBERTY	Rapporteur	Professeur, Université de Rouen
S. CAILLAT	Examinateur	Chercheur, Ecole des Mines à Douai
G. ANTONINI	Examinateur	Professeur, Université de Compiègne
N. CARAMAN	Examinateur	Ingénieur, EDF
J.F. PAUWELS	Directeur de thèse	Professeur, Université de Lille I
L. GASNOT	Codirecteur de thèse	Maître de Conférences, Université d'Artois

PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A)
UMR CNRS / USTL 8522 - FR CNRS 2416 CERLA

PC2A - Artois
Laboratoire de Chimie Physique Appliquée
Université d'Artois, 62700 Bruay la Bussière

PC2A - Lille
Université des Sciences et Technologies de Lille
59655 Villeneuve d'Ascq

Avant - propos

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire de « PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) », Unité Mixte de Recherche CNRS 8522, réparti sur les sites de l'Université des Sciences et Technologies de Lille à Villeneuve d'Ascq, et de l'Université d'Artois à Bruay la Bussière. La thèse a été cofinancée par le REseau COopératif de Recherches sur les Déchets (RECORD) et l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).

Je remercie vivement Mr. Jean-François Pauwels, Professeur à l'Université de Lille 1, de m'avoir accueilli dans son Laboratoire PC2A et d'avoir été un Directeur de thèse attentif et bienveillant.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mr. Rodolphe Minetti, Professeur à l'Université d'Artois et Directeur du Laboratoire de Chimie Physique Appliquée de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et pour sa chaleur humaine.

Je voudrais remercier très sincèrement Mr. Laurent Gasnot, Maître de Conférence au PC2A-Artois, Codirecteur de thèse, pour m'avoir initié à la recherche en soutenant constamment mon travail avec beaucoup de compétences et d'amitié.

Je suis très reconnaissante à Mr. Christian Vovelle, Directeur de Recherche CNRS au LCSR d'Orléans et à Mr. Daniel Puechberty, Professeur des Universités à l'INSA de Rouen, de l'honneur qu'ils me font en jugeant ce travail.

Je voudrais remercier Mr. Sébastien Caillat, Enseignant Chercheur à L'Ecole des Mines à Douai, Mr. Gérard Antonini, Professeur à l'Université de Compiègne, Mr. P. J. Van Tiggelen, Professeur à l'Université Catholique de Louvain la Neuve en Belgique, Mr Nicolas Caraman, Ingénieur EDF, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Melle Bénédicte Couffignal, Chargée d'études à l'Association RE.CO.R.D, Mr. Claude Rzasa, Tuteur Industriel de Socotec, Mme Anne Neveu-Dubosc, Ingénieur EDF et toutes les autres personnes présentes lors des réunions intermédiaires du contrat.

Avant - propos

Tous mes remerciements vont aussi à Melle Pascale Degroux, Mr. Abderrahman El Bakali, Mr Xavier Mercier et Mr Ahmed Salam pour leur aide dans la mise en œuvre de quelques expériences, la modélisation et l'interprétation de résultats.

Je remercie également très sincèrement Mr. Pascal Demaux, Mme Sylvie Gosselin, Mme Béatrice Lecrenier et Mr. Marc Martel pour m'avoir aidé à « mener à terme » les mesures de température dans les flammes. De plus, je remercie Mr. Richard Bertaux pour les pièces de mécanique réalisées au cours de cette étude, Mr. Jean Jacques Lédée pour ses conseils en informatique et la réalisation des impressions, et Mme Valérie Vilain pour son aide précieuse et sa facilité à gérer l'ensemble des problèmes et enfin Mr. Patrick Bartier pour sa constante disponibilité. Je tiens à remercier tout le personnel du laboratoire.

J'adresse mes remerciements à Mme Christa Fitschen et Mr. Rodolphe Minetti pour les traductions de l'allemand, si utiles !

Mes remerciements vont également à Melle Benoîte Lefort, Mr. Gautier Petit, Mr. Yoann Bouvier et Mr. Vincent Carré pour les bons moments passés aux laboratoires. Je ne peux pas oublier Melle Alicia Vicente Pérez, Mr. Jérôme Bosquet et Melle Anne Magnolia qui sont passés par les portes du LCPA.

Je remercie, enfin, ma famille (parents, grands parents, tante, oncle, frères, cousin et mon mari), mes amis Caroline et Cédric, et le prêtre Waclaw, pour leur écoute attentive et le soutien qu'ils m'ont toujours accordés.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL	3
I. RAISONS DE LA LUTTE CONTRE LES EMISSIONS DE NO_x DANS L'ATMOSPHERE	3
I. 1. Caractéristiques générales	3
I. 2. Effets sur la santé	3
I. 3. Effets sur l'environnement	4
I. 4. Impact sur le changement climatique	4
I. 5. Principales sources de monoxyde et de dioxyde d'azote	6
I. 6. Conclusion	7
II. MECANISMES DE FORMATION DES OXYDES D'AZOTE	7
II. 1. Mécanisme de Zeldovich, dit du «NO-thermique»	7
II. 2. Mécanisme de Fenimore, dit du «NO-précoce»	8
II. 3. Mécanisme de l'azote du combustible, dit du «NO-combustible» (ou fuel-NO)	9
II. 4. Mécanisme dit du «N ₂ O intermédiaire»	10
II. 5. Mécanisme de formation de NO ₂	11
II. 6. Mécanisme de formation de NO via NNH	12
III. MECANISMES DE CONSOMMATION DES OXYDES D'AZOTE	12
III. 1. Stratégies de réduction des émissions des NO _x	12
III. 2. La Réduction Sélective Catalytique (SCR)	13
III. 3. La Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR)	15
III. 4. La Recombustion	18
III. 5. La Recombustion Avancée (AR, AGR)	20
III. 6. Conclusion	25
IV. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE CONCERNANT L'ENSEMENCEMENT DE FLAMMES D'HYDROCARBURES SIMPLES PAR LE MONOXYDE D'AZOTE, L'AMMONIAC OU D'AUTRE COMPOSES AZOTES	25
IV. 1. Cas des flammes ensemencées avec le monoxyde d'azote	25
IV. 1. 1. Cas des flammes de méthane	26
IV. 1. 2. Cas des flammes d'hydrocarbures autres que le méthane	29
IV. 2. Cas des flammes ensemencées avec le protoxyde d'azote ou le dioxyde d'azote	32
IV. 2. 1. Cas de l'ensemencement avec le protoxyde d'azote	32
IV. 2. 2. Cas de l'ensemencement avec le dioxyde d'azote	33
IV. 3. Cas des flammes ensemencées avec l'ammoniac et ses dérivés	34
IV. 3. 1. Cas des flammes de méthane ensemencées avec l'ammoniac	34
IV. 3. 2. Cas des flammes de méthane ensemencées avec la méthylamine et l'acetonitrile	37
IV. 4. Cas des flammes ensemencées avec l'acide cyanhydrique	37
V. CONCLUSION	41
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDE DES FLAMMES	42
I. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET FLAMMES ETUDIEES	43
I. 1. L'enceinte de combustion	44
I. 1. 1. L'alimentation en gaz	44
I. 1. 2. Le brûleur à flamme plate	45
I. 1. 3. L'enceinte de combustion	45
I. 2. Le système de prélèvement	46
I. 2. 1. Le premier étage	46
I. 2. 2. Le deuxième étage	47

I. 3. Le système d'extraction	47
I. 3. 1. Le cône de prélèvement	48
I. 3. 2. L'écorceur	48
I. 3. 3. Le collimateur	49
I. 4. L'enceinte d'analyse	49
I. 5. Le spectromètre de masse	51
I. 5. 1. La source d'ions	51
I. 5. 2. Le filtre de masse quadripolaire	52
I. 5. 3. Le traitement du signal	53
I. 6. Caractéristiques des flammes	55
I. 6. 1. Critères de définition d'une flamme	55
I. 6. 2. Théorie des flammes unidimensionnelles	57
I. 6. 3. Paramètres des flammes étudiées	58
II. METHODE D'ANALYSE DES ESPECES	58
II. 1. Détermination des profils qualitatifs des espèces par FM/SM	58
II. 2. Conditions d'analyse des espèces par spectrométrie de masse	61
II. 2. 1. Cas général d'une espèce A	61
II. 2. 2. Cas particulier d'une espèce B plus lourde que A	61
II. 3. Analyse des profils des espèces obtenus par FM/SM	66
II. 3. 1. Discrimination des espèces de même masse selon leur énergie d'ionisation	66
II. 3. 2. Discrimination spatiale des espèces de même masse	68
II. 3. 3. Cas des interférences isotopiques	70
II. 3. 4. Mesure du profil de HCN à la masse 27	72
II. 4. Méthodes de calibrage : mesures par FM/SM	74
II. 4. 1. Cas des espèces stables CH ₄ , NO, NH ₃ , O ₂ , H ₂ , CO ₂ , CO et H ₂ O	74
II. 4. 2. Cas des espèces labiles H, O et OH	76
II. 4. 3. Cas des espèces intermédiaires stables C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ et C ₃ H ₆	77
II. 4. 4. Cas particulier des espèces radicalaires CH ₃ , CH ₂ , C ₂ H ₅ et de HCN	77
II. 4. 5. Cas de l'azote moléculaire	78
II. 5. Analyse des espèces par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	78
II. 5. 1. Principe général de la méthode	79
II. 5. 2. Dispositif expérimental	81
II. 5. 3. Protocole analytique : optimisation des paramètres	82
II. 5. 4. Validation de la méthode d'analyse	86
II. 6. Conclusion	87
III. MESURE DES PROFILS DE TEMPERATURE	88
III. 1. Dispositif expérimental	88
III. 1. 1. Perturbation hydrodynamique de la flamme	88
III. 1. 2. Tenue mécanique à la chaleur du thermocouple	89
III. 1. 3. Réactions catalytiques à la surface du thermocouple	90
III. 1. 4. Position de la jonction du thermocouple dans la flamme	91
III. 1. 5. Pertes thermiques par conduction	92
III. 2. Correction des pertes par radiation	92
III. 3. Conclusion	95
CONCLUSION	96
<u>CHAPITRE III : ANALYSES EXPERIMENTALE ET CINETIQUE DES FLAMMES DE PREMELANGE CH₄/O₂/N₂/NO/NH₃</u>	97
I. MODELISATION DES FLAMMES PLATES, LAMINAIRES ET PREMELANGEES	98
I. 1. Généralités et objectifs	98
I. 2. CHEMKIN II	98
I. 2. 1. Structure de CHEMKIN II	98
I. 2. 2. Données d'entrée nécessaires à la modélisation	100

I. 3. Analyse de sensibilité	101
I. 3. 1. Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre	101
I. 3. 2. Analyse de sensibilité brute	101
I. 3. 3. Analyse des chemins réactionnels	102
II. MECANISMES CINETIQUES DE FORMATION ET DE CONSOMMATION DES NO_X DISPONIBLES DANS LA LITTERATURE ET TESTES DANS NOS CONDITIONS EXPERIMENTALES	102
II. 1. Le mécanisme de Glarborg (Glarborg et al., 1998)	103
II. 2. Le mécanisme GRI3.0 (Smith et al., 1999)	103
II. 3. Le mécanisme de Konnov (Konnov et al., 2005b)	103
II. 4. Le mécanisme GDF-Kin [®]	104
III. COMPARAISON EXPERIENCE / MODELISATION	105
III. 1. Rappel des caractéristiques des flammes étudiées	105
III. 2. Les profils de température	105
III. 3. Cas de la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂	106
III. 3. 1. Les réactifs	107
III. 3. 2. Les espèces intermédiaires	107
III. 3. 3. Les espèces labiles H, O et OH	110
III. 3. 4. Les produits	112
III. 3. 5. Le monoxyde d'azote NO	113
III. 3. 6. Conclusion	114
III. 4. Cas de la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO	115
III. 4. 1. Les réactifs	115
III. 4. 2. Les espèces intermédiaires	116
III. 4. 3. Les espèces labiles H, O et OH	119
III. 4. 4. Les produits	119
III. 4. 5. Conclusion	120
III. 5. Cas de la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NH ₃	121
III. 5. 1. Les réactifs et le monoxyde d'azote	121
III. 5. 2. Les espèces intermédiaires	122
III. 5. 3. Les espèces labiles H, O et OH	124
III. 5. 4. Les produits	124
III. 5. 5. Conclusion	125
III. 6. Cas de la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃	126
III. 6. 1. Les réactifs	126
III. 6. 2. Les espèces intermédiaires	127
III. 6. 3. Les espèces labiles H, O et OH	128
III. 6. 4. Les produits	129
III. 6. 5. Conclusion	130
III. 7. Discussion sur la comparaison expérience / modélisation obtenue pour les espèces impliquées dans les procédés de réduction de NO	131
IV. ANALYSE CINETIQUE DE LA FORMATION ET DE LA CONSOMMATION DE NO	136
IV. 1. Cas de la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂	136
IV. 2. Cas de la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO	140
IV. 3. Cas de la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NH ₃	153
IV. 4. Cas de la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃	160
IV. 5. Conclusion de l'analyse cinétique de la formation et de la consommation de NO	169
CONCLUSION	170

<u>CHAPITRE IV : MISE EN ŒUVRE D'UN REACTEUR SEMI – PILOTE POUR L'ETUDE DES PROCEDES DE REDUCTION DES NO_x</u>	172
I. CARACTERISTIQUES DU REACTEUR SEMI - PILOTE MIS EN ŒUVRE POUR L'ETUDE PARAMETRIQUE DES PROCEDES DE DENITRIFICATION	173
I. 1. Description du dispositif	173
I. 2. L'alimentation en gaz	175
I. 3. Le brûleur à flamme plate	175
I. 4. L'injecteur	176
I. 5. Le réacteur	179
I. 6. La sonde de prélèvement pour l'analyse des gaz	180
I. 7. La mesure de la température des gaz	181
II. PRINCIPAUX PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT	184
II. 1. Concentration initiale en monoxyde d'azote	184
II. 2. Température des fumées	184
II. 3. Injection de l'agent de réduction	184
II. 4. Temps de séjour	185
II. 5. Richesse de la flamme	185
II. 6. Analyse de la composition des fumées	185
II. 7. Méthode d'analyse	185
II. 8. Modélisation des phénomènes	187
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX : COMPARAISON AVEC LA MODELISATION	188
III. 1. Paramètres d'étude	188
III. 2. Profils de température dans le réacteur	189
III. 3. Résultats obtenus dans la première configuration expérimentale	190
III. 4. Résultats obtenus dans la seconde configuration expérimentale	192
IV. CONCLUSION	199
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	201
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	204
ANNEXE I : Synthèse des réglementations européennes et françaises	213
ANNEXE II : Obtention d'un faisceau moléculaire	218
ANNEXE III : Bilan matière	225
LEGENDES DES FIGURES	227
LEGENDES DES TABLEAUX	231
LEXIQUE	232

INTRODUCTION

Introduction

La prise en compte de l'impact des rejets polluants sur l'environnement nécessite la mise en place de normes de plus en plus contraignantes afin de limiter les émissions de polluants. Dans ce cadre, les oxydes d'azote (NOx) font l'objet d'une attention soutenue de la part des instances réglementaires nationales et internationales. De telles normes sont actuellement en vigueur notamment pour les sources fixes (brûleurs industriels, centrales thermiques, chaudières, ...) et pour les sources mobiles (moteurs automobiles, aéronautique, ...). Les NOx constituent une source de pollution conséquente car ils sont responsables de phénomènes tels que par exemple la pollution photochimique, la formation des pluies acides, l'effet de serre et la production d'ozone troposphérique qui ont un impact sanitaire et environnemental important.

Les NOx sont essentiellement des sous-produits des réactions de combustion. Ainsi pour limiter ce type de rejet, les approches à mettre en œuvre peuvent notamment être fondées sur un procédé de traitement des fumées visant à réduire chimiquement la quantité de NOx initialement présente dans ces gaz. Parmi ces procédés de dénitrification, les technologies de Recombustion Avancée (RA) sont actuellement en cours de validation à l'échelle industrielle. Il ressort de ces premières études que le couplage des procédés de Recombustion et de Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR) peut conduire à un taux de réduction des NOx proche de 80%. Cependant, à cause du peu d'études fondamentales et appliquées menées jusqu'à présent sur ce type de technologie, une optimisation efficace ainsi qu'une validation plus complète de ces nouvelles techniques est à l'heure actuelle difficile à obtenir. Une étude détaillée des processus chimiques impliqués dans de tels traitements ne peut donc que contribuer à leur optimisation.

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche associant le REseau COopératif de Recherches sur les Déchets (RE.CO.R.D.), l'ADEME et le laboratoire PC2A (Université des Sciences et Technologies de Lille et Université d'Artois).

L'objectif de l'étude est d'abord d'établir une base de données expérimentales afin de mieux comprendre les processus cinétiques ainsi que les interactions entre les espèces NO/CH_i/NH_i en analysant la structure de flammes méthane / air ensemencées en NO et/ou NH₃. Une seconde approche vise à mettre en œuvre un nouveau dispositif expérimental, plus proche du procédé industriel, dédié à l'optimisation des méthodes de réduction des NOx (Recombustion, SNCR et RA). Dans cette optique, le laboratoire a récemment fait l'acquisition d'un réacteur semi-pilote permettant d'une part, de se rapprocher des procédés industriels, et d'autre part, de mettre en œuvre des méthodes analytiques et numériques adaptées à l'étude.

Introduction

La première partie du mémoire est consacrée à une présentation des mécanismes de formation et de consommation du monoxyde d'azote. La connaissance de la chimie des composés azotés à haute température est indispensable non seulement pour prédire la quantité de NOx émise lors des procédés de combustion mais aussi pour concevoir des méthodes de réduction des NOx plus efficaces. Une étude bibliographique permet de compléter cette présentation en faisant le point sur les raisons de la lutte contre les émissions de NOx et en synthétisant les principaux travaux antérieurs consacrés à l'analyse des flammes ensemencées en NO, NH₃ ou en autres composés azotés.

La deuxième partie détaille les méthodes expérimentales utilisées pour l'étude de la structure des flammes de prémélange CH₄/O₂/N₂/NO/NH₃. L'évolution de la concentration d'un maximum d'espèces stables et radicalaires a été établie en couplant l'échantillonnage par cône avec la technique de prélèvement par Faisceau Moléculaire à une analyse des espèces par Spectrométrie de Masse (FM/SM). Des mesures complémentaires ont également été réalisées en couplant le même système d'échantillonnage avec une cellule gaz à long trajet optique et la spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les profils de température ont été mesurés par thermocouple recouvert.

Dans le troisième chapitre, les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces mesurées dans les flammes sont comparés aux profils modélisés à partir de quatre mécanismes cinétiques détaillés disponibles dans la littérature : GDF-Kin[®]3.0_NCN (**El Bakali et al., 2006**), GRI3.0 (**Smith et al., 1999**), Glarborg (**Glarborg et al., 1998**) et Konnov (**Konnov et al., 2005b**). Les voies réactionnelles principales de formation et de réduction de NO ont été analysées. Elles sont présentées dans le cas des deux mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0.

Enfin dans le quatrième chapitre, nous décrivons, d'une part la mise en œuvre d'un réacteur semi - pilote, proche du procédé industriel de dénitrification, dédié à l'étude paramétrique des procédés de réduction des NOx, et d'autre part, les premiers tests réalisés en mode Recombustion par le méthane. Le dispositif est constitué d'un brûleur à flamme plate permettant de générer des fumées de composition connue et d'une zone régulée en température constituant un réacteur de type piston. L'analyse des effluents gazeux permet, d'une part la mise en évidence de l'influence des principaux paramètres du mode de traitement sur le taux de réduction des NOx et d'autre part, de mieux comprendre les chemins réactionnels mis en jeu dans ce type de configuration. Les résultats expérimentaux de cette étude sont également comparés avec ceux issus de la modélisation.

CHAPITRE I

*LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION,
DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL*

Toute combustion dans l'air (brûleurs, chaudières, véhicules automobiles, aéronautique, centrales thermiques, cigarettes,...) émet des oxydes d'azote NOx. Les oxydes d'azote proviennent de réactions entre l'azote (de l'air ou du combustible) et l'oxygène de l'air.

S'il est un impératif réclamé par l'opinion publique et les pouvoirs de réglementation, c'est bien celui de l'épuration des fumées toxiques.

I. RAISONS DE LA LUTTE CONTRE LES EMISSIONS DE NOX DANS L'ATMOSPHERE

I. 1. Caractéristiques générales

Au cours de toute réaction de combustion à température élevée, les deux principaux composants de l'air, l'azote et l'oxygène, peuvent se combiner pour former de petites quantités d'oxydes d'azote (**Tableau I.1**). Le monoxyde (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂) sont couramment regroupés sous le terme de NOx.

Nom	Formule	Degré d'oxydation de l'azote	Sources principales
Ammoniac, Ammonium	NH ₃ , NH ₄ ⁺	-3	Agriculture
Protoxyde d'azote	N ₂ O	+1	Sols
Monoxyde d'azote	NO	+2	Combustion
Dioxyde d'azote	NO ₂	+4	Combustion
Pent oxyde d'azote	N ₂ O ₅	+5	Chimie atmosphérique
Acide nitrique, nitrates	HNO ₃ , NO ₃ ⁻	+5	Chimie atmosphérique
Acide nitreux	HONO	+3	Chimie atmosphérique
Peroxyacétyl nitrate (PAN)	CH ₃ CO(O ₂)NO ₂	+5	Chimie atmosphérique
Nitrates organiques	RONO ₂	+5	Chimie atmosphérique

Tableau I.1. Principaux oxydes d'azote et autres composés azotés présents dans l'air.

I. 2. Effets sur la santé

Les risques sur la santé proviennent essentiellement du dioxyde d'azote NO₂ qui présente une toxicité quatre fois plus importante que celle du monoxyde d'azote NO. Environ 80% à 90% du NO₂ inhalé peut être absorbé et atteindre les alvéoles pulmonaires et ainsi agresser les muqueuses et provoquer des troubles respiratoires dès que sa concentration atteint 200 µg/m³. Le dioxyde d'azote NO₂ s'apparente à un radical libre capable d'agir sur la peroxydation des lipides, des protéines et du système de défense antioxydant. NO₂ peut, à concentrations élevées, induire une hyper réactivité bronchique. Actuellement, on considère qu'il n'y a pas de risques cancérogènes liés à l'exposition au NO₂.

L'impact sanitaire du monoxyde d'azote NO est quant à lui directement lié au fait qu'il va limiter la fixation de l'oxygène par l'hémoglobine. C'est un gaz globalement peu irritant mais nocif à très fortes doses.

Outre leurs effets directs sur la santé humaine, les oxydes d'azote sont les précurseurs de polluants photochimiques, tels que l'ozone troposphérique qui peuvent induire des problèmes respiratoires en cas de pics de pollution.

I. 3. Effets sur l'environnement

Les composés azotés peuvent évoluer chimiquement dans l'air pour former des acides, ou leurs sels, que l'on retrouve notamment dans les nuages et les précipitations. Les pluies acides sont des précipitations qui présentent une acidité particulièrement élevée. L'acidité de ces pluies est principalement due au dioxyde de soufre SO_2 et aux oxydes d'azote NO_x qui se transforment, dans l'atmosphère, en acide sulfurique H_2SO_4 et en acide nitrique HNO_3 . Ces pluies acides provoquent l'acidification des lacs et le dépérissement des forêts. L'ammoniac NH_3 contribue également à l'acidification de ces précipitations. L'acidification favorise la mise en solution de métaux toxiques pour la faune aquatique et la santé de l'homme (cas de l'aluminium) et elle peut entraîner l'appauvrissement des sols en éléments nécessaires à la nutrition des végétaux (Ca, Mg, K, etc...). De plus, les composés azotés peuvent conduire à des phénomènes d'eutrophisation liés à un excès d'azote dans les sols ou les ressources aquatiques (prolifération de certaines algues).

Les effets de la pollution atmosphérique se ressentent sur les écosystèmes mais aussi sur les bâtiments (corrosion, noircissement, encroûtement et altérations diverses).

I. 4. Impact sur le changement climatique

Les oxydes d'azote participent à l'accroissement de l'effet de serre de manière directe et indirecte. Phénomène naturel, l'effet de serre maintient une température moyenne de 15°C qui permet la vie sur terre. Mais la pollution engendrée par les activités humaines augmente les concentrations de gaz à effet de serre. Au cours du XX^{ème} siècle, un réchauffement général de la planète de 0,5°C a été observé. Si ce phénomène persiste, ce réchauffement pourrait entraîner la fonte des glaciers et une élévation du niveau moyen des mers. La contribution directe de l'effet de serre provient de N_2O , gaz qui a la propriété d'absorber le rayonnement infrarouge. Les concentrations de N_2O augmentent en moyenne de 0,25% par an ce qui a contribué pour environ 6% au forçage radiatif pour la période 1980/1990.

Les oxydes d'azote ont des effets directs sur l'équilibre atmosphérique surtout dans deux régions la troposphère (10 à 15 km) où la température peut atteindre 240 K et la stratosphère (15 à 50 km) où la température peut atteindre 270 K. En effet, NO participe à la formation d'ozone O_3 dans la troposphère (smog photochimique) et à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique. En bref, NO crée de l'ozone là où il n'en faut pas et détruit l'ozone là où il est nécessaire.

L'ozone est l'un des principaux facteurs de dégradation de la qualité de l'air dans les pays industrialisés. Dans la troposphère, le dioxyde d'azote NO_2 est la molécule la plus facilement photolysable. Cette photodissociation est à l'origine de la formation d'ozone dans la troposphère. Le dioxyde d'azote se dissocie produisant du monoxyde d'azote NO et de l'oxygène atomique O dans son état électronique fondamental. L'oxygène atomique réagit avec l'oxygène moléculaire O_2 pour donner de l'ozone, qui peut ensuite ré-oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote. On obtient ainsi un ensemble de réactions constituant un équilibre dynamique entre NO_2 , NO et O_3 , appelé Cycle de Chapman (Figure I.1).

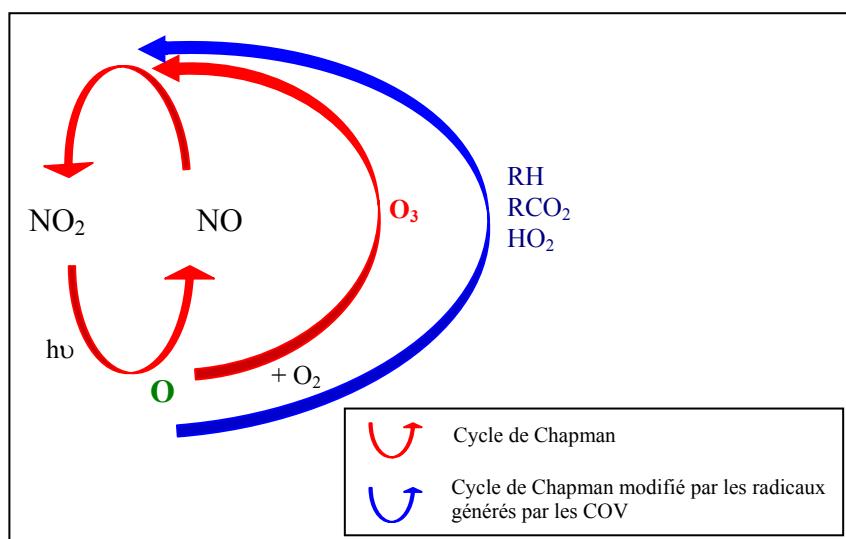


Figure I.1. Mécanismes simplifiés de production de l'ozone.

De plus, on constate sur la Figure I.1, qu'il existe une chaîne complexe de réactions photochimiques et radicalaires qui permet la formation de NO_2 à partir de NO. Cette réaction est possible si des réactifs radicalaires, oxydants puissants provenant de la dégradation des Composés Organiques Volatils (COV) sont présents. Le cycle de Chapman se trouve donc perturbé. Ces réactions photochimiques sont relativement lentes, de quelques heures à quelques jours, tandis que les réactions radicalaires sont rapides.

I. 5. Principales sources de monoxyde et de dioxyde d'azote

Le **Tableau I.2** regroupe les émissions de NOx depuis 1960 jusqu'à 2002 (source **CITEPA, 2004**).

Période d'observation :	depuis 1960
Emissions en 2002 :	1 352 kt
Maximum observé :	2 024 kt en 1980
Minimum observé :	848 kt en 1960

Tableau I.2. Les émissions de NOx.

Le niveau d'émission des NOx atteint en 2002 est de 1352 kt. Le transport routier reste le premier émetteur, bien que sa contribution soit en baisse d'environ 40% depuis 1993. En 2002, le transport routier représentait environ 48% des émissions totales de la France métropolitaine. Les sources mobiles représentent les 2/3 des émissions si l'on ajoute au transport les engins mobiles de tout type (engins industriels, agricoles, forestiers, de loisir,...). La baisse observée depuis 1993 dans le secteur des transports routiers (véhicules à essence) est principalement liée à l'équipement des véhicules en pots catalytiques. Les pots catalytiques limitent la production de NOx des véhicules équipés. Le pot catalytique est installé au niveau du pot d'échappement des voitures ; il permet d'oxyder les hydrocarbures imbrûlés et de transformer le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. La combustion du carburant est alors complète. Néanmoins, l'effet du pot catalytique reste encore peu perceptible compte tenu de l'âge moyen des véhicules et de l'augmentation forte du trafic automobile.

Des réductions sont également observables dans le secteur de la transformation d'énergie depuis 1980 par suite du développement du programme électronucléaire en France. Des réductions complémentaires devraient également être observées dans les années à venir grâce à la transposition de la directive (1999/30/CE) sur les grandes installations de combustion. Cette directive du 22 avril 1999 fixe les valeurs limites pour le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant.

L'objectif de la France, prévu pour 2010 par la directive 2001/81/CE (NEC) « Plafonds nationaux d'émissions » est un plafond de 810 kt, ce qui impose globalement une réduction de 44% des émissions par rapport au niveau actuel (source **CITEPA, 2004**).

Le monoxyde d'azote NO n'est soumis à aucune réglementation car il est considéré comme beaucoup moins toxique que son produit d'oxydation, le dioxyde d'azote NO₂, qui lui est réglementé.

I. 6. Conclusion

Les enquêtes d'opinion montrent qu'en 2003 l'environnement se situe en deuxième place des préoccupations des français derrière l'emploi et devant la sécurité. Cette sensibilité nouvelle au regard de l'environnement a sans doute été renforcée par plusieurs « crises » et catastrophes survenues au cours de l'année 2003 : le naufrage du Prestige, après celui de l'Erika, les pollutions accidentelles industrielles et les risques induits par la pollution de sols, la canicule de l'été,... (source **ADEME, 2003**).

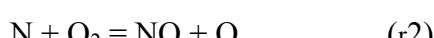
La combustion des combustibles fossiles et de la biomasse dans les foyers fixes d'une part, et des combustibles gazeux et liquides dans les moteurs thermiques d'autre part, génère des émissions d'oxydes d'azote. Des technologies primaires et secondaires sont mis en œuvre pour réduire ces émissions. A l'heure de la mise en application de nouvelles réglementations (arrêtés ministériels du 20 juin 2002 et du 30 juillet 2003 (source **CITEPA, 2005**) et des futurs enjeux liés à la révision de la directive communautaire sur les plafonds d'émissions nationaux (2001/81/CE) et du Protocole de Göteborg « multi-polluants multi-effets » (1999), le recours à de telles technologies s'avère de plus en plus indispensable (**Annexe I**).

II. MECANISMES DE FORMATION DES OXYDES D'AZOTE

Le monoxyde d'azote NO est le composé azoté toxique et polluant qui est produit en quantité prépondérante au cours des processus de combustion. On distingue trois catégories de mécanismes de formation de NO. Une distinction est faite selon l'origine du diazote. Ainsi, deux mécanismes mettent en jeu les atomes d'azote N provenant de l'azote de l'air : le mécanisme du NO-thermique et le mécanisme du NO-précoce. Le troisième mécanisme s'appuie sur l'azote pouvant être lié à la chaîne carbonée du combustible : le mécanisme du NO-combustible.

II. 1. Mécanisme de Zeldovich, dit du « NO-thermique »

Le premier schéma réactionnel proposé pour rendre compte de la formation du monoxyde d'azote à partir de l'azote moléculaire de l'air à haute température a été proposé par **Zeldovich (1946)**. Ainsi, parle-t-on communément de mécanisme de formation du « NO-thermique » ou « thermal-NO ». Le mécanisme considéré est le suivant :



L'importance de ce mécanisme sur la formation globale de NO est directement liée à la réaction (r1) $N_2 + O = NO + N$ qui initie le processus. La constante de vitesse de cette réaction d'initiation est relativement bien connue et elle est caractérisée par une énergie d'activation élevée (≈ 76 kcal/mol). Le mécanisme du NO-thermique est donc fortement influencé par la température du milieu. Cette sensibilité vis à vis de la température nécessite la connaissance des paramètres cinétiques des réactions 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 la valeur à l'équilibre ; on parle alors de 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 et Blint, 1991 ; Narayan et Rajan, 1998).

II. 2. Mécanisme de Fenimore, dit du « NO-précoce »

Etabli par Fenimore (1971), le mécanisme du « NO-précoce » (ou « prompt-NO ») traduit la formation rapide de NO dans des milieux réactionnels riches en combustible. Ce mécanisme est initié par la réaction des radicaux hydrocarbonés de type CH_i ($i = 0, 1, 2$) sur le diazote N_2 de l'air. Ces réactions sont prépondérantes dans le front de flamme pendant la courte durée de vie des espèces CH_i . Le mécanisme du « NO-précoce » est dominé par la réaction d'initiation principale : $CH + N_2 = HCN + N$ (r4a)

L'atome d'azote ainsi formé réagit alors suivant les réactions décrites dans le mécanisme du NO-thermique. L'acide cyanhydrique HCN est rapidement oxydé pour former NO ou N_2 selon le processus représenté sur la **Figure I.2**.

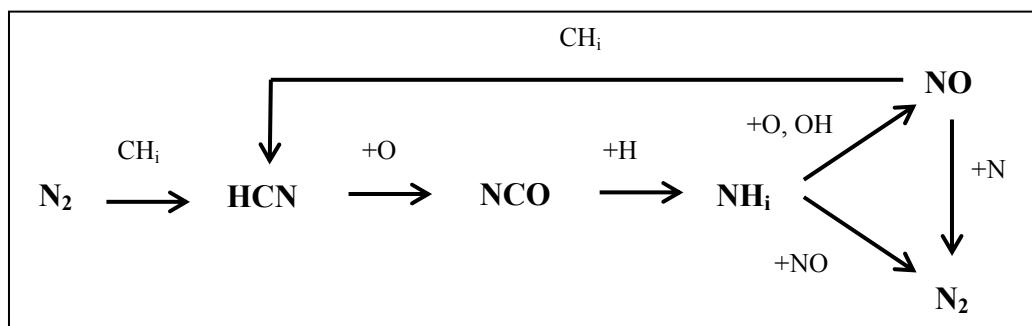


Figure I.2. Mécanisme proposé par Fenimore (1971) pour expliquer la formation du NO-précoce.

Les radicaux CH₂ et C peuvent également contribuer de façon plus ou moins importante à ce mécanisme selon les réactions d'initiation suivantes :



Les niveaux typiques de NO-précoce formé sont de l'ordre de quelques ppm à plusieurs centaines de ppm suivant les conditions expérimentales. Dans une flamme riche en combustible et présentant une température inférieure à 2000 K, ce mécanisme est la principale source d'oxydes d'azote. Le mécanisme du NO précoce est très sensible à la richesse du mélange réactif, ainsi qu'à la nature de l'hydrocarbure.

Récemment, il a été prouvé que la réaction CH + N₂ = HCN + N (r4a) couramment admise comme étant l'étape d'initiation de ce processus pouvait être structurellement interdite (**Moskaleva et Lin, 2000**). De ce fait, le processus le plus probable prévoit plutôt la formation de NCN selon la réaction : CH + N₂ = NCN + H (r4b) (**El Bakali et al., 2006**) comme cela avait déjà été suggéré expérimentalement par **Smith (2003)** qui a mesuré le NCN par Fluorescence Induite par Laser (FIL) à basse pression dans des flammes méthane / air et méthane / NO.

II. 3. Mécanisme de l'azote du combustible, dit du « NO-combustible » (ou fuel-NO)

La combustion des fuels fossiles, des charbons ou des combustibles utilisés pour les propulseurs dans l'aéronautique par exemple, génère des oxydes d'azote à cause de la présence de composés azotés dans le combustible.

Proposé par **Fenimore et Jones (1961)**, ce mécanisme concerne la formation de NO à partir de l'azote constitutif du combustible (groupement amine ou pyridinique). Les liaisons carbone - azote ont une énergie de liaison bien plus faible que celle de la triple liaison N≡N de N₂. Cette voie de formation de NO sera donc plus facile et plus rapide à « basse température » que celle du mécanisme du NO-thermique.

Des réactions rapides conduisent à la formation de l'acide cyanhydrique, HCN, qui réagit avec l'oxygène atomique :



Le radical CN produit NCO via :



En milieu oxydant, NCO conduit à NO et au monoxyde de carbone CO via :



La quantité de NO formé ne dépend pas de la structure de l'espèce chimique contenant l'azote puisqu'il se forme rapidement HCN, NH₃ et leurs fragments dans la flamme. L'oxydation de ces composés conduit à la formation de NO.

La formation du monoxyde d'azote par ce processus est, d'une manière générale, plus sensible aux conditions d'environnement de la combustion qu'au type même du combustible utilisé (**Miller et Bowman, 1989**).

L'étude de ce mécanisme est globalement très complexe. Une approche simplifiée consiste à étudier les mécanismes d'oxydation de NH₃, considéré alors comme combustible contenant l'azote lié. En effet, dans les conditions de flamme le mécanisme du NO-combustible conduit à la formation rapide de HCN et de NH₃, espèces qui sont ensuite oxydées pour former NO (**Puechberty, 1980**). Le schéma général d'oxydation de l'ammoniac est représenté sur la **Figure I.3**.

L'oxydation de HCN se fait selon le même processus que dans le cas du mécanisme du NO-précoce. Ainsi, la transformation de l'azote du combustible en NO est liée aux trois mécanismes du NO-thermique, du NO-précoce et du NO-combustible, dont l'importance relative dépend des conditions expérimentales.

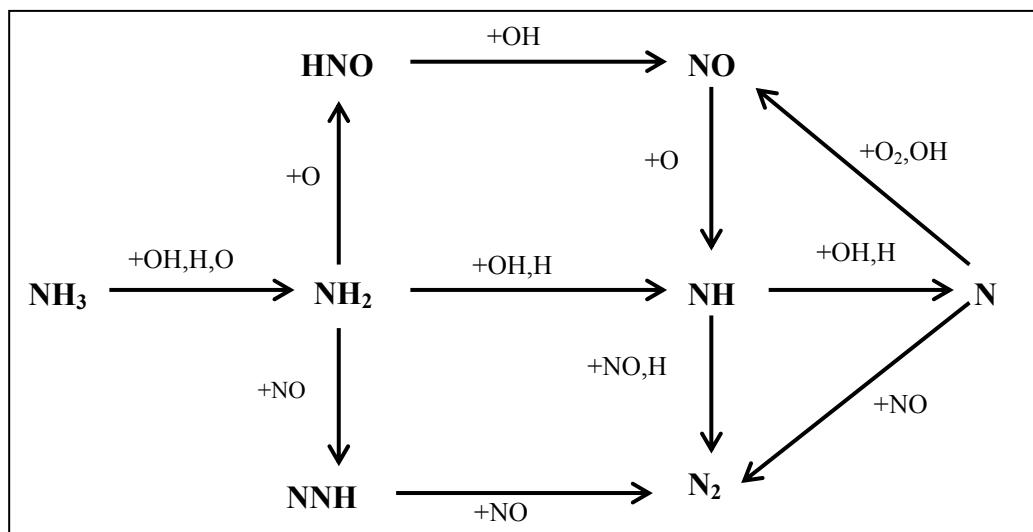
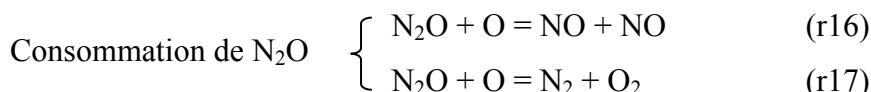
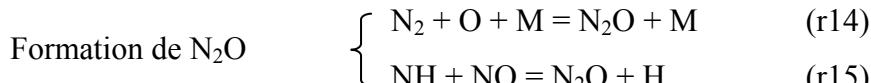


Figure I.3. Schéma cinétique d'oxydation de l'ammoniac proposé par **Miller et Bowman (1989)**.

II. 4. Mécanisme dit du « N₂O intermédiaire »

Dans le cas de la combustion d'hydrocarbures ne contenant pas de composés azotés, les trois mécanismes principaux de formation des oxydes d'azote sont les mécanismes du

NO-thermique, du NO-précoce et le mécanisme dit du « N₂O intermédiaire ». Ce dernier, dont la contribution reste souvent limitée (**Drake et Clint, 1991**), a été pour la première fois postulé par **Wolfrum (1972)** et par **Malte et Pratt (1974)**. Le mécanisme du « N₂O intermédiaire » comprend les chemins réactionnels suivants :



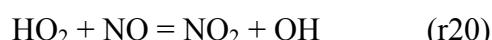
La réaction d'initiation de ce processus, N₂ + O + M = N₂O + M (r14), est une réaction trimoléculaire très sensible à la pression. De plus, l'importance prise par ce mécanisme dans la formation globale de NO est directement liée à la quantité d'oxygène atomique présent dans le milieu, et elle est donc sensible à un suréquilibre de O. De ce fait, le mécanisme du N₂O intermédiaire peut contribuer à la formation de NO dans la flamme au même titre que les mécanismes du NO-précoce et du NO-thermique.

Le protoxyde d'azote N₂O a une durée de vie très courte puisqu'il se décompose thermiquement ou réagit rapidement avec H pour former l'azote moléculaire suivant les réactions :



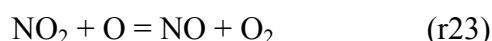
II. 5. Mécanisme de formation de NO₂

Le dioxyde d'azote NO₂ joue, au même titre que NO, un rôle important dans les processus de combustion, même s'il est produit en quantités moins significatives. Au niveau réactionnel, il est formé par le biais de la réaction :



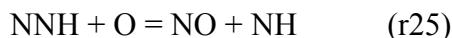
Le radical hydroperoxyde HO₂ est un composé intermédiaire que l'on trouve essentiellement dans la zone du gradient de température (front de flamme). HO₂ réagit avec le monoxyde d'azote qui a diffusé vers les gaz frais pour finalement former NO₂.

La conversion de NO₂ en NO est rapide ; elle est facilitée par la présence en grande quantité des espèces atomiques O et H. Le chemin réactionnel est le suivant (**Nishioka et al., 1994**) :



II. 6. Mécanisme de formation de NO via NNH

Plus récemment, les travaux expérimentaux de **Hayhurst et Hutchinson (1998)** s'appuyant sur les calculs de **Bozzelli et Dean (1995)** ont permis de postuler une nouvelle voie de formation de NO dans la zone des gaz brûlés de flammes riches (avec une température maximale inférieure à 2100 K). Il s'agit de l'addition d'un atome d'hydrogène sur l'azote moléculaire suivie d'une attaque de l'oxygène atomique sur l'espèce NNH formée initialement et conduisant à la formation de NO :



III. MECANISMES DE CONSOMMATION DES OXYDES D'AZOTE

Dans cette troisième partie, nous présentons les mécanismes de réduction des NOx. Rappelons qu'en terme de polluants atmosphériques, le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂ sont regroupés sous l'appellation NOx dans laquelle NO prédomine largement. Afin de limiter les émissions de NOx et de respecter la législation, plusieurs stratégies peuvent être mises en œuvre par les industriels.

III. 1. Stratégies de réduction des émissions des NO_x

Dans un premier temps, la combustion peut être améliorée grâce à des méthodes dites primaires. Les techniques primaires consistent à éviter la formation des NOx à la source en agissant sur les paramètres essentiels de fonctionnement du procédé (**ADEME, 2003**). Dans le cas des NOx, on va s'intéresser aux paramètres de formation du NO-thermique en modifiant les paramètres liés à l'excès d'air et à la température. Ces techniques reviennent à optimiser la géométrie des brûleurs (Brûleurs BasNOx, LowNOx), à contrôler et optimiser les paramètres de combustion (Tuning), à imposer une re-circulation des fumées (FGR, EGR, flue/exhaust gas recirculation) ou encore à faire intervenir des étagements d'air (OFA, over fire air) ou de combustible.

Dans le cas des brûleurs Bas NOx, la température de la flamme est abaissée du fait de l'optimisation des paramètres du brûleur, notamment en terme de géométrie, limitant ainsi la production du NO-thermique. Les paramètres liés au type de four ont leur importance, comme le débit d'air, l'inclinaison de la veine d'air et des injecteurs, le nombre et la disposition des injecteurs,...

La combustion étagée par l'air ou l'oxygène permet également une réduction significative des NOx. En effet, la présence d'une seconde injection d'air, permet d'augmenter le « volume » de la flamme et donc de contribuer à une diminution de la température du milieu réactionnel. Le système de combustion étagée par le combustible consiste à injecter environ 10% du combustible en amont des injecteurs dans les gaines de brûleurs, ce qui entraîne une alternance entre une zone riche et une zone pauvre qui a pour effet de limiter la température de la flamme et d'améliorer la distribution de l'oxygène.

Grâce à ces mesures primaires qui consistent principalement à intervenir sur les paramètres de fonctionnement, une réduction des émissions de NOx est généralement comprise entre 20% et 60%, dans le cas où on combinerait plusieurs techniques primaires.

Dans un deuxième temps, si ces méthodes primaires ne donnent pas de résultats suffisants pour respecter les normes en vigueur, on a recours à des méthodes dites secondaires (source **ADEME, 2003**). Les techniques secondaires sont des traitements de fumées où les NOx sont éliminés le plus souvent par voie chimique, et cela de manière catalytique ou non. Dans le cas des oxydes d'azote, les méthodes les plus couramment utilisées sont :

- La Réduction Sélective Catalytique (SCR, Selective Catalytic Reduction), méthode basée sur un traitement associant le plus souvent de l'ammoniac avec un support catalytique à base d'oxydes métalliques,
- La Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR, Selective Non Catalytic Reduction) à base de promoteurs de NH_i,
- La Recombrûture par le Gaz Naturel (NGR, Natural Gas Reburning),
- Les Technologies de Recombrûture Avancée (AR, AGR, Advanced (Gas) Reburning).

Toutefois, il est important de noter que ces deux stratégies de réduction des NOx, par méthodes primaires ou secondaires, sont plus complémentaires que concurrentes.

III. 2. La Réduction Sélective Catalytique (SCR)

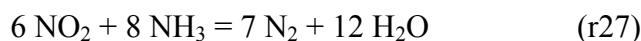
Ce principe de réduction des oxydes d'azote consiste à introduire un additif qui va initier une chaîne de réactions qui, sous certaines conditions, va conduire à réduire NO en azote moléculaire N₂. Quand le procédé fait intervenir un catalyseur adéquat, on parlera de techniques de « Réduction Sélective Catalytique » (SCR).

De l'ammoniac ou de l'urée mélangé à de l'air est ajouté aux fumées en quantité variable en fonction de la quantité de NOx à réduire. Les fumées chargées de NH₃ traversent

ensuite un catalyseur à plusieurs lits dans une plage de températures comprises entre 523 K et 653 K.

La technologie SCR est la plus couramment utilisée pour réduire les émissions de NOx comme par exemple dans l'industrie du ciment, les centrales thermiques, les usines d'incinération des ordures ménagères (UIOM) et l'industrie métallurgique. L'agent réducteur le plus souvent utilisé est l'ammoniac ; on parle alors de SCR-NH₃. De nombreuses études ont été menées sur ce type de procédé mais également en utilisant d'autres hydrocarbures et notamment le gaz naturel (SCR-HC) comme agent réducteur.

La réduction sélective catalytique des oxydes d'azote par l'ammoniac (SCR-NH₃) est efficace à une température comprise entre environ 575 K et 675 K et permet d'atteindre des rendements élevés de dénitrification (80% - 90%) avec un rapport NH₃/NOx compris entre 0,7 et 1, ce qui limite les risques de fuite d'ammoniac. Le catalyseur est le siège de réactions chimiques rapides et sélectives comme l'illustrent les équations chimiques (r26) et (r27) qui contrôlent le processus (**Rigby et al., 2001**) :



Le procédé de SCR doit pouvoir supporter les conditions limites de l'application, comme par exemple la température et la vitesse des gaz résiduels, la composition du combustible (y compris sa teneur en soufre et en « poison » pour le catalyseur), les concentrations initiales de NOx, les teneurs en eau et en oxygène, les impératifs de réduction des NOx et les pertes en ammoniac admissibles. Les pertes en ammoniac, c'est à dire le pourcentage d'ammoniac qui traverse le catalyseur sans réagir, sont généralement négligeables dans ce type de procédé. Cependant l'utilisation de l'ammoniac comme agent réducteur pose des problèmes de sécurité à cause de sa toxicité.

Le catalyseur généralement utilisé pour la SCR est à base d'oxyde de titane TiO₂ et d'oxyde de vanadium V₂O₅. Selon l'application considérée, deux formes différentes de catalyseur peuvent être utilisées. Le catalyseur sous forme de plaque est en général utilisé pour les applications en environnements très poussiéreux qui exigent des catalyseurs très résistants au colmatage et à l'abrasion (**Van Driel et al., 2001**). Les catalyseurs courants en nid d'abeille sont utilisés pour les applications en milieu faiblement poussiéreux où presque toutes les cendres ont été extraites des gaz résiduels. La durée de vie du catalyseur dépend en grande partie de la composition du combustible et varie avec la quantité de « poison » de catalyseur que contient le combustible. La durée de vie du catalyseur peut être optimisée grâce à une bonne maintenance (extraction des suies, contrôle de l'humidité,...).

La réduction catalytique sélective est utilisée avec succès dans de très nombreuses applications de réduction des NOx y compris les centrales au charbon et les turbines à gaz. La SCR est considérée comme la meilleure technique disponible de réduction des NOx et a fait ses preuves depuis près de vingt ans dans de nombreux pays. Ce procédé, très performant pour traiter les oxydes d'azote, permet en outre de détruire très efficacement les dioxines et les furannes, sans ajout de catalyseur ni réactif supplémentaire, puisque c'est l'oxygène présent dans le mélange fumées - ammoniac qui les oxyde et les transforme en CO₂ et H₂O. Parmi les inconvénients, on peut considérer le coût important du fait de l'utilisation des catalyseurs, ainsi que les différentes précautions d'utilisation.

III. 3. La Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR)

La Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR) des NOx est une des techniques de réduction des NOx qui présente le meilleur rapport coût / performance (selon l'IFP, qui a étudié le procédé dans le cadre d'une convention avec l'ADEME et en coopération avec Babcock Entreprise (**Energie Plus, 2001**)). En effet, elle est effectuée à haute température, ce qui évite d'avoir recours à un catalyseur. Elle consiste en un traitement de fumées par un réactif, qui par décomposition thermique, génère des radicaux NH_i capables de réduire les NOx en N₂. Les additifs, les plus répandus pour la SNCR sont l'ammoniac NH₃, l'urée (NH₂)₂CO et l'acide cyanurique (HOCN)₃. Dans le cas de l'ammoniac, le procédé porte le nom de Thermal DeNOx® (**Lyon, 1975**) ; il est décrit de façon très détaillée par **Miller et Bowman (1989)**. Le procédé Thermal DeNOx® est commercialisé par la société Exxon qui annonce des rendements de l'ordre de 75%. Le procédé NOxOUT® (**Arand et al., 1980**) de Nalco Fuel Tech utilise des solutions à base d'urée. Enfin le procédé RapeNOx® (**Perry, 1988**) fait appel à l'acide cyanurique.

Le procédé de réduction des NOx par la technique SNCR consiste à injecter un agent réducteur dans une étroite fenêtre de température ; dans le cas de l'ammoniac, le domaine de température nécessaire à un fonctionnement optimal est compris entre 1000 K et 1200 K (**Marty et Martin, 2001**). Ce domaine de température est critique, car si la température est trop élevée, le composé azoté va s'oxyder et produire d'avantage de NO (**Figure I.4**). Dans le cas contraire où la température est trop basse, les réactions de dégradation de NH₃ n'ont pas une vitesse suffisante et le procédé devient inefficace. Le deuxième paramètre important est le temps de séjour ; son augmentation dans les zones où la température est supérieure à 1000 K favorise la conversion de NH₃, qui peut réagir avec les oxydes d'azote, l'oxygène ou subir une

dissociation. De plus, des polluants secondaires tels que N_2O ou CO peuvent être émis. La production de protoxyde d'azote N_2O est directement liée à l'injection de NH_3 : $\text{NH}_3 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$ (r15). Ce mécanisme n'est toutefois pas très rapide et la production de N_2O n'excède généralement pas 5% du NO initial. Pour le monoxyde de carbone, c'est l'urée et l'acide cyanurique qui par leur composition sont susceptibles d'accroître ces émissions.

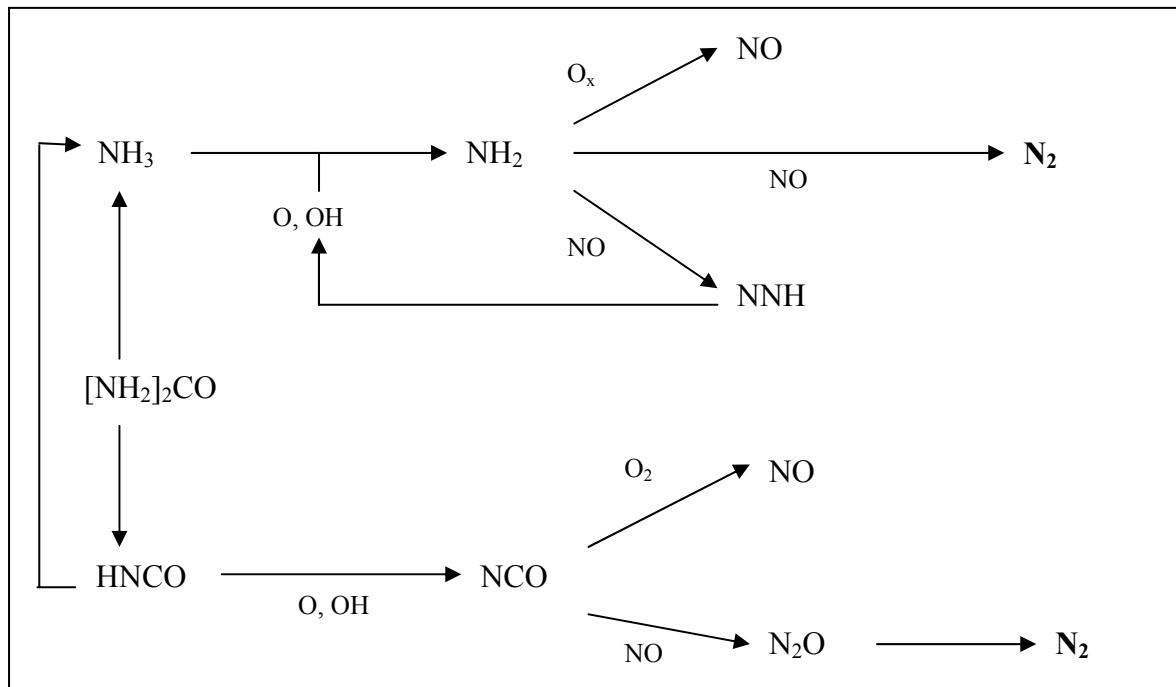


Figure I.4. Représentation simplifiée des étapes importantes du traitement des fumées par un additif azoté (ammoniac, acide isocyanique, urée), d'après Bowman (1992).

L'étape clé de la SNCR est la réaction entre NH_2 et NO . Selon l'agent réducteur injecté dans les fumées, le mécanisme de génération des NH_2 diffère légèrement :

- A partir de l'ammoniac : $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (r28)



- A partir d'acide cyanurique: $(\text{HOCN})_3 = \text{HNCO} + \text{HNCO} + \text{HNCO}$ (r30)

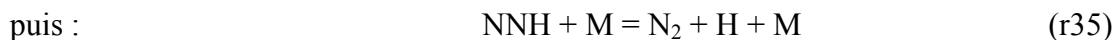
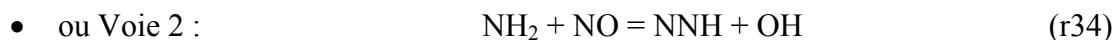
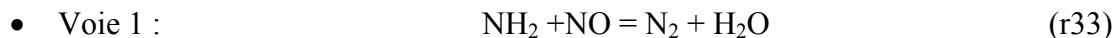


- A partir de l'urée : $(\text{NH}_2)_2\text{CO} = \text{NH}_3 + \text{HNCO}$ (r32)



Le schéma réactionnel impliqué lors de la SNCR avec utilisation d'ammoniac (Thermal DeNOx®) est représenté sur la **Figure I.5**.

La réaction entre NH_2 + NO est l'étape principale de consommation de NO ; elle peut emprunter deux voies :



La voie 1 termine la chaîne réactionnelle puisque la consommation du radical NH_2 s'accompagne de la formation de deux espèces stables qui ne vont plus entretenir le processus. En revanche, la voie 2 permet de propager la réaction en assurant la formation de radicaux OH et H qui entretiennent la décomposition du précurseur azoté.

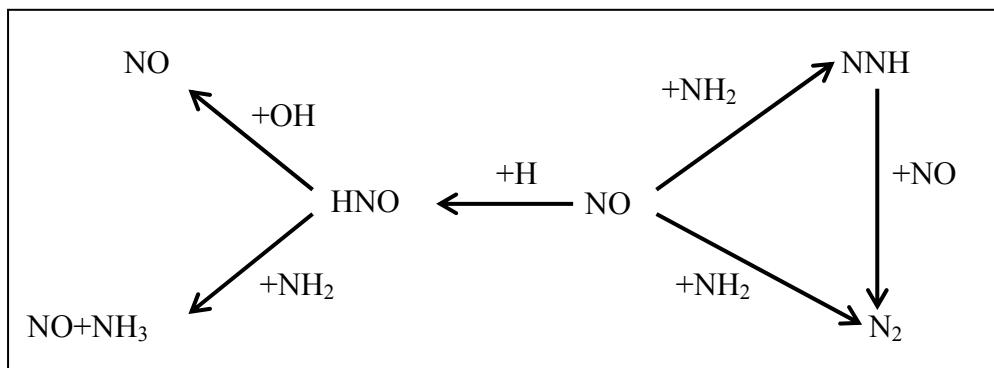


Figure I.5. Schéma réactionnel du mécanisme impliqué lors de la réduction de NO par SNCR avec l'ammoniac.

La performance du procédé est altérée par d'importantes réactions de terminaison (Figure I.5):



Comme la technique SNCR ne nécessite pas l'utilisation de catalyseur, elle est moins coûteuse que la technique SCR. Par contre, la SNCR utilise davantage d'ammoniac du fait de la stoechiométrie pour réduire les émissions de NOx et les niveaux de réduction obtenus sont généralement inférieurs à ceux de la technique SCR (Marty et Martin, 2001). La technologie conventionnelle SNCR de réduction des NOx fait état d'une efficacité de destruction pouvant atteindre 40% à 60%, avec un rapport $\text{NH}_3/\text{NO} = 2,5$; elle est actuellement considérée comme une technologie efficace de contrôle des émissions de NOx (Zamansky et al., 1998).

III. 4. La Recombrûture

La technique dite de recombrûture des NOx (ou reburning) est un peu particulière, car elle se situe aussi bien dans les techniques primaires parce qu'elle correspond à une forme d'étagement de la combustion, que dans les techniques secondaires parce qu'elle peut aussi être assimilée à un traitement des fumées issues de la zone de combustion principale.

Le principe de la recombrûture par le gaz naturel (NGR) est représenté schématiquement sur la **Figure I.6**. Dans ce type de procédé, on peut distinguer trois zones :

- une première zone, correspondant au foyer primaire, où 85% à 90% du combustible est brûlé avec un léger excès d'air ;
- une seconde zone, appelée zone de recombrûture, où du gaz naturel est injecté, de façon à créer un milieu réducteur et permettre la réduction de NO en N₂. Des espèces indésirables telles que HCN et NH₃ peuvent cependant également être produites dans cette zone ;
- et enfin, une troisième zone, dite de post-combustion, où de l'air est introduit pour oxyder les imbrûlés issus des deux premières zones et ainsi limiter les rejets polluants.

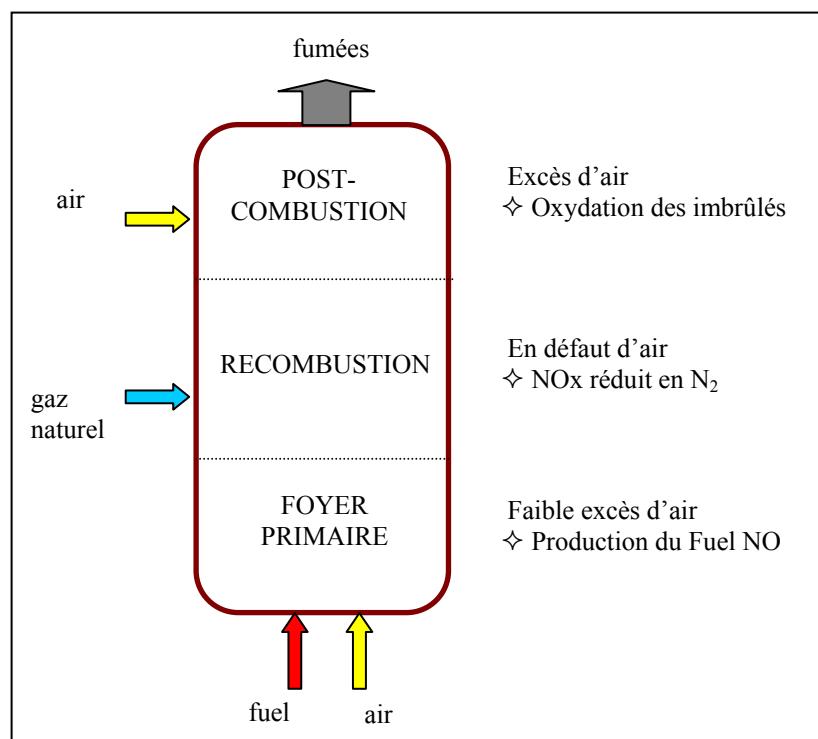


Figure I.6. Principe de la recombrûture par le gaz naturel.

Le procédé de recombrûture fait réagir du combustible, le gaz naturel, avec le NO contenu dans les fumées à traiter. Cette réaction est réalisée en injectant, à haute température et en aval du foyer primaire, une quantité appropriée de gaz naturel (le réactif) qui crée une zone en défaut d'air (par exemple, taux d'aération compris entre 0,9 et 1), appelée zone de

recombustion. Le gaz naturel, sous l'effet de la température et de l'atmosphère réductrice de la zone de recombustion, se décompose en radicaux CH_i . Ces derniers transforment, par un mécanisme thermochimique complexe, les molécules de NO en azote moléculaire N_2 d'une part et en composés azotés intermédiaires d'autre part. La zone de recombustion produit également des imbrûlés tels que CO. Les composés azotés intermédiaires ainsi que les imbrûlés sont éliminés par injection d'air de post combustion (zone de post combustion). Cette étape permet de rétablir une composition des fumées, en sortie de foyer, compatible avec les dispositifs situés en aval (échangeurs, régénérateurs, filtres,...) et conforme aux réglementations en vigueur sur les rejets.

Le rendement de la réaction dépend essentiellement de la température, du temps de séjour en zone de recombustion, du taux d'aération dans les zones primaire et de recombustion, ainsi que du taux de mélange entre les fumées et le réactif injecté. Le domaine de température nécessaire à un fonctionnement optimal est compris entre 1100 K et 1300 K. Suivant l'application et les conditions opératoires, l'efficacité du procédé peut atteindre 70%.

La plupart des combustibles peuvent être utilisés comme combustible de recombustion. Globalement l'utilisation du gaz naturel offre le meilleur compromis entre l'efficacité et la facilité de mise en œuvre. Le gaz naturel est plus facile à mettre en œuvre et plus aisément à mélanger avec les fumées et il ne produit pas de pollution secondaire.

La recombustion des NOx constitue un procédé de traitement très intéressant car elle permet d'atteindre un rendement de dénitrification proche de 70% pour un investissement initial réduit. D'autre part, c'est une approche qui peut être optimisée en la couplant avec d'autres stratégies, primaires comme secondaires. Elle se caractérise également par une grande souplesse d'utilisation aussi bien dans le choix du combustible de recombustion, que dans le type de procédés industriels pour lesquels elle peut être mise en œuvre. Ses principales limites sont directement liées à une possible consommation excessive de combustible dûe notamment à une teneur en oxygène importante dans les fumées. Des risques de formation d'imbrûlés et d'encrassement sont possibles dans le cas d'utilisation de fiouls lourds comme agent de recombustion.

Le principe de la réduction du NO lors des interactions NO/ CH_i mises en jeu dans le procédé de recombustion est schématisé sur la **Figure I.7**.

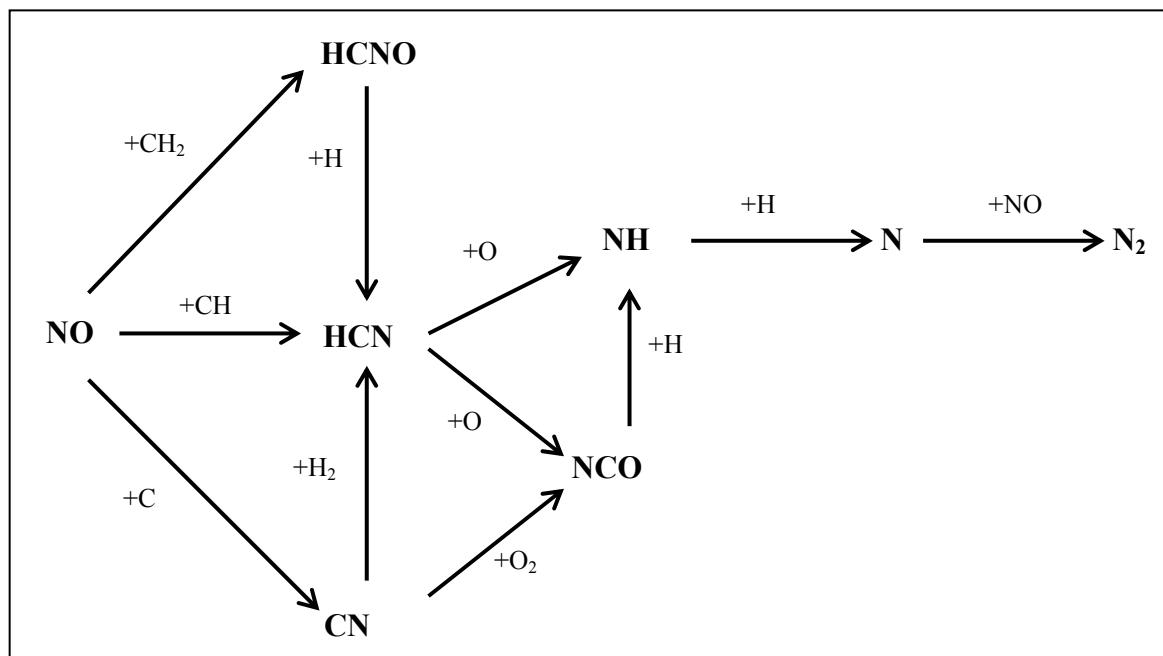
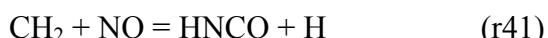


Figure I.7. Schéma réactionnel impliqué dans le procédé de recombustion des NOx.

Les premières étapes d'initiation du mécanisme sont prépondérantes :



Les principaux secteurs concernés par la recombustion au gaz naturel sont les chaudières industrielles, les centrales thermiques, les cimenteries, les fours verriers et les usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM).

III. 5. La Recombustion Avancée (AR, AGR)

Les technologies de recombustion avancée sont les évolutions techniques les plus récentes en matière de dénitrification des fumées. L'originalité du procédé de recombustion avancée consiste à combiner un mode de recombustion classique à une étape de réduction sélective non catalytique. La complémentarité de ces deux approches permet d'atteindre des taux de réduction extrêmement intéressants généralement compris entre 70% et 90%. Le principe de fonctionnement de ce mode de traitement revient à scinder le process en quatre zones distinctes (Figure I.8).

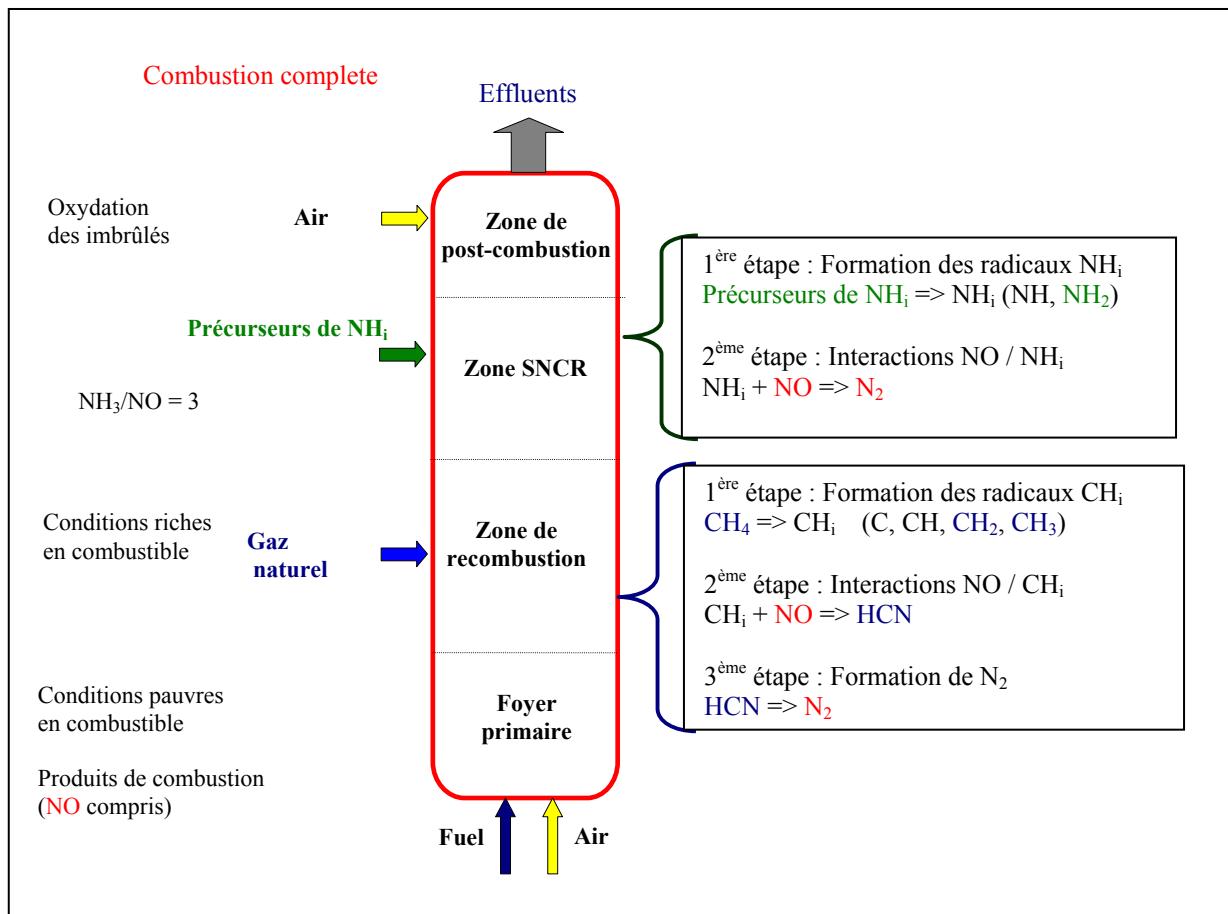


Figure I.8. Représentation schématique des procédés de recombustion avancée des NOx.

La première zone (foyer primaire) est le foyer principal de combustion (80% du combustible) et elle se caractérise par un léger excès d'air. Dans la zone de recombustion, le fuel secondaire (souvent le gaz naturel) est injecté (20% du combustible total), ce qui permet, en établissant des conditions réductrices, de réduire une partie des NOx en N₂. Au-dessus de cette zone se trouve le tronçon SNCR dans lequel un composé azoté (urée, ammoniac) est injecté, et dont la décomposition permet de compléter la réduction des NOx. Afin de restaurer les conditions de stœchiométrie et d'oxyder les imbrûlés avant évacuation des fumées, de l'air secondaire est injecté dans une quatrième zone dite zone de post-combustion.

Plusieurs études ont été réalisées ces dix dernières années sur des brûleurs à l'échelle semi - industrielle. **Zamansky et al. (1996)** ont étudié la complémentarité des techniques de recombustion (reburning) et de la SNCR sur l'efficacité de la réduction de NO dans un brûleur de 300 kW fonctionnant au gaz naturel. Une quantité de NH₃ est ajoutée au combustible primaire de façon à retrouver une concentration de NO dans les fumées de l'ordre de 530 ppm. Le foyer primaire est caractérisé par un excès d'air de 10%. Le gaz naturel utilisé lors de la phase de reburning (10% à 20% de la puissance totale) est injecté

dans une zone où la température est proche de 1700 K. Cette seule étape de réduction permet d'abattre la quantité de NO de 50% à 65%. Les promoteurs de NH₃ (urée ou ammoniac) sont ensuite injectés avec un délai de l'ordre de 0,5s après l'injection du combustible de reburning. Selon les conditions expérimentales (délai d'injection et quantité des composés azotés), un taux de réduction global de l'ordre de 90% peut être atteint. Il a également été montré que l'ajout de petites quantités de sodium permet d'aboutir à un taux de réduction plus important.

Ballester et al. (1997) ont réalisé une étude paramétrique de la réduction des NOx par reburning dans un brûleur de 0,3 MW alimenté en gaz naturel (ou en huiles lourdes). L'objectif de l'étude était d'optimiser la géométrie d'un brûleur pilote, ainsi que la position et la forme des injecteurs de fuel de reburning. Un brûleur permettant d'atteindre des taux de réduction proches de 70% a été développé.

L'homogénéité du mélange réactionnel constitue un aspect primordial pour l'obtention d'un taux optimal de réduction des NOx. Cet aspect a notamment été étudié par **Lissianski et al. (2001)** sur trois types de brûleurs semi - industriels de puissances respectives 20 kW, 300 kW et 3 MW. Les températures des zones dans lesquelles le combustible de reburning (gaz naturel) est injecté sont comprises entre 1600 K et 1800 K. L'objectif de cette étude est de rendre compte et d'optimiser le fonctionnement d'un brûleur. La validité du processus d'optimisation du reburning à l'échelle semi - industrielle découle essentiellement de la prise en compte d'une chimie détaillée correcte et d'hypothèses suffisamment réalistes en ce qui concerne l'étape de mélange des réactifs lors de l'injection du combustible de reburning et de l'air de post-combustion.

Ljungdahl et Larfeldt (2001) se sont intéressés au procédé SNCR et plus particulièrement à la phase d'injection de NH₃ dans le cyclone d'un brûleur de 25 MW. Ainsi, l'agent réducteur a été injecté dans un domaine de température compris entre 1100 K et 1400 K et pour des temps de séjour compris entre 0,3 et 1,1s. Cette étude a montré clairement que selon la position de l'injecteur, le taux de réduction de NO pouvait être augmenté ou diminué de 30% et même atteindre une valeur optimale de 50% (pour une température de 1173 K et un temps de séjour de 1s). Le rôle important joué par le radical OH au cours du processus a également été démontré par les auteurs.

Tree et Clark (2000) se sont intéressés à l'évolution de la température et de la concentration de certaines espèces chimiques lors de la mise en place d'un procédé de recombustion avancée des NOx dans un réacteur de 0,2 MW. Ainsi les concentrations en CO, CO₂, O₂, NO, HCN et NH₃ ont pu être mesurées. L'impact de différents paramètres de fonctionnement sur le taux de réduction des NOx a été analysé, notamment la richesse (en

combustible) dans la zone de reburning (le gaz naturel étant le combustible de reburning) et le rapport NH₃/NO dans la zone de SNCR. Ainsi, une richesse en combustible proche de la stoechiométrie dans la zone de reburning, associée à un rapport NH₃ / NO de l'ordre de 2,5 permet d'atteindre un taux de réduction proche de 95%. La fenêtre de température optimale pour la mise en place d'un procédé de Recombustion Avancée est comprise entre 1270 K et 1350 K, et ceci pour une concentration maximale en oxygène de l'ordre de 3%. Cette étude expérimentale purement paramétrique a permis d'optimiser les paramètres de fonctionnement d'un brûleur pilote.

Enfin, un dernier type de réacteur a été utilisé, au DLR de Stuttgart, pour étudier le procédé de reburning par le méthane (**Schelb, 2000 – Figure I.9**) et l'oxydation à haute température du benzène (**Shöbel et al., 2000, Shöbel et al., 2001 – Figure I.10**).

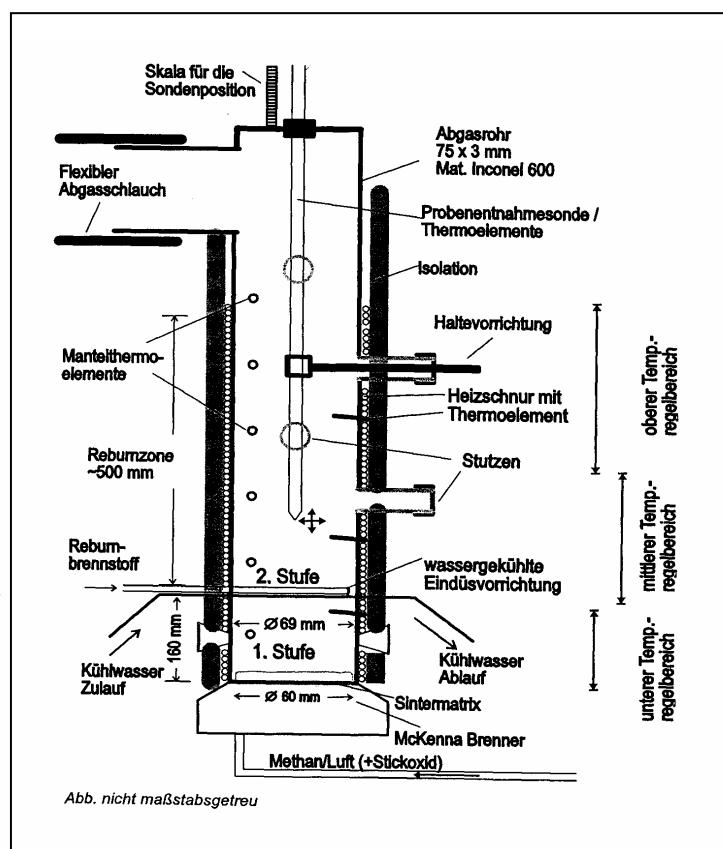


Figure I.9. Réacteur développé par Schelb (2000) pour l'étude des interactions NO/CH₄.

Le réacteur semi – pilote (**Figures I.9 et I.10**) est constitué de deux zones distinctes : tout d'abord un brûleur à flamme plate de type Mac Kenna permettant de stabiliser une flamme support, et ensuite une zone régulée en température au dessus du brûleur et constituant un réacteur dans lequel il est possible d'étudier les processus de recombustion des

NOx grâce à l'utilisation d'injecteurs (combustible de recombustion, SNCR), et d'une sonde de prélèvement pour l'analyse des gaz.

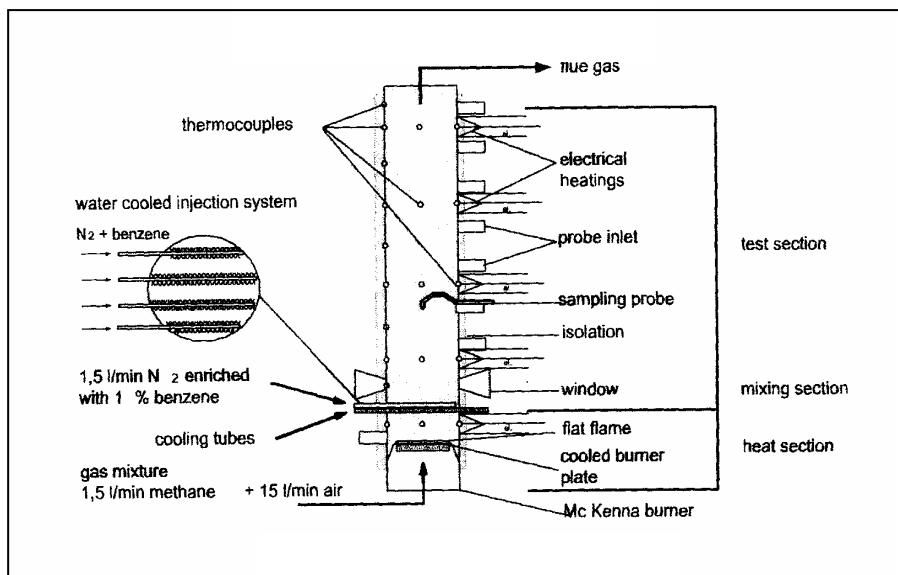


Figure I.10. Réacteur développé par **Shöbel et al. (2001)** pour l'étude de la dégradation du benzène à haute température.

Suite à l'étude de faisabilité qui a été réalisée en 2004 selon les spécificités que nous recherchions pour l'étude paramétrique de la recombustion avancée de NO, il s'avérait que le dispositif expérimental développé par **Schelb (2000)** et **Schöbel et al. (2001)** était bien adapté à notre étude. Sa faisabilité ayant déjà été démontrée dans le cas d'études sur le reburning et la dégradation thermique du benzène, nous en avons fait l'acquisition. Notre étude fondamentale des mécanismes de formation et de consommation des NOx (chapitre III) est complétée par une application du procédé de recombustion dans le chapitre IV du mémoire.

Les techniques de recombustion avancée des oxydes d'azote constituent un moyen performant de réduction des NOx (70% - 90%) tout en restant économiquement accessibles. Le rendement de ce type de procédé est fortement lié aux paramètres de fonctionnement du brûleur. Ainsi, la température et la richesse des zones de recombustion et de SNCR jouent un rôle très important dans ce mode de réduction. D'autres facteurs tels que la concentration initiale en NOx, la nature de l'hydrocarbure utilisé ou encore la position et l'espacement des injecteurs de combustible secondaire et du composé azoté auront également un impact sur le taux de réduction global.

III. 6. Conclusion

La compréhension des différents mécanismes mis en jeu dans la formation des oxydes d'azote est nécessaire pour élaborer une stratégie de contrôle des NOx. Ces différentes méthodes industrielles de réduction des NOx ont leurs avantages et leurs inconvénients. Souvent la configuration de l'installation fait que telle ou telle technique peut être appliquée. Même si ces procédés de réduction fonctionnent relativement bien, les phénomènes mis en jeu ne sont pas encore parfaitement compris, notamment l'influence de certains paramètres ainsi que les mécanismes cinétiques. La recherche dans le domaine des techniques de recombustion de NOx reste encore le sujet de nombreuses études.

IV. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE CONCERNANT L'ENSEMENCEMENT DE FLAMMES D'HYDROCARBURES SIMPLES PAR LE MONOXYDE D'AZOTE, L'AMMONIAC OU D'AUTRE COMPOSÉS AZOTES

Différentes stratégies sont actuellement mises en place par les industriels pour réduire les émissions d'oxydes d'azote. La mise en œuvre de ces technologies nécessite une connaissance précise des processus réactionnels qui régissent la réduction de NO en N₂.

Dans une première partie, nous présentons les principaux travaux qui ont porté sur l'étude du comportement du monoxyde d'azote dans des flammes de méthane. La chimie du protoxyde d'azote et du dioxyde d'azote dans le même type de flamme est décrite dans la seconde partie. Enfin, dans les troisième et quatrième parties, nous décrivons l'influence de composés azotés tels que NH₃ et HCN sur la structure de flammes d'hydrocarbures simples.

Remarque : lorsque cela n'est pas précisé, les flammes étudiées sont des flammes laminaires de pré-mélange.

IV. 1. Cas des flammes ensemencées avec le monoxyde d'azote

Les mécanismes de formation et de réduction du monoxyde d'azote ont été présentés dans les parties précédentes. Nous allons nous intéresser ici aux interactions de NO avec d'autres composés présents dans les flammes d'hydrocarbures simples.

IV. 1. 1. Cas des flammes de méthane

La combustion du méthane est relativement bien connue ; elle a été et est encore beaucoup étudiée. Par contre les interactions entre la chimie de NO et la cinétique de combustion de CH₄ ont fait l'objet d'un nombre d'études beaucoup plus restreint. La bonne compréhension de ces interactions, qui interviennent aussi bien au niveau des mécanismes de formation que de consommation de NO, nécessite donc d'approfondir ces travaux. Effectivement, selon les conditions expérimentales, le comportement du NO introduit dans une flamme support combustible / air pourra se traduire soit par une consommation du NO (généralement dans des conditions opératoires riches en combustible), soit par une augmentation du NO liée à des conditions favorisant les mécanismes de formation de NO (NO-thermique ou NO-précoce).

Récemment **Mercier (2000)** et **Mercier et al. (2001)** ont présenté l'étude expérimentale d'une flamme stœchiométrique CH₄/O₂ stabilisée à basse pression (15 hPa = 11,5 Torr) ensemencée avec 1,8% de NO. Des méthodes de diagnostic laser telles que la Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) et la Fluorescence Induite par Laser (FIL) ont été utilisées. Les travaux de **Juchmann et al. (1998)** sur le même type de flamme en utilisant le couplage de la FIL avec la diffusion Rayleigh ont été rediscutés. En effet, ces travaux avaient notamment soulevé la difficulté des mécanismes cinétiques existants à bien prédire le profil du radical CN, espèce importante dans le mécanisme de recombustion (reburning) du NO. Les deux équipes ont mesuré l'évolution de la concentration des radicaux OH, CH, CN et de NO. Le profil de NO présenté par **Juchmann et al. (1998)** est incomplet car aucune mesure n'a été réalisée dans les gaz frais. Cependant si on considère une fraction molaire de NO au brûleur égale à celle introduite initialement ($1,8 \times 10^{-3}$), on peut en déduire une consommation apparente de NO de l'ordre de 50%. Afin de faciliter la comparaison à la fois qualitative et quantitative des résultats, **Mercier et al. (2001)** ont adopté une présentation identique à celle de **Juchmann et al. (1998)**. On remarque sur la **Figure I.11** l'importance du changement de l'allure du profil du NO quand on passe du profil exprimé en fraction molaire au profil exprimé en concentration absolue (population totale exprimée en molécules/cm³). Cette différence d'allure est directement liée à l'influence de la température sur le profil de fraction molaire. Le profil de fraction molaire de NO (**Figure I.11**) met en évidence une consommation d'environ seulement 10% dans le front de flamme ; ce même profil représenté en concentration absolue (cm⁻³) conduit à une consommation de l'ordre de 75% dans le front de flamme. Cette tendance est d'ailleurs en accord avec d'autres mesures réalisées par FIL par

Williams et Fleming (1994) dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ stœchiométrique ensemencée avec 0,86% de NO et stabilisée à basse pression. Les auteurs mentionnent la difficulté d'effectuer des mesures de NO par spectroscopie d'absorption du fait de la diffusion de NO dans l'enceinte. Quant à l'aspect cinétique, le mécanisme développé par le **GRI3.0 (Smith et al., 1999)** semble être très performant pour rendre compte des résultats expérimentaux de **Mercier et al. (2001)**.

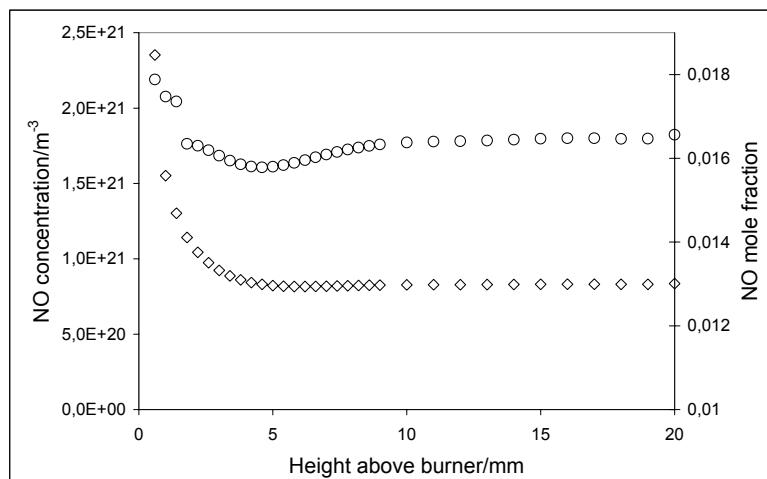


Figure I.11. Profil expérimental de NO mesuré par **Mercier et al. (2001)** et présenté en concentration absolue (\diamond) et en fraction molaire (\circ).

Gasnot (1995) et **Gasnot et al. (1999)** ont mesuré le profil de NO par FIL dans une flamme de méthane stœchiométrique, ensemencée avec NO (fraction molaire comprise entre $2,6 \times 10^{-3}$ et $1,23 \times 10^{-2}$). Les auteurs ont mis en évidence une consommation de NO de l'ordre de 15% dans le front de flamme, en accord avec les résultats de **Mercier et al. (2001)** et de **Williams et Fleming (1994)**.

Cependant, les résultats présentés par **Etzkorn et al. (1992)** dans le cas de flammes similaires sont en désaccord avec les travaux précédents. Le profil de fraction molaire expérimental de NO obtenu présente en effet une consommation de 85% à 90% dans le front de flamme. L'étude à basse pression (10 Torr) de la flamme stœchiométrique $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NO}$ (1,8% de NO) a été réalisée par FIL, REMPI (Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionization) et Absorption Laser. Ce désaccord est certainement lié à une erreur d'interprétation des mesures de NO dans cet article, erreur qui a été corrigée à posteriori (**Juchmann et al., 1998**).

L'équipe de **Puechberty** du CORIA – Rouen (**Garo et Puechberty, 1990 ; Garo et al., 1992**) a travaillé sur une flamme stœchiométrique de méthane, stabilisée à basse pression et ensemencée avec 6,6% de NO. L'étude expérimentale réalisée en couplant un prélèvement

par Faisceau Moléculaire à une analyse par Spectrométrie de Masse (FM/SM), a mis en évidence une consommation de NO de l'ordre de 60% dans le front de flamme.

Berg et al. (1998) ont étudié l'influence de la richesse sur l'évolution du profil de NO mesuré dans des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ensemencées en NO (de 0,1% à 3%) et stabilisées à basse pression (25-30 Torr). Dans le front de flamme, une consommation de NO de l'ordre de 10% a été mise en évidence dans une flamme pauvre ($\Phi = 0,8$) alors qu'elle atteint 40% dans une flamme riche ($\Phi = 1,27$).

Lecomte (1999) du LCSR – Orléans a étudié l'influence de la richesse d'une flamme de méthane sur l'évolution de NO. L'étude de flammes riches de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ensemencées avec 1360 ppm de NO et stabilisées à pression atmosphérique a été réalisée par spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) et par chromatographie en phase gazeuse (GC). Les profils de fraction molaire expérimentaux de NO montrent une consommation de 30% pour la flamme la moins riche ($\Phi = 1,31$) et de plus de 90% quand la richesse augmente ($\Phi = 1,84 - 1,97$). Dans ces flammes, pour lesquelles la température des gaz brûlés est voisine de 2000 K, le processus de consommation de NO est directement lié à la richesse de la flamme. De même, l'auteur a mis en évidence une augmentation de la concentration de HCN avec la richesse, ce qui traduit effectivement une réduction de NO plus importante en milieu riche à cause de la présence en grande quantité de radicaux de type CH_i . La formation de l'ammoniac NH_3 issu de la réduction de NO n'a été observée que dans les flammes les plus riches. A titre d'exemple, pour la flamme de richesse $\Phi = 1,97$; la fraction molaire de NH_3 est de l'ordre de 2×10^{-4} . De plus, l'auteur a comparé les profils expérimentaux des espèces clés avec les calculs effectués en utilisant différents modèles cinétiques : **Miller et Bowman modifié, (1990)** et le mécanisme **GRI3.0 (Smith et al., 1999)**. Dans l'ensemble, un bon accord est obtenu entre l'expérience et les modèles.

Ainsi, au moyen de différentes méthodes expérimentales, il a été montré que l'ensemencement de flammes de méthane par le monoxyde d'azote conduit à une consommation de NO dans le front de flamme. Cette consommation est plus ou moins marquée selon les conditions expérimentales et elle est principalement liée à la richesse en combustible du milieu réactionnel. Ainsi, une richesse élevée entraîne une consommation importante de NO. De plus, il ressort de ces différentes études qu'il n'y a pas d'influence significative de NO sur la cinétique de combustion du méthane CH_4 . Cependant, la présence de NO peut dans certaines conditions initier l'oxydation de CH_4 à plus basse température comme l'a montré **Lecomte (1999)** à partir d'études en Réacteur Parfaitement Agité (RPA) et

l'équipe de **Konnov et al. (2005a)** en étudiant les effets de NO et NO₂ sur l'oxydation partielle du méthane.

Récemment, **Rahinov et al. (2004)** ont mesuré, par la technique ICLAS (IntraCavity Laser Absorption Spectroscopy), le profil quantitatif de NH₂ dans une flamme stoechiométrique CH₄/O₂/N₂ ensemencée avec 0,34% de NO et stabilisée à basse pression (30 Torr). Les résultats expérimentaux ont été comparés avec le mécanisme **GRI3.0** (Smith et al., 1999), qui surestime d'un facteur deux les résultats expérimentaux. Par contre, les auteurs ne donnent pas d'information sur la mesure ni sur l'allure du profil de NO dans cette flamme.

IV. 1. 2. Cas des flammes d'hydrocarbures autres que le méthane

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'influence de NO sur l'oxydation des hydrocarbures autres que le méthane en conditions de flamme ainsi qu'à son évolution au sein du milieu réactionnel.

Williams et Pasternack (1997) ont étudié l'influence de NO sur la combustion de différents hydrocarbures tels que le méthane, l'éthane, l'éthylène et l'acétylène. Les auteurs ont ensemencé différentes flammes CH₄/O₂/N₂, C₂H₆/O₂/N₂, C₂H₄/O₂/N₂ et C₂H₂/O₂/N₂ avec 1% de NO. Ces flammes de prémélange sont stoechiométriques, stabilisées à 10 Torr et présentent un maximum de température en aval du front de flamme de l'ordre de 1800 K. L'analyse des espèces clés (OH, CH, NH, CN, NCO, NO) a été réalisée par FIL. Pour chacune des flammes étudiées, les profils de fraction molaire de NO mettent en évidence une consommation de l'ordre de 30% dans le front de flamme. La flamme d'acétylène s'avère être la plus sensible vis à vis du monoxyde d'azote ; dans les gaz brûlés de cette flamme, on trouve une concentration en NO inférieure de 30% à celle des autres flammes. Ceci s'explique par la présence des radicaux CH, CN et NCO en quantités trois fois plus importantes dans la flamme d'acétylène de sorte que la réactivité de NO dans cette flamme est la plus marquée. La **Figure I.12** présente les principales voies réactionnelles impliquant des espèces azotées et proposées par **Williams et Pasternack (1997)**. Les résultats expérimentaux ont été comparés avec ceux modélisés à partir de trois mécanismes cinétiques détaillés, ceux de **Lindstedt et al. (1995)**, du **GRI version 2.11 (Bowman et al., 1996)** et de **Miller et Bowman modifié, (1990)**. On constate que, excepté l'acétylène, les hydrocarbures étudiés ont tous un comportement chimique semblable vis à vis des composés azotés. D'après les trois mécanismes, NO réagit principalement avec HCCO dans la flamme d'acétylène ; en effet dans le cas d'un hydrocarbure de type C₂Hx, la séquence réactionnelle NO (+HCCO) → HCNO (+H) → HCN

prédomine. On constate que HCN est le précurseur de NCO qui par la suite conduit à la formation du radical NH.

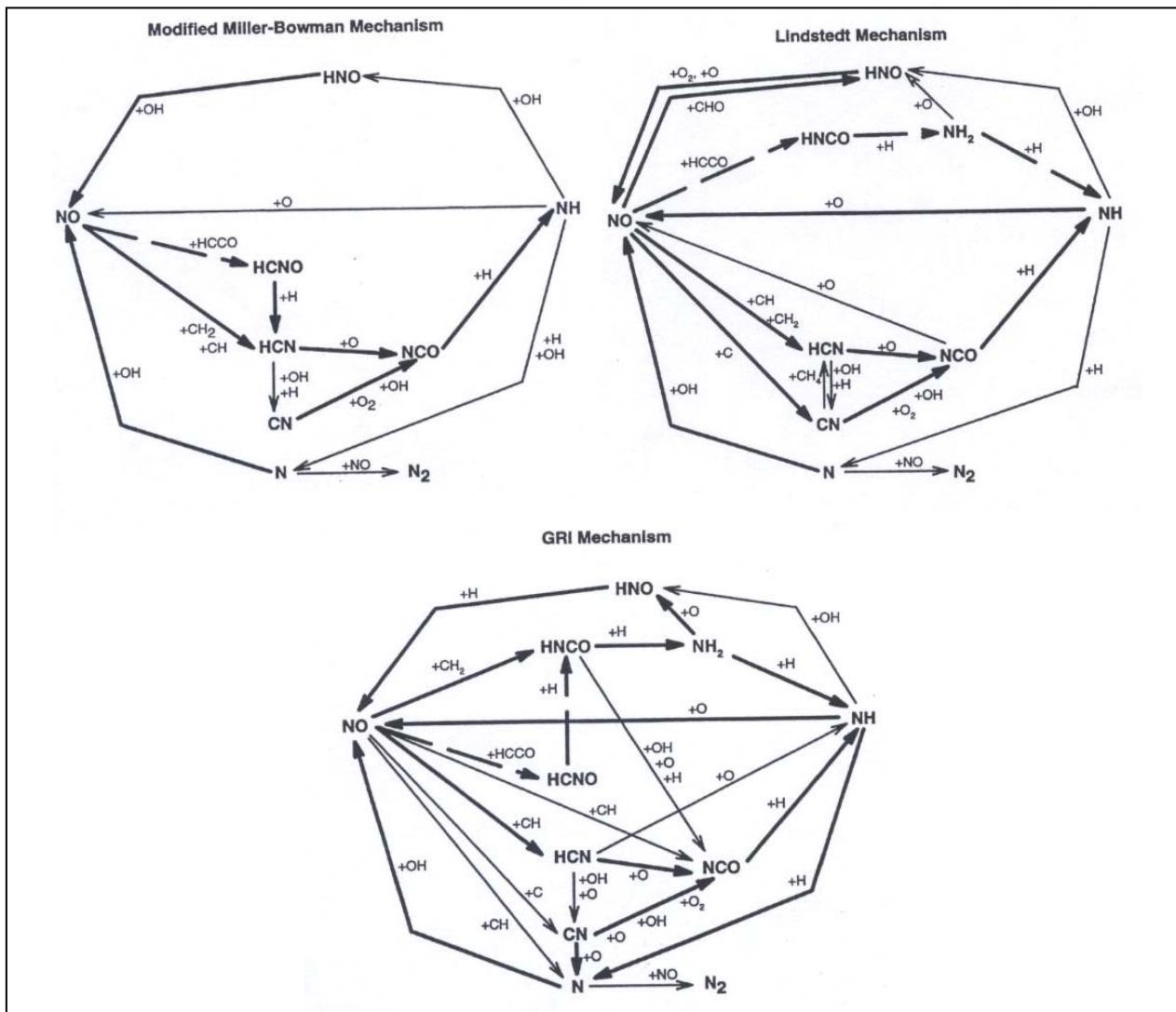


Figure I.12. Principales voies réactionnelles impliquant des espèces azotées proposées par Williams et Pasternack (1997).

Lorsqu'ils comparent les profils expérimentaux des espèces clés avec les prédictions des trois mécanismes utilisés, **Williams et Pasternack (1997)** trouvent dans l'ensemble un désaccord. Les mécanismes du **GRI2.11 (Bowman et al., 1996)** et de **Miller et Bowman modifié, (1990)**, ont en effet été validés dans le cas de flammes de méthane et les différences observées peuvent s'expliquer par la nature différente du combustible, en l'occurrence ici l'acétylène. On constate cependant que même avec le mécanisme de **Lindstedt et al. (1995)**, validé à partir d'un grand nombre d'hydrocarbures insaturés, des désaccords persistent.

De même, **Lecomte (1999)** a trouvé lors, de l'oxydation de l'acétylène en réacteur parfaitement agité, une vitesse de formation de HCCO et CH₂ jusqu'à 10 fois supérieure dans

le cas de l'acétylène par rapport à d'autres hydrocarbures en C₂ tels que l'éthylène et à l'éthane.

On retrouve des résultats similaires dans les travaux de **Thorne et al. (1986)**. Ces derniers ont travaillé sur les flammes riches ($\Phi = 1,5$) $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ de **Miller et al. (1985)** stabilisées à basse pression et ensemencées avec un mélange $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCN}$ ou $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NO}$. Les espèces ont été étudiées par couplage prélevement par sonde et analyse par spectrométrie de masse (cas des espèces moléculaires) ainsi que par FIL (cas des espèces CN et CH). Les auteurs se sont intéressés à l'interaction entre les fragments CH_i et NO et donc à la formation du HCN. La **Figure I.13** représente le schéma cinétique de consommation de NO proposé par **Thorne et al. (1986)**.

On constate que ce mécanisme de reconversion de NO en N₂ repose sur deux réactions d'importance équivalente : $C + NO = CN + O$ (r39)

et $CH + NO = HCN + O$ (r40)

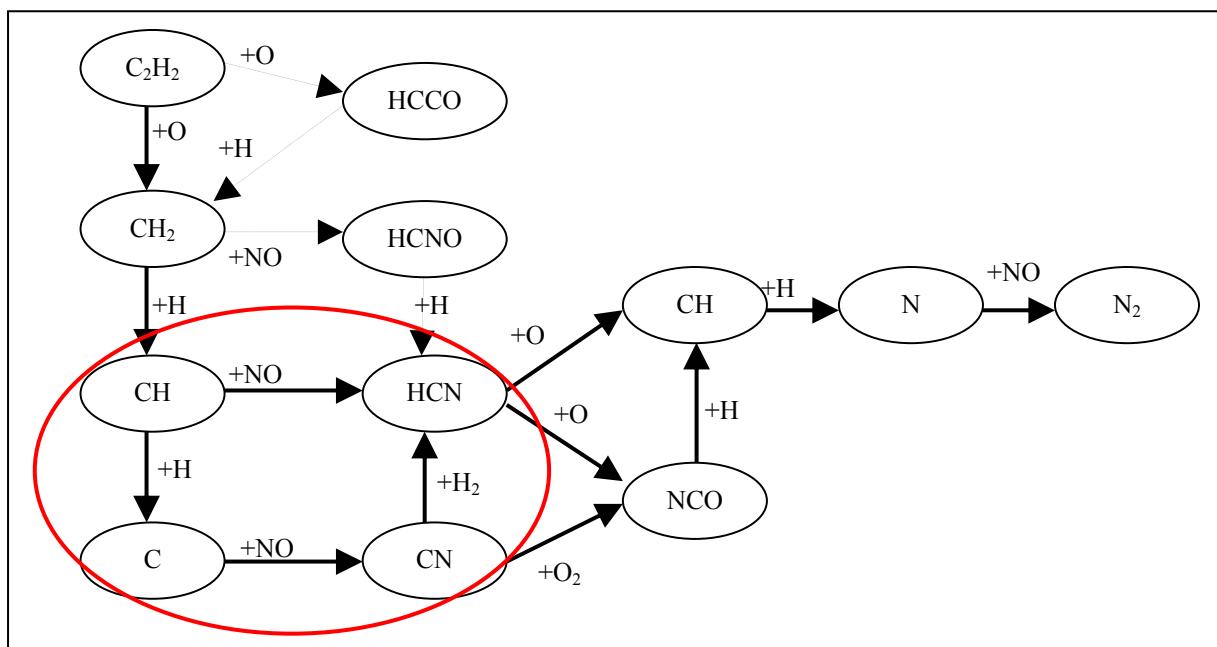


Figure I.13. Schéma cinétique de conversion du NO dans une flamme H₂/O₂/Ar ensemencée avec C₂H₂ + NO (Thorne et al., 1986).

Il résulte de ces travaux que la chimie de CH_i ($i = 0, 1$ et 2) peut considérablement influencer la chimie de l'azote. D'autre part l'acétylène constitue l'hydrocarbure de recombustion le plus efficace comparé au méthane, à l'éthane ou à l'éthylène.

IV. 2. Cas des flammes ensemencées avec le protoxyde d'azote ou le dioxyde d'azote

IV. 2. 1. Cas de l'ensemencement avec le protoxyde d'azote

Même si les mécanismes de formation de protoxyde d'azote N_2O sont aujourd'hui relativement bien compris, il existe toujours une incertitude en ce qui concerne les mécanismes de consommation de N_2O .

Habebullah et al. (1990) ont observé dans une flamme $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ (non diluée) de richesse 1,13 et stabilisée à 50 Torr, un lien étroit entre la consommation de N_2O et la formation de N_2 . La concentration en NO dans les gaz brûlés reste très faible (pas de valeur précisée). La réaction $\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$ (r19) semble la plus importante pour expliquer la consommation de N_2O .

Zabarnick (1991a ; 1991b) a comparé les flammes $\text{CH}_4/\text{NO}/\text{O}_2$ et $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ pour mieux comprendre les phénomènes cinétiques mis en jeu dans le système C/H/O/N dans ce type de flammes. Les résultats sont en accord avec ceux d'**Habebullah et al. (1990)** en ce qui concerne le rôle prépondérant de la réaction de consommation de N_2O pour former N_2 . **Williams et Fleming (1994)** arrivent à la même conclusion après avoir étudié à 10 Torr une flamme stœchiométrique $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ensemencée avec 0,86% de N_2O , de NO ou de NO_2 .

Vandooren et al. (1992) ont comparé la structure de flammes $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ stœchiométriques stabilisées à 30 Torr. Les profils des espèces stables et réactives ont été réalisés par FM/SM. Pour la flamme ensemencée avec le protoxyde d'azote, les réactifs sont totalement consommés (dans une zone comprise entre 0 et 7 mm du brûleur) et les espèces N_2 , H_2O , CO_2 et CO sont les produits majoritaires. Il est intéressant de souligner que, dans le cas de la flamme ensemencée en N_2O , les auteurs ont pu mesurer les espèces intermédiaires HCN, NCO et HNCO. La zone réactionnelle de la flamme $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ étant décalée (2 mm) vers les gaz brûlés par rapport à la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, on constate que la réactivité globale du milieu diminue en présence de N_2O .

Rahinov et al. (2004) ont établi, par la technique ICLAS, le profil relatif de NH_2 dans des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ensemencées avec 2,25% de N_2O . Les flammes étudiées ont été stabilisées à basse pression (30 Torr) à des richesses comprises entre 0,8 et 1,17. Les résultats expérimentaux ont été comparés avec le mécanisme **GRI3.0 (Smith et al., 1999)** et un très bon accord est obtenu dans le cas de NH_2 .

IV. 2. 2. Cas de l'ensemencement avec le dioxyde d'azote

Le dioxyde d'azote NO_2 , même s'il est généralement produit en quantités moins importantes que NO , joue un rôle important dans les processus de combustion.

D'après les études de **Williams et Fleming (1994 ; 1995)** sur des flammes stoechiométriques $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ basse pression (10 Torr) et ensemencées avec 0,86% de NO_2 , une rapide conversion de NO_2 en NO a été mise en évidence au voisinage du brûleur. Les profils expérimentaux de NO , CN et NH obtenus par Fluorescence Induite par Laser (FIL) dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}/0,86\%\text{NO}$ sont similaires à ceux de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}/0,86\%\text{NO}_2$.

L'analyse des voies réactionnelles montre que les réactions suivantes sont prépondérantes :

$$\text{N}_2\text{O} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{OH} \quad (\text{r18})$$

et

$$\text{N}_2\text{O} + \text{H} = \text{NO} + \text{NH} \quad (\text{r15})$$

Al-Farayedhi et al. (1999) ont étudié à 50 Torr, cinq flammes $\text{CH}_4/\text{NO}_2/\text{O}_2$ pauvres ($0,2 < \Phi < 0,92$), avec des fractions molaires initiales en NO_2 comprises entre 0 et 0,91. Les auteurs ont pu comparer les résultats expérimentaux avec leur propre modèle (mécanisme comprenant 101 réactions et 30 espèces) ; un très bon accord est obtenu. La transformation de NO_2 en NO est dans ce cas également très rapide.

Des flammes plates pauvres $\text{CH}_4/\text{NO}_2/\text{O}_2$ et $\text{CH}_2\text{O}/\text{NO}_2/\text{O}_2$ stabilisées à 55 Torr (**Branch et al., 1991**) ont été étudiées par GC dans le cas des espèces stables et par FIL pour certaines espèces réactives telles que OH , CH , CN , NH et NH_2 . Les auteurs ont également constaté dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{NO}_2/\text{O}_2$ une conversion de NO_2 en NO suivie d'une réduction du NO en N_2 . Ce processus cinétique est parfaitement plausible et il est en accord avec ce qui a déjà été observé précédemment. Les auteurs ont proposé le chemin réactionnel schématisé sur la **Figure I.14** pour expliquer la structure des flammes $\text{CH}_4/\text{NO}_2/\text{O}_2$. On constate que la consommation de NO_2 induit la formation de NO , espèce qui est ensuite réduite en N_2 par attaque des fragments hydrocarbonés CH_i (principalement CH). Par contre, dans la flamme $\text{CH}_2\text{O}/\text{NO}_2/\text{O}_2$, le NO formé à partir du NO_2 initial a beaucoup plus de mal à être réduit en N_2 . Ceci s'explique simplement par la quasi absence de fragments hydrocarbonés de type CH_i dans cette flamme.

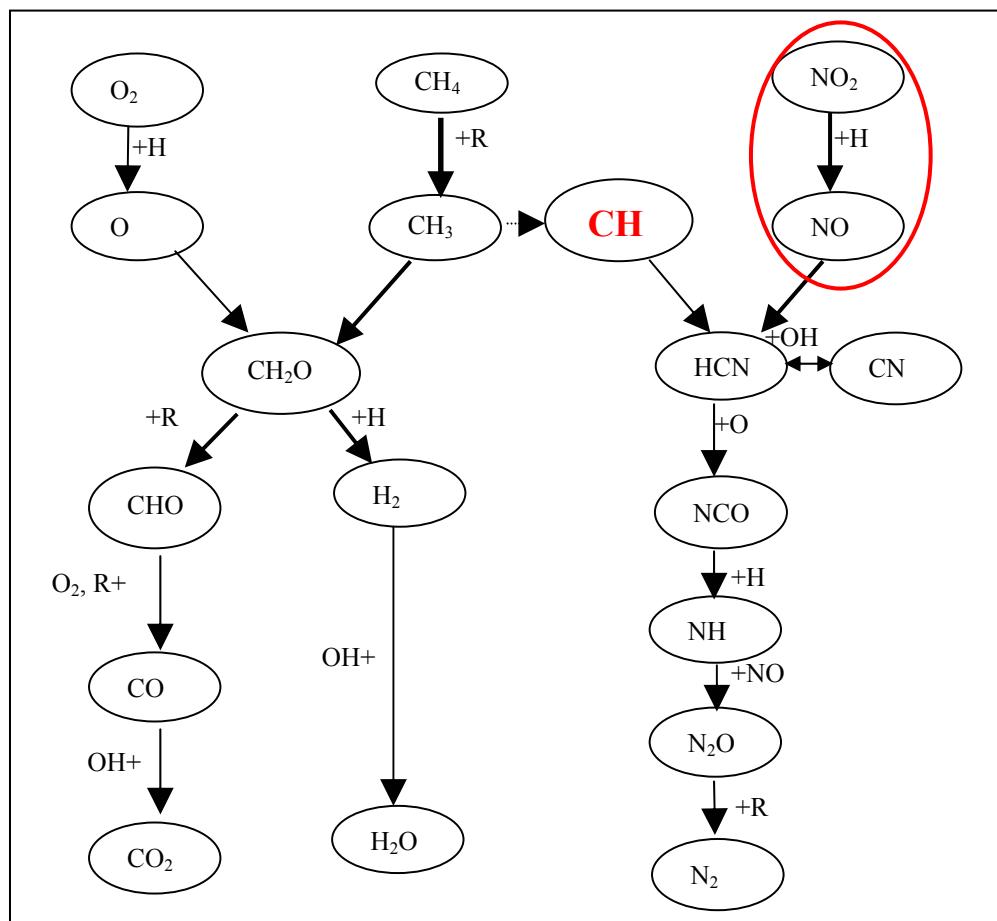


Figure I.14. Schéma cinétique de la flamme $\text{CH}_4/\text{NO}_2/\text{O}_2$ (Branch et al., 1991).

Il ressort de ces différentes études que le protoxyde d'azote N_2O et le dioxyde d'azote NO_2 sont caractérisés par des durées de vie très courtes dans des flammes d'hydrocarbures. Leurs réactions de consommation sont donc très rapides et conduisent principalement à la formation de NO et N_2 .

IV. 3. Cas des flammes ensemencées avec l'ammoniac et ses dérivés

L'oxydation de combustibles contenant de l'azote génère nécessairement des oxydes d'azote dont la formation s'explique par le mécanisme dit du « NO-combustible ». L'étude de ce mécanisme relativement complexe, a été présentée dans le chapitre précédent. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des mécanismes de décomposition de NH_3 dans des flammes d'hydrocarbures ensemencées en ammoniac.

IV. 3. 1. Cas des flammes de méthane ensemencées avec l'ammoniac

Puechberty (1980) a travaillé sur une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NH}_3$ (avec 6,5% de NH_3) stabilisée à 25 Torr. L'auteur a utilisé la FM/SM pour étudier la majorité des espèces

radicalaires et moléculaires ainsi que la spectroscopie d'absorption pour la mesure des radicaux OH, NH et CN. Un schéma réactionnel expliquant la consommation de NH_3 dans ce type de flammes a été proposé (**Figure I.15**). Ce schéma réactionnel met en évidence deux zones réactives qui sont d'une part le front de flamme dans lequel le processus s'initie, et d'autre part les gaz brûlés où le mécanisme conduit à la formation de NO :

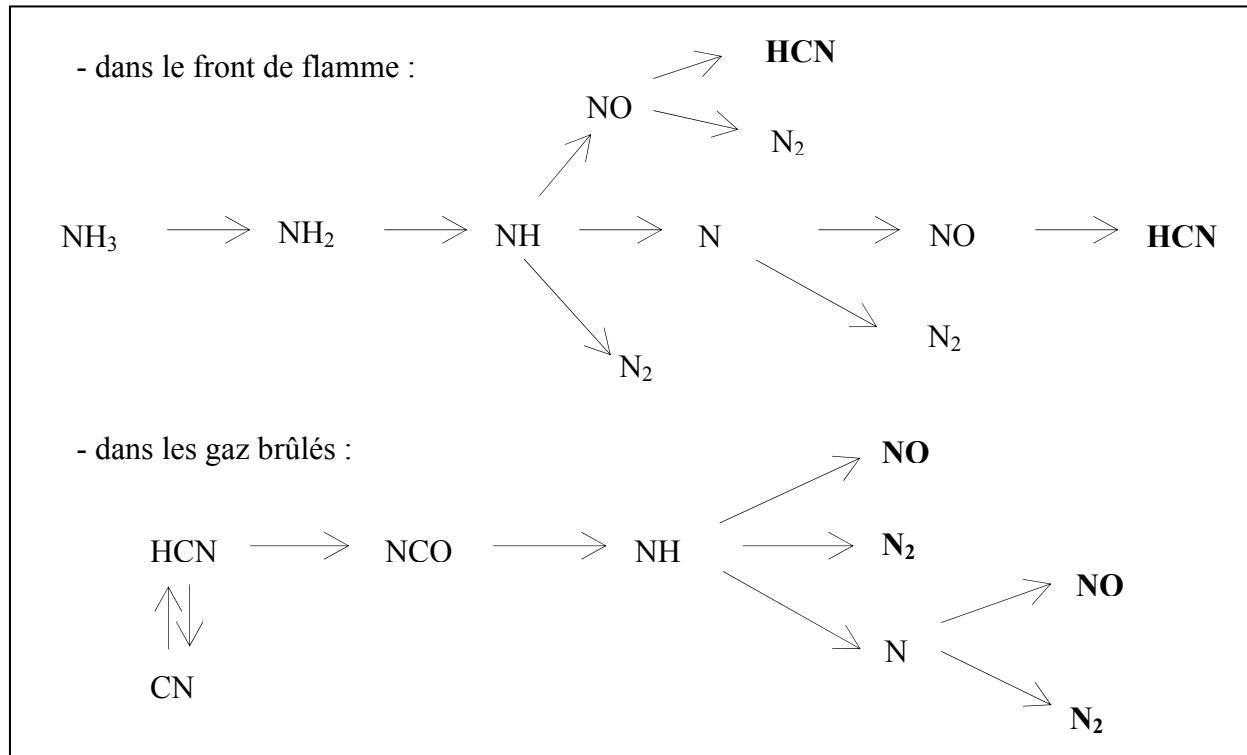


Figure 1.15. Schéma cinétique d'oxydation de NH_3 dans des flammes méthane / air (Puechberry, 1980).

Ainsi, globalement la consommation de l'ammoniac conduit d'abord à la formation de HCN dans la zone du front de flamme puis à la formation de NO et/ou N₂ dans la zone des gaz brûlés.

Des études antérieures (**De Soete, 1978**) ont montré que HCN est l'intermédiaire formé préférentiellement lors de la transformation d'un additif azoté initial quelconque, tout au moins dans certaines conditions de richesse (préférentiellement supérieure à 1). Les quantités mesurées par **Puechberty (1980)** confirment les observations de **De Soete (1978)**.

Des travaux similaires ont été entrepris par la suite afin de compléter la base de données existante sur les flammes ensemencées avec l'ammoniac (**Kennel, 1989**). Les auteurs ont réalisé l'étude de flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/5\%\text{NH}_3$ ($\Phi = 1,2$), $\text{CO}/\text{O}_2/\text{H}_2/5\%\text{NH}_3$ ($\Phi = 1,0$) et $\text{CO}/\text{O}_2/\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{CH}_4$ ($\Phi = 1,0$; $[\text{CH}_4] : 5\% - 10\%$). Ces flammes ont été stabilisées à 25 Torr et l'étude a été réalisée par FM/SM. Les travaux de **Kennel (1989)** confirment le lien direct entre la diminution du taux de transformation de l'ammoniac en NO et l'augmentation de la

richesse. Pour les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/5\%\text{NH}_3$ (de richesse $\Phi = 0,8 ; 1 ; 1,2$) les taux de transformation de l'ammoniac en monoxyde d'azote sont respectivement de 47%, 41% et de 33%. Ce taux diminue lorsque la richesse augmente. Parallèlement à l'étude expérimentale, ces flammes ont été modélisées en utilisant le mécanisme de combustion du méthane de **Warnatz (1984)** et le mécanisme de consommation de l'ammoniac de **Miller et al. (1983)**. La comparaison expérience - modélisation a mis en évidence des différences importantes dans le cas des profils de concentration des espèces NO, N_2 et HCN, faisant ainsi ressortir les nombreuses incertitudes concernant les paramètres cinétiques du mécanisme de transformation de NH_3 en NO.

Les travaux récents de **Sullivan et al. (2002)** ont porté sur des flammes de diffusion de $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{NH}_3$ ($0 < [\text{NH}_3] < 1000$ ppm). Dans les flammes ensemencées en NH_3 , les auteurs constatent que la quantité de NO formée est supérieure à la quantité qui peut être consommée à partir des espèces CH_2 et HCCO. Dans les zones riches en combustible, la majeure partie du NO formé est ensuite transformée en N_2 , principalement selon la réaction $\text{N} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}$ (r1). Par contre dans les zones pauvres en combustible, l'azote atomique est oxydé en NO via des réactions avec le radical OH. Un bon accord a été trouvé entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la modélisation à partir des mécanismes de **Glarborg et al. (1998)** et du **GRI3.0 (Smith et al., 1999)**.

Bell et al. (2002) aboutissent aux mêmes conclusions suite à une étude par FIL de flammes de diffusion CH_4/N_2 ensemencées avec l'ammoniac (concentrations comprises entre 0 et 1420 ppm). La formation de NO dans les flammes non ensemencées est régie par les mécanismes du « NO-thermique » et du « NO-précoce ». Par contre dès qu'une petite quantité de NH_3 est ajoutée à la flamme, le mécanisme du « NO-combustible » devient prépondérant.

Garo et Puechberty (1990) et **Garo et al. (1992)** ont étudié des flammes méthane / oxygène (richesse comprise entre 0,8 et 1,2) stabilisées à 25 Torr et ensemencées avec de l'ammoniac, concentration en ammoniac comprise entre 5% et 6,5%. L'étude a été entreprise par FM/SM, par spectroscopie d'absorption UV et par FIL. Les auteurs mettent en évidence la transformation de NH_3 en NO. La comparaison entre les profils expérimentaux des espèces NO, HCN et N_2 et les prédictions du mécanisme de **Miller et Bowman (1989)** confirme les incertitudes sur les paramètres cinétiques proposés dans la littérature pour expliquer l'interaction hydrocarbure / oxyde d'azote. Les mécanismes disponibles conduisent à une mauvaise prédition de la formation et/ou de la disparition de HCN et NO, ces deux espèces étant sous-estimées par le modèle dans toutes les flammes ensemencées avec l'ammoniac.

Plus récemment, **Rahinov et al. (2004)** ont établi, par ICLAS, le profil du radical NH_2 dans une flamme basse pression (30 Torr) stoechiométrique $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ensemencée avec 0,14% de NH_3 . Les résultats expérimentaux ont été comparés avec le mécanisme **GRI3.0** (**Smith et al., 1999**) initial ou modifié en ajoutant la réaction $\text{NH}_2 + \text{HO}_2$. Dans le cas de NH_2 , un meilleur accord est obtenu avec le mécanisme **GRI3.0 modifié** au niveau de la zone du gradient. La valeur maximale prédictive par les deux mécanismes est en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Très récemment **Konnov et al. (2005a)** ont mesuré par GC et par chimiluminescence les NOx ($\text{NO} + \text{NO}_2$) dans des flammes de pré-mélange $(\text{CH}_4 + \text{NH}_3)/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $(\text{CH}_4 + \text{NH}_3)/\text{O}_2/\text{CO}_2$, stabilisées à la pression atmosphérique et à une richesse comprise entre 0,7 et 1,4. L'ensemencement en ammoniac a été fixé à 5000 ppm avec un taux de dilution $\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{N}_2)$ variant de 16% à 20,9%. Les quantités de NOx mesurés ont été comparées avec le modèle de **Konnov (2000b)**. Un accord satisfaisant entre l'expérience et le modèle est observé pour les flammes pauvres et stoechiométriques mais un désaccord de l'ordre de 35% est obtenu pour les flammes riches dans les gaz brûlés.

IV. 3. 2. Cas des flammes de méthane ensemencées avec la méthylamine et l'acétonitrile

Williams et Fleming (1997) se sont intéressés à l'interaction des fragments hydrocarbonés avec des composés de type NH_i autres que l'ammoniac. L'étude concerne des flammes de pré-mélange stoechiométriques $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}/0,35\%\text{NH}_3$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}/0,35\%\text{CH}_3\text{NH}_2$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}/0,35\%\text{CH}_3\text{CN}$, stabilisées à 10 Torr. Les profils absolus des espèces clés telles que CN , NH , NCO , NH_2 et NO ont été obtenus par FIL. L'espèce NH_2 est un intermédiaire important dans les flammes d'ammoniac et de méthylamine. Dans chacune des flammes, la même quantité finale de NO est formée, même si les voies réactionnelles impliquées peuvent être différentes. Un manque de données cinétiques est souligné pour les réactions mettant en jeu l'acétonitrile CH_3CN et la méthylamine CH_3NH_2 à haute température.

IV. 4. Cas des flammes ensemencées avec l'acide cyanhydrique

L'acide cyanhydrique HCN est une espèce intermédiaire importante formée au cours des interactions entre N_2 et les radicaux CH_i (mécanismes de formation de NO) mais également au cours des interactions entre NO et les CH_i (mécanismes de réduction du NO). De ce fait, le devenir « cinétique » de cette espèce chimique doit être bien compris afin de mieux cerner les mécanismes de formation et de réduction de NO . Avec cet objectif, plusieurs études ont été réalisées dans des flammes d'hydrocarbures légers ensemencées avec HCN .

Thorne et al. (1986) ont étudié, par couplage prélèvement par sonde et spectrométrie de masse ainsi que par FIL, des flammes riches $H_2/O_2/Ar$, stabilisées à basse pression et ensemencées avec C_2H_2 ou des mélanges $C_2H_2 + HCN$ ou $C_2H_2 + NO$. Dans ces flammes, la température des gaz brûlés est comprise entre 1250 K à 1450 K. Les auteurs ont développé, dans les flammes ensemencées en NO, un schéma réactionnel de formation de N_2 où les espèces intermédiaires HCN et CN jouent un rôle déterminant. Le monoxyde d'azote réagit avec les espèces CH_i ($i = 0$ et 1) pour former HCN et CN, la réaction avec CH_2 étant minoritaire dans ce type de flamme.

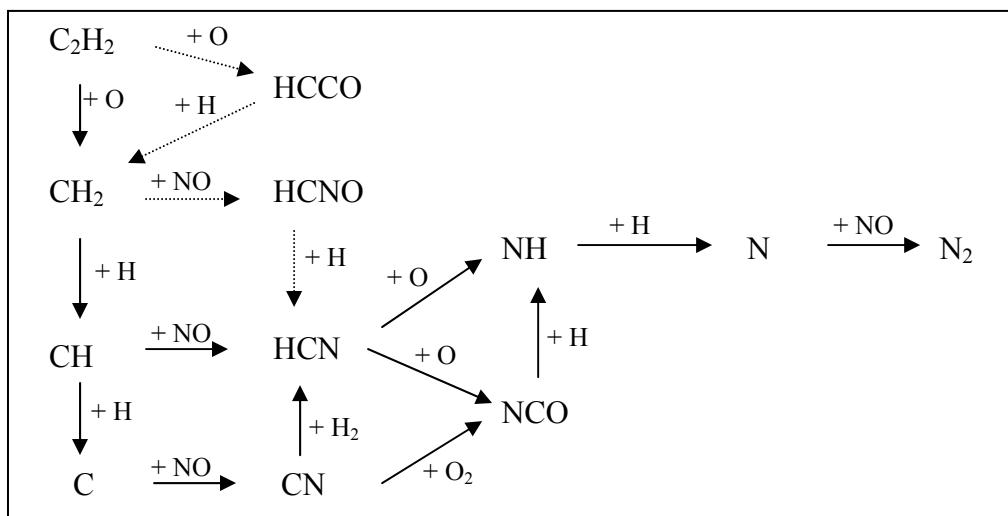


Figure I.16. Schéma de réduction de NO dans des flammes $H_2/O_2/Ar - C_2H_2/NO$ (Thorne et al., 1986).

Miller et al. (1984) ont étudié la conversion de HCN en NO et N_2 dans des flammes $H_2/O_2/HCN$ avec 1% de HCN, diluées dans l'argon, stabilisées à 30 Torr et à différentes richesses ($\Phi = 0,50 ; 1,04 ; 1,56$). Ces flammes ne contiennent pas d'espèce hydrocarbonée, ce qui permet de s'affranchir du recyclage éventuel de HCN à partir de NO. Les profils des espèces N_2 , HCN, NO, CO et CO_2 ont été mesurés par FM/SM. En milieu pauvre, la conversion de HCN en NO est proche de 60%. Elle diminue et elle est de l'ordre de 35% dans la flamme stœchiométrique ; elle n'est plus que de 10% à $\Phi = 1,50$. Inversement, la formation de N_2 est nettement favorisée lorsque la richesse du milieu augmente. Ces observations expérimentales témoignent de la compétition existant entre les réactions du type $NH_i + HyOx$ conduisant à la formation de NO et les réactions du type $NH_i + NO$ permettant la réduction effective de NO en N_2 . Dans le cas de la flamme stœchiométrique, le chemin réactionnel principal de consommation de HCN peut être résumé par la séquence $HCN \rightarrow NCO \rightarrow NH \rightarrow N \rightarrow N_2$ ou NO (Figure I.17). D'importantes différences apparaissent par rapport aux schémas d'oxydation principaux rencontrés en réacteur

parfaitement agité (RPA), le radical NCO n'est plus qu'un intermédiaire dans la formation de NH qui lui-même conduit à la formation de N et c'est ce dernier qui gère la formation de N₂ et de NO dans les flammes d'hydrogène, quelle que soit la richesse.

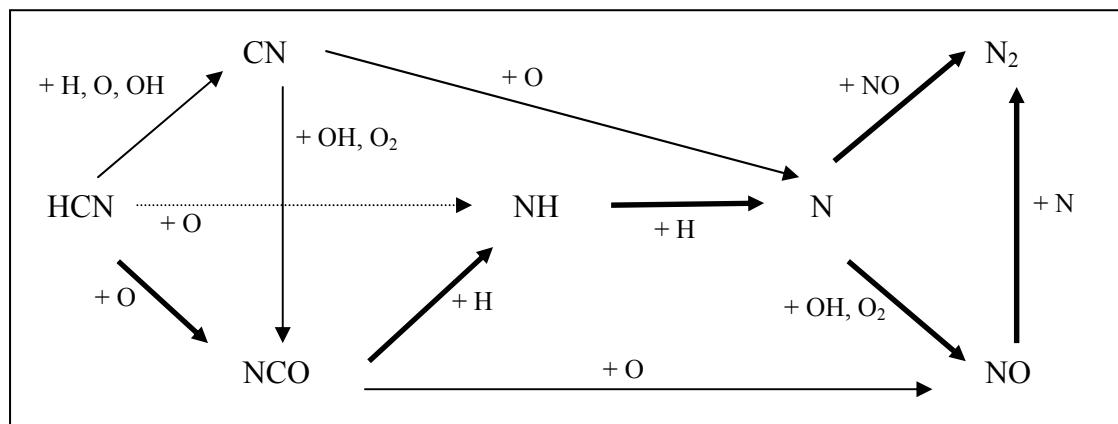
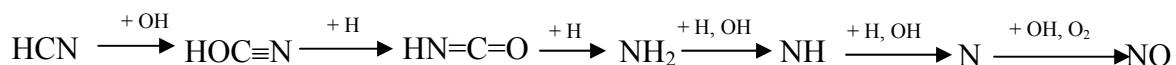


Figure I.17. Schéma réactionnel de consommation de HCN (Miller et al., 1984).

Lecomte (1999) a étudié expérimentalement et par modélisation des flammes pré-mélangées CH₄/O₂/N₂ pour des richesses comprises entre 1,31 et 1,97 et ensemencées avec HCN (988 ppm < [HCN] < 1420 ppm). Les résultats expérimentaux confirment que la conversion de HCN en NO diminue fortement avec la richesse. Toutefois, pour les richesses les plus élevées, la formation de l'ammoniac devient importante. De plus, pour les flammes de richesses 1,71 avec 115 ppm de HCN et 1,97 avec 988 ppm de HCN, l'oxydation de HCN n'est plus complète. Dans ces flammes la réaction HCN + O = CH + NO (r40) n'est plus prépondérante pour expliquer l'oxydation de l'acide cyanhydrique. Le rôle de cette réaction (r40) décroît lorsque la richesse augmente, au profit de la réaction HCN + OH = HOCN + H (r42). Ainsi, l'oxydation de HCN dans une flamme riche de méthane pourrait suivre la séquence réactionnelle suivante :



Lecomte (1999) a également réalisé des expériences en réacteur parfaitement agité. Il s'est intéressé à l'oxydation de HCN, seul et en présence de NO, avec un large excès de O₂ et à des températures comprises entre 950 K et 1450 K. Par la suite, l'ajout d'un mélange CH₄/C₂H₆ dans le rapport 10/1 a permis d'étudier la dégradation de HCN en milieu pauvre en hydrocarbure ($\Phi = 0,43$). L'étude montre que HCN s'oxyde en NO, les espèces NCO, NH et N₂O se comportant comme intermédiaires principaux (Figures I.18 et I.19).

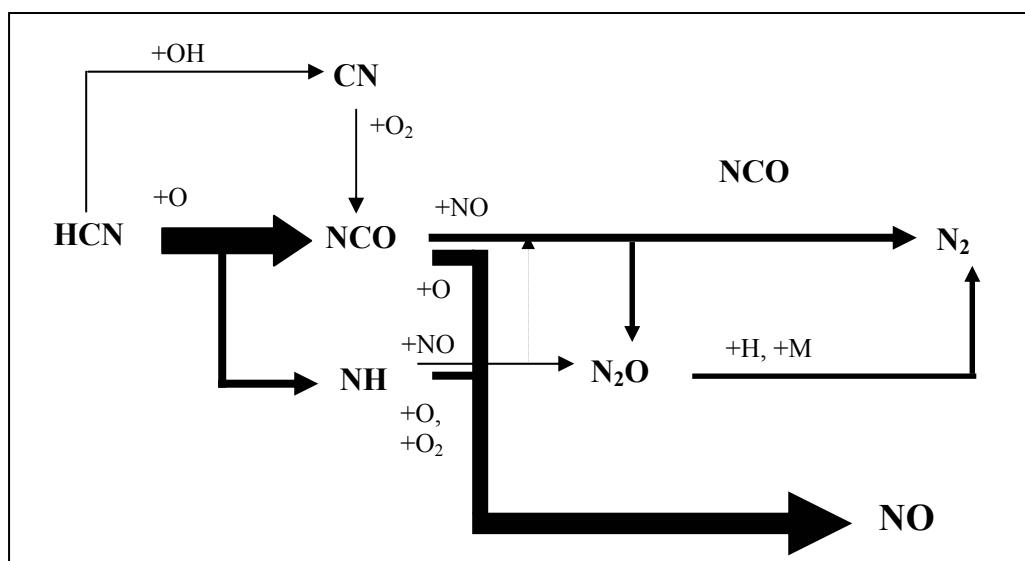


Figure I.18. Schéma d'oxydation de HCN en RPA (Lecomte, 1999).

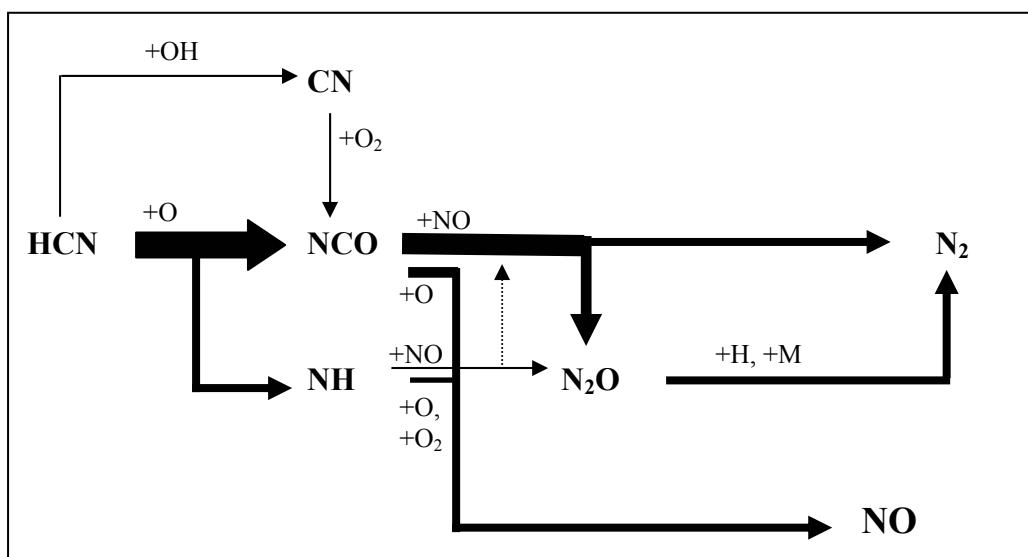


Figure I.19. Schéma d'oxydation de HCN en présence de NO en RPA (Lecomte, 1999).

L'oxydation de HCN est dominée par l'attaque de O qui conduit à la formation de NCO et NH. Cette voie est prépondérante en milieu pauvre. Lorsque la richesse augmente, HCN réagit principalement avec CH_3 pour conduire à l'acétonitrile CH_3CN . Ce composé se dégrade rapidement pour former CH_2CN puis le radical nitrile CN. En milieu pauvre, CN, formé par la réaction de HCN avec OH, est rapidement oxydé par O_2 pour produire NCO. En milieu riche, CN ne s'oxyde quasiment plus et reforme HCN par réaction avec H_2 , CH_4 , C_2H_4 et CH_3 . En RPA l'étape de formation de HCN à partir de NO est favorisée par la température. L'oxydation de HCN en présence de NO (500 ppm) n'est pas modifiée, par contre les vitesses de formation de N_2 et N_2O sont plus élevées en présence du monoxyde d'azote. En condition de combustion pauvre ($\Phi = 0,43$), la présence d'un hydrocarbure n'a pas d'influence sur

l'oxydation de HCN, toutefois l'influence de OH sur la consommation de HCN augmente légèrement.

L'acide cyanhydrique HCN joue un rôle primordial dans les processus de formation et de recombustion de NO. Le devenir de cette espèce dans le milieu réactionnel constitue donc une étape primordiale. Selon les conditions opératoires retenues et étant données les études réalisées jusqu'à présent, il apparaît possible de favoriser la voie de réduction plutôt que la voie d'oxydation.

V. CONCLUSION

Dans le but de mieux comprendre les processus de réduction du monoxyde d'azote, nous avons effectué une étude bibliographique sur les interactions de NO avec différents radicaux hydrocarbonés. Les données de la littérature montrent que l'ensemencement de flammes de méthane par le monoxyde d'azote induit le plus souvent une consommation de NO dans le front de flamme, cette évolution étant accentuée dans le cas de flammes riches en combustible.

Par ailleurs, la concentration initiale en hydrocarbure est un paramètre qui favorise la réduction de NO grâce à une augmentation de la concentration des radicaux hydrocarbonés.

La recombustion de NO par l'acétylène, l'éthylène et l'éthane a permis de mieux comprendre l'ensemble du schéma réactionnel de réduction de NO. A partir de ces études, il apparaît notamment que l'acétylène semble être l'hydrocarbure de recombustion le plus efficace parmi les hydrocarbures légers.

Des études complémentaires concernant les composés azotés promoteurs de NH_i ont aussi été abordées. Ces espèces aminées agissent, dans des conditions appropriées, comme réducteur de NO et conduisent à la formation de N₂.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

D'ETUDE DES FLAMMES

Nous présentons dans ce chapitre les méthodes expérimentales utilisées pour l'étude de la structure des flammes de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$. Nous allons d'abord décrire le dispositif d'analyse couplant un prélèvement par Faisceau Moléculaire à une mesure des espèces chimiques par Spectrométrie de Masse (FM/SM). Cette approche présente l'avantage de pouvoir analyser les espèces stables moléculaires ainsi que les espèces labiles réactives qui jouent un rôle prépondérant dans les cinétiques de haute température.

Afin d'établir une base de données expérimentales la plus complète possible, les mesures par FM/SM ont été complétées par des analyses plus spécifiques en couplant, avec le même dispositif de prélèvement, une cellule gaz à un dispositif de Spectroscopie d'Absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). Cette approche expérimentale complémentaire est également décrite. L'IRTF a permis notamment d'accéder à la mesure de NO dans la flamme méthane / air non ensemencée, et elle est utilisée lors de l'étude paramétrique de la recombustion des oxydes d'azote avec le pilote semi - industriel (chapitre IV).

Enfin, la mesure des profils de température constitue une étape importante lors de l'analyse de la structure de flammes. Les profils expérimentaux de température des flammes ont été mesurés par thermocouple platine – rhodié recouvert en présence du cône de prélèvement. La correction des pertes de chaleur (par radiation) par compensation électrique est également décrite.

I. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET FLAMMES ETUDIEES

Peeters et Mahnen (1973) et **Lazzara et al. (1973)** ont été parmi les premiers à utiliser un dispositif expérimental d'analyse de la structure de flamme par spectrométrie de masse couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire.

Le principe général de la méthode consiste d'abord à prélever un échantillon gazeux représentatif du milieu réactionnel au moyen d'un cône d'extraction en quartz. La grande différence de pression de part et d'autre de ce cône entraîne la formation d'un faisceau moléculaire dont on prélève ensuite la partie centrale au moyen d'un second cône appelé écorceur. Le faisceau se propage alors dans une chambre dite d'extraction (ou chambre de modulation) puis il pénètre dans l'enceinte d'analyse à travers un orifice appelé collimateur. Les espèces chimiques présentes dans le prélèvement sont alors analysées au moyen d'un filtre de masse quadripolaire.

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé est présenté sur la **Figure II.1**. Il comprend les éléments principaux suivants :

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

La flamme est produite dans l'enceinte de combustion (1) au moyen d'un brûleur à flamme plate (2), mobile en translation selon un axe vertical. Le système d'extraction (fixe) est composé d'un cône en quartz (7), d'un cône en inox appelé écorceur (8) et du collimateur (9) qui marque la transition entre les deuxième (4) et troisième étages (5) de pompage différentiel. Le système d'analyse comporte une source d'ions à faisceaux croisés, un filtre de masse quadripolaire (6) placé dans l'axe du faisceau moléculaire et un multiplicateur d'électrons secondaires (10). Une détection en phase de type « Lock-In » (ou hacheur) (11) est utilisée afin de discriminer le bruit du signal propre à la flamme.

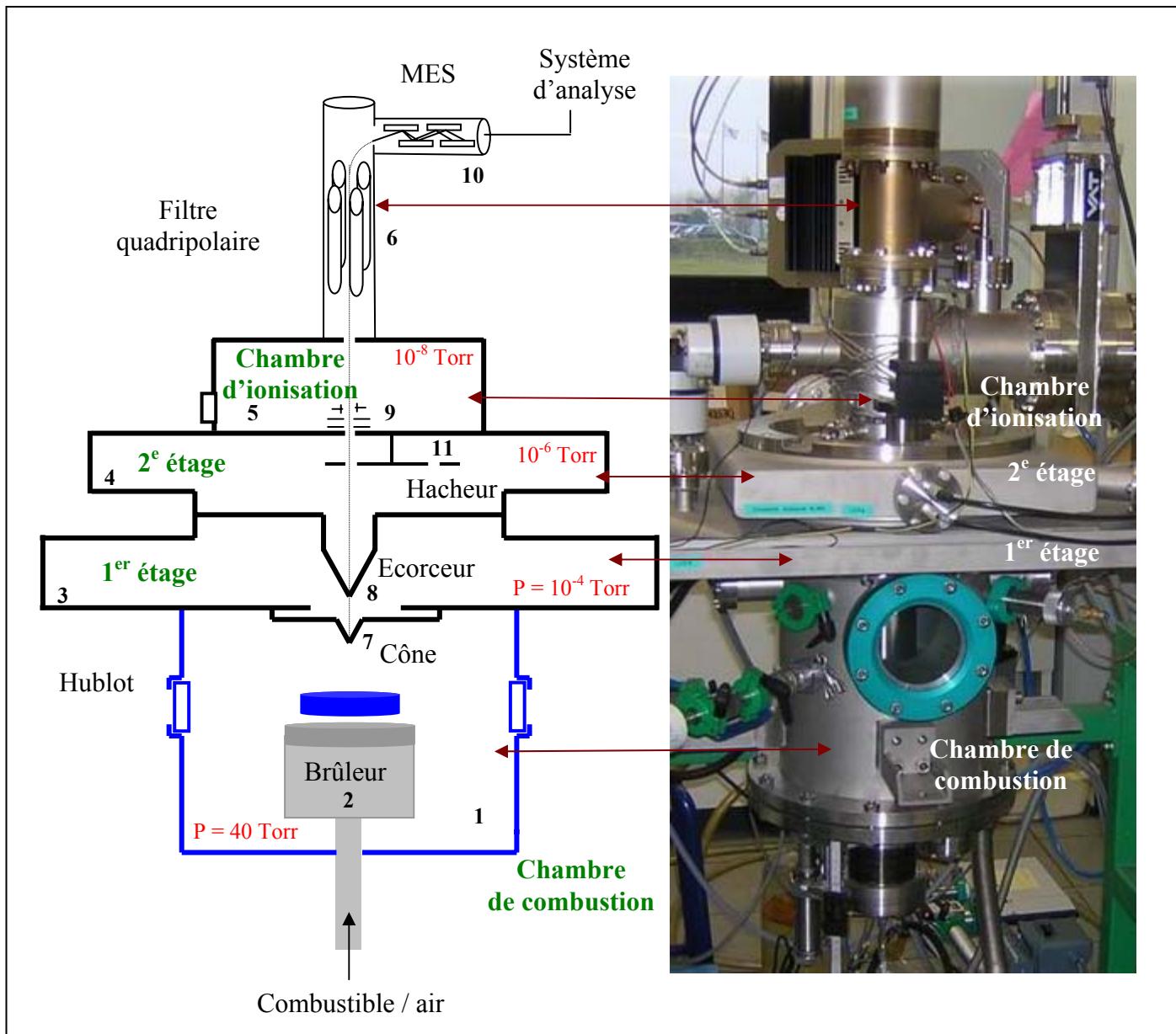


Figure II.1. Présentation générale du dispositif expérimental d'analyse des flammes.

I. 1. L'enceinte de combustion

I. 1. 1. L'alimentation en gaz

Le prémélange combustible / comburant / diluant est obtenu au moyen de régulateurs de débit massique (Tylan FC 2900) préalablement étalonnés par la méthode dite « pression, température, temps ». Cette méthode consiste à mesurer la variation de pression ΔP d'un gaz à l'intérieur d'un volume étalon V de référence, pendant un intervalle de temps Δt donné.

En aval des débitmètres massiques, les différents gaz sont mélangés de façon homogène dans une partie du réseau de distribution, appelée mélangeur. Le mélange gazeux est ensuite acheminé vers le brûleur grâce à un ensemble de canalisations en téflon.

I. 1. 2. Le brûleur à flamme plate

Le mélange gazeux est ensuite dirigé vers un brûleur. Le brûleur est formé d'un tube cylindrique en inox, surmonté d'un disque poreux de diamètre 6,8 cm. Ce disque en laiton est percé de plusieurs centaines de trous (de diamètre $\approx 800 \mu\text{m}$). Les caractéristiques du brûleur permettent d'obtenir une flamme à caractère unidimensionnel, c'est-à-dire que toutes les variables macroscopiques n'évoluent que suivant la direction de l'axe d'écoulement des gaz. Ce type de brûleur est parfaitement adapté à l'étude de la cinétique de combustion du fait du caractère mono-dimensionnel des flammes qu'il permet de stabiliser.

Afin d'éviter d'éventuelles variations de température à sa surface et de stabiliser la flamme, le brûleur est thermostaté à l'aide d'une circulation d'eau maintenue à une température constante de 65°C.

Le brûleur est mobile en translation verticale grâce à une vis moletée de pas 1 mm. Sa position par rapport à l'orifice du cône de prélèvement (dont la position est fixée) est initialement repérée à l'aide d'une lunette de visée. L'incertitude spatiale sur la distance ainsi mesurée est estimée à $\pm 50 \mu\text{m}$. Un dispositif de repérage micrométrique adapté permet de connaître avec une précision de quelques micromètres les distances cône / brûleur lors de l'établissement des profils de concentration des espèces chimiques et de température.

Lorsque les débits des différents gaz sont stabilisés, la flamme est allumée au moyen d'une décharge électrique. Le brûleur est placé dans une enceinte étanche en acier inoxydable appelé enceinte de combustion (1).

I. 1. 3. L'enceinte de combustion

Elle est constituée d'une double enceinte de forme cylindrique qui permet une bonne homogénéisation du pompage des gaz brûlés (**Crunelle, 1995**). L'enceinte renferme le brûleur, le dispositif d'allumage ainsi que des accès pour le contrôle de la pression et le système de pompage. Elle est également équipée de quatre hublots permettant l'observation de la flamme et rendant possible son analyse au moyen de diagnostics optiques.

Le vide primaire dans l'enceinte de combustion est obtenu grâce à une pompe à palettes mono étagée, PFEIFFER BALZERS DUO 030A, qui possède un débit nominal de 30 m^3/h . Une vanne progressive à boisseau sphérique permet de réguler et de maintenir la

pression souhaitée constante dans l'enceinte (40 Torr dans nos conditions d'étude, soit environ 0,05 atm). La pression dans l'enceinte de combustion est mesurée à l'aide d'une jauge de pression capacitive BALZERS ACR261 (0 – 760 Torr).

I. 2. Le système de prélèvement

Le faisceau moléculaire (**Annexe II**) est généré dans l'axe d'écoulement des gaz, entre trois enceintes (ou étages) qui permettent d'abaisser progressivement la pression par pompage différentiel. Le faisceau est finalement acheminé vers le spectromètre de masse (SM), placé dans l'axe du faisceau (donc du brûleur), afin d'analyser les espèces présentes dans le prélèvement.

La formation d'un faisceau moléculaire permet d'assurer un prélèvement d'échantillon gazeux le plus représentatif possible du milieu réactionnel analysé. Ce mode d'écoulement est obtenu en générant une détente isentropique qui permet de transformer l'énergie interne des composés chimiques présents dans le faisceau en énergie cinétique. Ce phénomène se traduit finalement par un abaissement de la température des gaz ainsi que par une augmentation de leur vitesse. La densité des espèces chimiques présentes dans le faisceau moléculaire diminue également de manière significative. Ces deux facteurs, diminution de la température et de la densité des gaz, contribuent à limiter considérablement les réactions parasites possibles pouvant se produire au sein du faisceau. Ainsi l'échantillon gazeux, qui est ensuite acheminé vers le système d'analyse (le filtre de masse), se trouve être représentatif du milieu réactionnel analysé.

I. 2. 1. Le premier étage

Il est délimité par le cône d'extraction d'une part et l'écorceur d'autre part. Le cône en quartz a un angle au sommet de 45° et présente un orifice de diamètre d'environ 100 µm. L'extrémité de l'écorceur se trouve à 16 mm de celle du cône. Dans nos conditions expérimentales, avec une pression de 40 Torr dans l'enceinte de combustion, un vide de 10^{-4} Torr est obtenu dans le premier étage au moyen de deux pompes turbomoléculaires (PFEIFFER TMU260, débit volumique nominal 210 L/s) dont le vide primaire est assuré par des pompes sèches à membranes. L'utilisation de pompes à membranes (VACUUBRAND, MD4T, débit volumique nominal 3,3 m³/h) assure un vide limite totalement exempt d'hydrocarbures et permet d'éviter tout remontée d'huile vers les pompes turbomoléculaires. Les deux pompes turbomoléculaires permettent d'obtenir un vide limite poussé au niveau du premier étage, où les conditions de pression sont critiques quant à la qualité du faisceau

moléculaire. Chaque groupe de pompage (primaire et secondaire) est asservi par une commande électronique (PFEIFFER TCP380). La pression au sein du premier étage est mesurée avec une jauge Pirani et une jauge de Penning à cathode froide PFEIFFER PKR250 ($7600 \text{ Torr} < P < 3,8 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$).

I. 2. 2. Le deuxième étage

Le second étage est délimité par l'écorceur et le collimateur qui marque la transition avec l'enceinte d'analyse. Le diamètre de l'orifice de prélèvement de l'écorceur est égal à 0,8 mm et celui du collimateur à 3 mm. A noter que ce dernier doit être le plus faible possible afin d'abaisser au maximum la pression dans le troisième (et dernier) étage d'analyse. Le collimateur est placé à environ 150 mm de l'extrémité du cône en quartz ce qui permet de conférer au dispositif d'analyse une sensibilité intéressante (de l'ordre du ppm en fraction molaire).

La pression qui règne dans le deuxième étage est de l'ordre de 10^{-6} Torr. Le pompage est réalisé au moyen d'une pompe turbomoléculaire PFEIFFER TMU260 (débit volumique nominal 210 L/s), assisté d'une pompe primaire sèche à membranes VACUUBRAND, MD4T (débit volumique nominal $3,3 \text{ m}^3/\text{h}$). Comme pour le premier étage, l'ensemble du groupe de pompage est asservi par une commande électronique spécifique (PFEIFFER TCP380). La pression est mesurée avec une jauge de Penning à cathode froide PFEIFFER IKR250 ($7,6 \cdot 10^{-3} \text{ Torr} < P < 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$).

I. 3. Le système d'extraction

Le système d'extraction et d'acheminement du faisceau moléculaire jusqu'à la chambre d'analyse par spectrométrie de masse (3^{ème} étage) joue un rôle prépondérant dans la qualité des mesures. Il est constitué de trois parties :

- le cône de prélèvement situé entre la chambre de combustion et la première enceinte de prélèvement ;
- l'écorceur qui sépare la première et la deuxième enceinte (ou étage) ;
- le collimateur situé entre la deuxième enceinte de prélèvement et l'enceinte d'analyse.

Un alignement précis de ces trois composantes est nécessaire pour que le faisceau puisse évoluer librement jusque la source d'ionisation du spectromètre de masse ; l'alignement est réalisé au moyen d'un laser He/Ne.

I. 3. 1. Le cône de prélèvement

Le cône de prélèvement en quartz, est rendu solidaire d'un disque support et d'une bride également en inox. L'ensemble est refroidi par une circulation d'eau thermostatée à 70°C.

Directement en contact avec la flamme, le cône est un élément déterminant pour la qualité de l'échantillonnage. Le quartz a été choisi pour :

- sa faible conductivité thermique (réduction des pertes par transferts thermiques),
- son très faible coefficient de dilatation (conservation de la géométrie en tout point de la flamme, même à très haute température),
- son inertie vis à vis du gaz prélevé (grande stabilité aux agents chimiques). L'inertie chimique du quartz est également améliorée grâce à un traitement surfacique du cône avec une solution diluée d'acide fluorhydrique à 5%.

La géométrie du cône (épaisseur des parois, diamètre d'extraction, angle au sommet) doit répondre à diverses contraintes :

- les parois doivent être les plus fines possibles afin de réduire les transferts thermiques (cette condition est limitée par des considérations mécaniques),
- **Biordi et al. (1974)** ont montré que pour des valeurs de l'angle au sommet comprises entre 40° et 60°, la qualité du prélèvement n'est pas altérée ; dans notre configuration, l'angle au sommet est égal à 45°,
- le diamètre du trou du cône d'extraction doit être suffisamment petit pour établir un régime d'écoulement laminaire, et suffisamment grand pour obtenir un faisceau moléculaire par l'intermédiaire d'un jet de détente libre (**Annexe II**) ; un orifice de diamètre 100 µm constitue un bon compromis.

I. 3. 2. L'écorceur

Au delà du cône de prélèvement, le jet moléculaire arrive dans le premier étage. La pression résiduelle du gaz présent dans cet étage peut perturber l'écoulement supersonique du gaz et induire un système d'ondes de choc à la périphérie du jet et un front de choc (appelé disque de Mach) perpendiculaire à la direction de propagation du jet.

La distance Z_M (en mm) à laquelle se forme le disque de Mach par rapport à l'extrémité du cône de prélèvement est donnée par la relation suivante (**Bier et Schmidt, 1961**) :

$$Z_M = 0,67 * d_0 * \sqrt{\frac{P_0}{P_1}}$$

Dans cette relation, le terme d_0 correspond au diamètre de l'orifice du cône (en mm), P_0 est la pression en amont du cône (chambre de combustion) et P_1 la pression en aval du cône (1^{ère} enceinte). Au delà de Z_M , l'écoulement redevient subsonique. Si on veut conserver au jet gazeux ses propriétés liées à un écoulement moléculaire, il est nécessaire de réaliser une seconde extraction au moyen d'un écorceur (« skimmer ») placé à une distance du cône de prélèvement inférieure à Z_M . On supprime ainsi le risque de formation d'un disque de Mach, et le jet gazeux reste parfaitement représentatif du milieu réactionnel sondé. Dans nos conditions expérimentales, l'extrémité de l'écorceur se trouve à 16 mm de l'extrémité du cône de prélèvement en quartz.

I. 3. 3. Le collimateur

Il marque la transition entre la deuxième enceinte de prélèvement et l'enceinte d'analyse. Son diamètre doit être le plus faible possible afin d'abaisser la pression finale (qui doit être de l'ordre de 10^{-8} Torr). Dans notre cas, le collimateur présente un diamètre de 3 mm et il est placé à 150 mm de l'extrémité du cône en quartz.

I. 4. L'enceinte d'analyse

En aval du collimateur, le faisceau moléculaire arrive dans un troisième étage où règne une pression d'environ 10^{-8} Torr obtenue grâce à une pompe turbomoléculaire PFEIFFER TMU260 (débit volumique nominal 210 L/h), assistée d'une pompe primaire sèche à membranes VACUUBRAND, MD4T (débit volumique nominal 3,3 m³/h). L'ensemble du groupe de pompage est asservi par une commande électronique (PFEIFFER TCP380). La pression est mesurée avec une jauge compact « full range » PFEIFFER IKR250 ($7,6 \cdot 10^{-3}$ Torr $< P < 1,5 \cdot 10^{-9}$ Torr).

L'enceinte est équipée d'un piège cryogénique à azote liquide qui permet de piéger les composés polaires du gaz résiduel (principalement la vapeur d'eau). L'utilisation de ce système permet d'augmenter sensiblement la sensibilité du dispositif d'analyse.

Les espèces, présentes dans le faisceau moléculaire et représentatives de l'échantillon gazeux prélevé dans la flamme, sont analysées, au niveau du troisième étage, avec un filtre de masse quadripolaire.

L'enceinte d'analyse est protégée contre les pannes électriques, notamment afin d'éviter une éventuelle remise à pression atmosphérique. Ainsi, tout incident entraîne la fermeture automatique de deux vannes électropneumatiques disposées respectivement juste au dessous du collimateur et sur l'admission de la pompe turbomoléculaire. L'enceinte est alors complètement isolée du reste du dispositif expérimental, ce qui permet de maintenir une basse pression et de protéger ainsi le multiplicateur d'électrons secondaires du spectromètre de masse et d'éviter toute pollution du troisième étage.

Le **Tableau II.1** regroupe les principales caractéristiques des systèmes de pompage et de mesure de vide utilisés dans notre dispositif expérimental.

		Débit de pompage	Technologie de pompage	Pression (Torr)	Système de mesure de la pression
Enceinte de combustion		30 m ³ /h	pompe à palettes mono-étageée	40	jauge capacitive
1 ^{er} étage	vide primaire	3,3 m ³ /h	2 pompes sèches à membranes		
	vide secondaire	210 L/s	2 pompes turbomoléculaires simple flux à haut taux de compression	$\approx 10^{-4}$	jauge Pirani + jauge Penning à cathode froide
2 ^{ème} étage	vide primaire	3,3 m ³ /h	1 pompe sèche à membranes		
	vide secondaire	210 L/s	1 pompe turbomoléculaire simple flux à haut taux de compression	$\approx 10^{-6}$	jauge Penning à cathode froide
Enceinte d'analyse	vide primaire	3,3 m ³ /h	1 pompe sèche à membranes		
	vide secondaire	210 L/s	1 pompe turbomoléculaire simple flux à haut taux de compression	$\approx 10^{-8}$	jauge Penning à cathode froide

Tableau II.1. Caractéristiques des systèmes de pompage et de mesure du vide.

I. 5. Le spectromètre de masse

Le principe d'une analyse par spectrométrie de masse est basé sur la détermination des masses des molécules ou atomes présents dans l'échantillon étudié. Pour arriver à ce résultat, on commence par transformer une très petite quantité du composé à analyser en ions par un moyen adapté (bombardement avec des électrons, par exemple). Ces ions sont alors soumis, sous un très bon vide, à l'action d'un champ électrique et/ou magnétique. Les forces qui s'exercent sur ces ions permettent de déterminer leur rapport masse/charge.

Afin de réaliser par spectrométrie de masse l'analyse des espèces présentes dans le faisceau moléculaire, et donc à fortiori présentes dans la flamme, il est nécessaire de :

- produire des ions à partir de l'échantillon issu de la flamme (source d'ionisation),
- séparer les ions selon leur rapport m/e (filtre de masse),
- détecter et quantifier les ions sortant de l'analyseur (détecteur).

Le processus mis en œuvre pour l'analyse fait appel à un dispositif comprenant :

- une chambre d'ionisation par impact électronique voir photonique ;
- un filtre de masse quadripolaire ;
- un Multiplicateur d'Electrons Secondaires (MES) permettant d'une part la conversion du flux ionique en flux électronique et d'autre part l'amplification du signal ;
- un préamplificateur électromètre qui convertit le courant en tension puis l'amplifie ;
- un détecteur de phase synchrone qui discrimine le bruit du signal propre de la flamme, moyenne et amplifie le signal ainsi obtenu ;
- un module de commande et d'acquisition qui permet de gérer et de traiter le signal.

I. 5. 1. La source d'ions

La source d'ions correspond à la zone dans laquelle les espèces à analyser par le spectromètre de masse sont ionisées. Elle est constituée d'un ou plusieurs filaments de rhénium chauffés électriquement afin d'émettre des électrons. Les électrons émis par le filament et concentrés par une électrode de Wehnelt entrent par une fente dans la chambre d'ionisation. Ils sont ensuite accélérés perpendiculairement au faisceau moléculaire, puis entrent en collision avec l'échantillon gazeux. Une espèce A présente dans l'échantillon peut alors être ionisée selon le processus : $A + e^- \Rightarrow A^+ + 2e^-$.

Dans un choc il y a arrachement d'un électron, ce qui conduit à un ion porteur d'une charge élémentaire positive. Ce procédé est reproductible, ce qui permet d'identifier un composé en comparant son spectre à ceux d'une banque de spectres (spectrothèque).

L'espèce moléculaire ionisée A^+ (suite au bombardement électronique) donne naissance à une distribution d'ions directement proportionnelle à la pression partielle de l'échantillon A. Les ions sont ensuite extraits dans l'axe du faisceau moléculaire grâce à une série de lentilles électroniques. L'utilisation d'une telle source permet également de réaliser des analyses quantitatives. Dans notre cas, il s'agit d'une source d'ions à faisceaux croisés avec lentille ionique (BALZERS BN 845346-T). Elle est placée à 173 mm du point de prélèvement c'est à dire de l'orifice du cône en quartz.

L'intensité du bombardement constitue un premier moyen de discriminer les molécules du jet entre elles, suivant leur potentiel d'ionisation. L'énergie des électrons peut être fixée de quelques eV à 100 eV, par pas de 0,5 eV.

I. 5. 2. Le filtre de masse quadripolaire

Les ions produits au niveau de la source à partir des espèces parentes subissent une séparation qui dépend de leur rapport masse / charge (m/e). L'analyseur de masse de type quadripolaire est constitué de quatre barreaux d'électrodes cylindriques parallèles réalisés en molybdène. La discrimination en masse dans un analyseur quadripolaire est basée sur la stabilité des trajectoires des ions au sein d'un champ électrique Φ_0 ayant une composante alternative ($V_0 \cos\omega t$) et une composante continue (U) délivrées par un générateur haute fréquence (BALZERS QMH400) : $\Phi_0 = (U - V_0 \cos\omega t)$.

Le terme ω correspond à la fréquence de la composante alternative.

Les ions pénètrent à l'intérieur du système de barreaux suivant une direction longitudinale (z) dans laquelle ils conservent leur vitesse (**Figure II.2**). Cependant, ils sont soumis, suivant les directions (x) et (y), aux accélérations résultantes des forces dues aux champs électriques. La plupart des trajectoires suivies par les ions sont instables ; leur déviation par rapport à l'axe de l'analyseur est alors de plus en plus importante, ce qui entraîne leur perte. Les ions, pour lesquels la transmission à travers l'analyseur s'effectue avec succès, suivent une trajectoire dite stable leur permettant d'atteindre le détecteur.

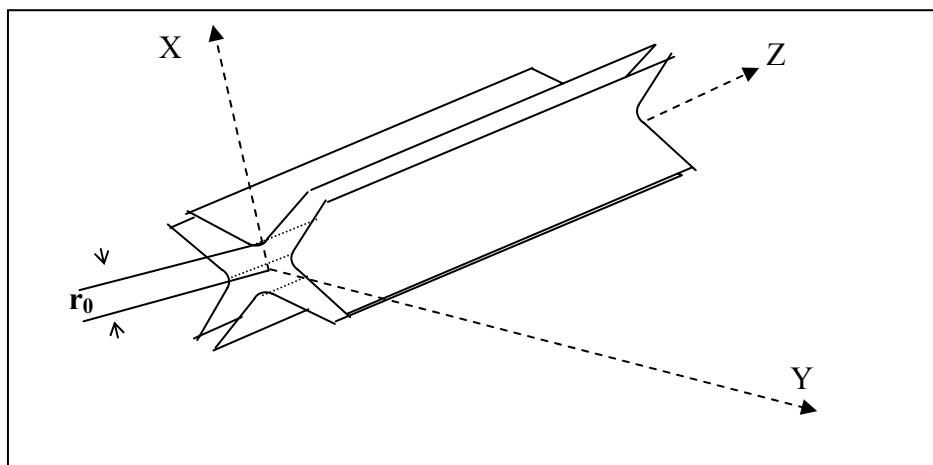


Figure II.2. Barres de l'analyseur de type quadripolaire.

La stabilité des ions au sein du quadripôle est représentée par les relations entre deux

termes \mathcal{A} et Q tels que :

$$\mathcal{A} = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2} \quad Q = \frac{4eV_0}{mr_0^2\omega^2}$$

Avec : ω = fréquence de la composante alternative,

U = composante continue du potentiel,

V_0 = terme de potentiel de la composante alternative,

e = charge de l'électron,

m = masse de l'ion,

$2r_0$ = espace entre les barreaux.

Pour un espace donné entre les deux barreaux ($2r_0$), la stabilité de la trajectoire d'un ion muni d'une valeur particulière de (m/e) dépend de la fréquence de la composante alternative (ω) et du rapport des amplitudes (U/V_0). En l'absence de tension continue ($U = 0$), la résolution devient nulle, c'est à dire qu'une grande quantité d'ions de masses différentes traverse l'analyseur et atteint le détecteur. La résolution maximale est obtenue pour un rapport $A/Q (= 2U/V_0)$ égale à 0,335. Si A et Q varient dans des conditions telles que le rapport A/Q est maintenu constant, la séparation en masse est alors obtenue en faisant varier la tension V_0 . La gamme de masse pouvant être étudiée avec notre dispositif est comprise entre 0,5 et 512 uma.

I. 5. 3. Le traitement du signal

Les ions sélectionnés par le filtre de masse sont ensuite déviés vers le Multiplicateur d'Electrons Secondaires (MES). Un courant primaire généré par le choc des espèces ioniques atteignant le détecteur est amplifié par le MES et produit finalement un signal global

proportionnel à la pression partielle de l'espèce moléculaire parente. Le MES est placé perpendiculairement à l'axe du flux ionique afin de réduire le bruit de fond. Il se compose de 16 dynodes montées en vis à vis sur plusieurs étages. Les ions frappent la première dynode qui convertit le flux ionique en flux électronique. Le rôle des 16 dynodes qui se succèdent est d'amplifier le flux électronique à chaque étage. Le MES permet ainsi d'atteindre un rapport d'amplification supérieur à 10^8 pour une tension de 3,5 keV à l'entrée, autorisant ainsi l'analyse de pressions partielles de l'ordre de 10^{-15} Torr. Le signal est ensuite traité par un convertisseur courant – tension (préamplificateur électromètre BALZERS EP 112) d'amplitude ± 10 V.

Dans le cas des analyses de structure de flammes, les signaux sont généralement de faible intensité, et sont donc susceptibles d'être « noyés » dans le bruit. On distingue le bruit non cohérent, qui prend naissance au niveau du détecteur et des amplificateurs, du bruit cohérent, comme les inductions parasites dues au réseau électrique ou, dans notre cas, le signal issu du gaz résiduel. Le bruit non cohérent est facilement éliminé par des réglages appropriés du système en usine. Pour éliminer le bruit cohérent, on fait appel à la détection « Lock-in ». Un disque en inox (appelé hacheur ou chopper) constitué de deux pales évidées est disposé dans la deuxième chambre d'extraction, à faible distance de l'écorceur. Il est en mouvement de rotation à la fréquence $f = 10$ Hz de sorte que, toutes les demi – périodes, le faisceau est isolé de l'enceinte d'analyse. En disposant, à la sortie de l'électromètre, d'un filtre réglé sur la fréquence du faisceau en aval du chopper, il est alors possible d'éliminer le signal provenant du gaz résiduel. Une photodiode placée perpendiculairement au hacheur délivre un signal de référence de même fréquence que le signal modulé. Le signal ainsi modulé à 10 Hz est analysé afin de séparer la composante « modulateur ouvert » (signal des gaz prélevés dans la flamme + gaz résiduels) et la composante « modulateur fermé » (gaz résiduels uniquement) au moyen d'un amplificateur à détection synchrone (7220 DSP Lock-In Amplifier EG&G Instruments).

Le module de commande et d'acquisition (BALZERS QMG 422) permet de piloter la source d'ions (paramètres d'émission électronique, d'extraction et de focalisation des ions, ...), le filtre quadripolaire (paramètres de résolution, calibrage de l'échelle de masse, ...), le MES (paramètres de gain) et l'électromètre (gamme de mesure). Les différentes commandes sont gérées directement à l'aide d'un micro-ordinateur et grâce au logiciel BALZERS QUADSTAR 422 Version 5.0.

I. 6. Caractéristiques des flammes

Une réaction de combustion est une réaction d'oxydation d'un combustible (hydrocarbure par exemple) par une espèce chimique oxydante, le comburant (O_2 de l'air par exemple). Elle induit un fort dégagement de chaleur et elle correspond à un taux de réaction raide et non linéaire (Loi d'Arrhénius).

Une flamme est une réaction de combustion qui se propage dans l'espace, généralement accompagnée d'émission lumineuse (= front de flamme, onde de combustion ou encore zone de combustion) dans le visible par désexcitation de certaines des espèces produites. Les propriétés de propagation spatiale de la flamme résultent d'un couplage étroit entre des processus chimiques (produisant rapidement de la chaleur et des espèces réactives) et des processus physiques de transport de matière (diffusion moléculaire) et de chaleur (convection). La formulation d'une théorie capable de caractériser une flamme nécessite donc des connaissances en dynamique des fluides, en cinétique chimique, en thermodynamique et en mathématique (dans le cas de la modélisation).

I. 6. 1. Critères de définition d'une flamme

Une flamme peut être désignée selon trois critères :

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

La nature et le nombre de réactifs

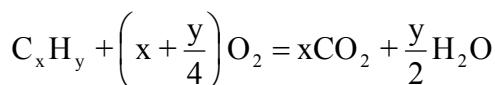
Les réactifs (mélange initial) peuvent être solides, liquides ou gazeux. Pour une flamme de décomposition, un seul réactif est à l'origine de la réaction de combustion. Plus fréquemment les flammes sont produites à partir de deux types de réactifs : le(s) comburant(s) et le(s) carburant(s). Une troisième espèce, inerte (Argon ou Azote), est souvent additionnée aux deux réactifs pour abaisser la température du milieu réactionnel.

Chaque espèce est caractérisée par sa fraction molaire X , définie comme le rapport de sa densité molaire sur la densité molaire totale. La composition du mélange est donnée sans ambiguïté par le facteur de richesse Φ , l'excès d'air E et par le facteur de dilution α .

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

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

La réaction globale de combustion d'un hydrocarbure C_xH_y avec l'oxygène peut s'écrire selon la réaction générale :



Dans ces conditions, nous pouvons alors exprimer le facteur de richesse Φ :

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

Dans le cas d'une flamme $CH_4/O_2/N_2$, $\Phi = \left(1 + \frac{4}{4} \right) \cdot \left(\frac{X_{CH_4}}{X_{O_2}} \right) = \frac{2 X_{CH_4}}{X_{O_2}}$

L'excès d'air E correspond à l'excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie de la réaction. On peut le définir à partir des relations suivantes : $E = \frac{X_{O_2}}{(X_{O_2})_{\text{stoechiométrique}}} - 1$,

dans les conditions stoechiométriques ($\Phi = 1$) : $(X_{O_2})_{\text{stoechiométrique}} = 2 X_{CH_4}$

donc

$$E = \frac{1}{\Phi} - 1$$

Le facteur de dilution α est le pourcentage de gaz inerte dans le mélange global : $\alpha = 100 X_i$, où X_i désigne la fraction molaire du gaz inerte utilisé comme diluant.

La méthode d'introduction des réactifs

Dans le cas d'une flamme de pré-mélange, les réactifs sont préalablement mélangés avant l'introduction et l'initiation de la combustion au niveau du brûleur. Dans le cas d'une flamme de diffusion, la rencontre du combustible avec le comburant a lieu suivant un processus de diffusion des espèces au niveau du brûleur qui est bien sûr de géométrie différente.

Le type d'écoulement

Dans le cas d'une flamme laminaire, la zone réactionnelle dépend du couplage entre les phénomènes de convection, la réaction chimique et les processus de transfert moléculaire. Dans le cas d'une flamme turbulente, des forces de cisaillement entre les écoulements gazeux engendrent des différences de vitesse locale de l'écoulement par rapport à la vitesse moyenne, ce qui entraîne la formation de « tourbillons ».

La transition entre ces deux types d'écoulement est observée pour une certaine valeur

du nombre de Reynolds Re :
$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot x}{\mu}$$

Avec ρ = la masse volumique du mélange gazeux ($g.m^{-3}$),
 v = la vitesse de l'écoulement des gaz ($m.s^{-1}$),
 x = la dimension critique du système (dans le cas d'un écoulement dans une conduite cylindrique, x est le diamètre du tube (m)),
 μ = la viscosité dynamique ($g.m^{-1}.s^{-1}$).

D'une manière générale, si la valeur du nombre de Reynolds est inférieure à 2000, l'écoulement est laminaire. Si on augmente la vitesse d'écoulement, le nombre de Reynolds augmente, des forces de friction sur les parois entraînent des tourbillons. Les filets gazeux ne sont plus parallèles, et l'écoulement devient turbulent. Généralement on peut considérer qu'un écoulement est turbulent si la valeur du nombre de Reynolds est supérieure à 2000.

I. 6. 2. Théorie des flammes unidimensionnelles

Pour appliquer la théorie simplifiée des flammes unidimensionnelles, préconisée par **Hirschfelder et al. (1954)**, aux processus physico-chimiques des flammes stabilisées sur brûleur, certaines conditions doivent être vérifiées :

- la flamme est unidimensionnelle, c'est à dire que tous ses paramètres macroscopiques ne varient que suivant une direction parallèle à l'écoulement gazeux. La seule coordonnée qui varie est la distance considérée comme positive à partir de la surface de brûleur,
- la pression reste constante,
- l'écoulement gazeux est laminaire et permanent pour que les grandeurs mesurées soient indépendantes du temps, c'est à dire en régime stationnaire,
- il n'y a pas de perte de chaleur par radiation,
- les effets dus à la viscosité sont négligeables,
- la diffusion thermique inverse, due aux gradients de concentrations, est négligée.

I. 6. 3. Paramètres des flammes étudiées

Nous avons étudié quatre flammes prémélangées $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$ stabilisées à 40 Torr, avec un débit total de 330 L/h et un excès d'air (E) de 5%. Le **Tableau II.2** regroupe les principales caractéristiques de ces quatre flammes.

	%CH ₄	%O ₂	%N ₂	%NO	%NH ₃	Débit total	Φ	E (%)	P (Torr)
CH ₄ /O ₂ /N ₂	10,6	22,4	67,0	0	0	330 L/h	0,95	5	40
CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO	10,6	22,4	66,9	0,1	0	330 L/h	0,95	5	40
CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃	10,6	22,4	66,8	0,1	0,1	330 L/h	0,95	5	40
CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NH ₃	10,6	22,4	66,9	0	0,1	330 L/h	0,95	5	40

Tableau II.2. Caractéristiques et conditions initiales de stabilisation des flammes étudiées.

II. METHODE D'ANALYSE DES ESPECES

Les profils de concentration (ou de fraction molaire) des espèces chimiques sont déterminés par deux techniques d'analyse. La majorité des profils des espèces a été déterminée par FM/SM. Nous allons d'abord, présenter la démarche expérimentale utilisée, ainsi que le principe de cette méthode. La procédure permettant d'aboutir à la concentration absolue de chacune des espèces mesurées, stables ou réactives, y est également explicitée.

Dans la deuxième partie, nous présentons la seconde technique expérimentale utilisée pour l'analyse de la structure des flammes. Cette approche analytique, complémentaire de la technique FM/SM, est la Spectroscopie d'Absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) associée à une cellule à gaz thermostatée. L'utilisation de l'IRTF a permis de compléter la base des données expérimentales obtenue par FM/SM. De plus, la technique IRTF est également utilisée pour l'étude paramétrique de la recombustion des NOx sur le réacteur semi pilote qui est présentée dans le chapitre IV.

II. 1. Détermination des profils qualitatifs des espèces par FM/SM

On entend par profil de concentration d'une espèce chimique, l'évolution de sa concentration (ou de sa fraction molaire dans notre cas) dans le milieu réactif en fonction du temps, c'est-à-dire dans notre cas (régime stationnaire) en fonction de la distance par rapport à la surface du brûleur. Les flammes étudiées étant uni - dimensionnelles, on ne considère pour les analyses que l'axe vertical de la flamme, avec comme référence la surface du brûleur. Le

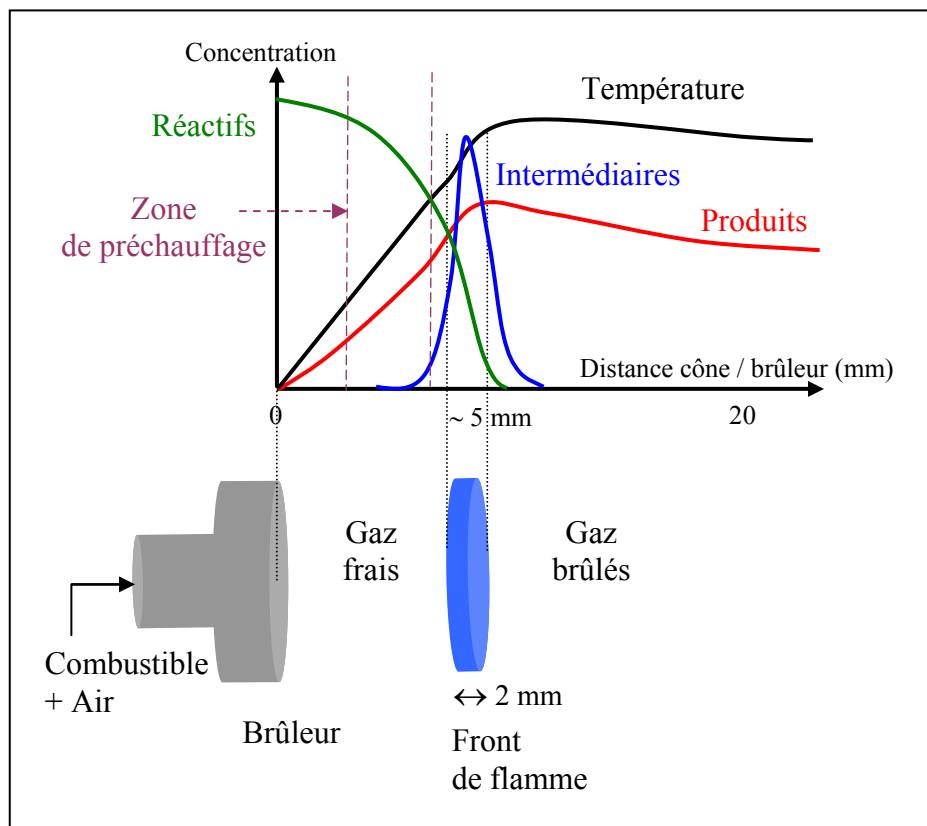
cône de prélèvement étant fixe, si on déplace le brûleur par rapport à l'orifice du cône de prélèvement, l'échantillon gazeux prélevé sera représentatif de la flamme au niveau de l'orifice. On peut considérer le volume échantillonné par le cône comme étant un cylindre, de section le diamètre de l'orifice du cône et de longueur 2 à 3 fois ce diamètre.

L'analyse par spectrométrie de masse va nous permettre de déterminer la concentration d'un grand nombre d'espèces présentes dans l'échantillon gazeux. Si on répète l'opération en plaçant le cône de prélèvement à différentes positions dans la flamme et en analysant de la même façon chacun des prélèvements gazeux, on pourra déterminer l'évolution de la concentration de chacune des espèces analysées. C'est cette démarche qui est adoptée pour les analyses de structure de flammes. Les profils quantitatifs sont ensuite obtenus, après étalonnage, en traçant l'évolution de la concentration d'une espèce (exprimée en fraction molaire) en fonction de la distance séparant le brûleur de l'orifice de prélèvement (exprimée en mm).

Les flammes analysées sont plates, uni – dimensionnelles, laminaires, prémélangées et stabilisées à basse pression. Ces caractéristiques permettent d'appréhender directement la cinétique du milieu réactionnel en s'affranchissant des problèmes de turbulence et d'inhomogénéité du milieu. Le fait de travailler à basse pression (40 Torr) permet de dilater la zone réactionnelle de la flamme et d'obtenir une bonne résolution spatiale.

Schématiquement, la flamme peut être divisée en plusieurs zones (**Figure II.3**) :

- la zone des gaz frais : cette partie correspond à la zone spatiale comprise entre le brûleur et la partie basse de la zone lumineuse ; dans nos conditions, la zone des gaz frais est caractérisée par une épaisseur de l'ordre de 5-6 mm ; elle correspond à l'initiation des réactions impliquées dans le processus de combustion ;
- la zone de préchauffage : la température augmente dans la zone de préchauffage. Les réactions s'amorcent par suite de la diffusion de la chaleur et des radicaux provenant de la zone réactionnelle ;
- la zone réactionnelle ou « front de flamme » : elle correspond à la partie lumineuse visible de la flamme. La couleur du front de flamme est directement liée aux espèces chimiques radicalaires présentes. Ainsi la couleur bleue correspond au rayonnement émis lors de la relaxation des radicaux CH excités. L'épaisseur du front de flamme peut atteindre 3-4 mm dans le cas d'une flamme stabilisée à 40 Torr ;
- la zone des gaz brûlés : la région se trouvant en aval du front de flamme correspond aux gaz brûlés. Dans nos conditions, on peut considérer que les gaz brûlés sont situés entre 10 mm et 20 mm du brûleur.



Comme on le constate sur la **Figure II.3**, les espèces présentes dans le milieu réactionnel peuvent être regroupées en trois familles selon l'allure générale de leur profil :

- les réactifs : ils correspondent au combustible et au comburant qui alimentent le brûleur. Leur profil d'évolution fait apparaître une diminution de leur concentration entre le brûleur et le début du front de flamme ;
- les intermédiaires : ces espèces chimiques commencent à être produites dans la zone des gaz frais et atteignent un maximum, en terme de concentration, dans le front de flamme. Elles sont ensuite rapidement consommées en aval de la zone réactionnelle de la flamme. Dans certaines conditions opératoires, il est possible de retrouver une concentration résiduelle non négligeable de ces espèces dans les gaz brûlés. D'une manière générale, on trouve ces espèces essentiellement dans le front de flamme ;
- les produits : ces espèces sont formées dans le front de flamme et leur concentration augmente pour généralement se « stabiliser » dans les gaz brûlés. Elles correspondent notamment aux produits de combustion classiques (CO, CO₂, H₂ et H₂O par exemple).

II. 2. Conditions d'analyse des espèces par spectrométrie de masse

Chaque espèce chimique est analysée par spectrométrie de masse en fonction du rapport masse / charge électrique (m/e) des ions qu'elle génère au niveau de la source d'ions. Pour une masse donnée, le signal obtenu peut correspondre à différentes espèces de masses très proches. Il est donc nécessaire dans un premier temps d'identifier les espèces responsables du signal mesuré pour un même rapport m/e. En effet le signal correspondant à un ion M^+ peut provenir directement de l'ionisation d'une espèce A ou de la fragmentation d'une espèce B plus lourde.

II. 2. 1. Cas général d'une espèce A

Dans la source d'ions, le bombardement électronique peut entraîner l'ionisation de l'espèce A selon le schéma suivant : $A + e^- \rightarrow A^{n+} + (n+1) e^-$ **(relation 1)**

L'ionisation simple ($n = 1$) se produit à partir d'une valeur seuil d'énergie des électrons. Cette valeur correspond à une valeur intrinsèque de l'espèce A appelée Potentiel d'Ionisation (noté PI, exprimé en eV). Au dessus de ce potentiel, le spectromètre est sensible à la présence de A et l'intensité I du signal délivré est donnée par la relation (2) :

$$I = S \cdot X \quad \text{(relation 2)}$$

Dans cette relation, S désigne le coefficient de sensibilité du spectromètre par rapport à l'espèce A et X la fraction molaire de A dans l'échantillon gazeux (le faisceau moléculaire dans notre cas).

$$\text{La fraction molaire de A (}X_A\text{) est définie par : } X_A = \frac{P_A}{P_T} \quad \text{(relation 3)}$$

Dans cette relation, P_A représente la pression partielle de A et P_T la pression totale de l'échantillon gazeux.

II. 2. 2. Cas particulier d'une espèce B plus lourde que A

Supposons maintenant la présence dans l'échantillon gazeux d'une espèce B plus lourde que A. Pour des électrons de grande énergie, B est susceptible de se fragmenter (en A + C par exemple) pour former l'ion A^+ selon le schéma :



L'énergie minimale pour mettre en œuvre ce processus est appelée Potentiel d'Apparition de A à partir de B (noté $PA_{A/B}$, appelé encore potentiel de fragmentation, et exprimé en eV) : $PA_{A/B} = PI_A + E_{A-C} > PI_A$ **(relation 5)**

Dans la relation (5), le terme E_{A-C} représente l'énergie de la liaison A-C (en eV).

A titre d'exemple, la **Figure II.4** représente l'évolution typique du signal mesuré en fonction de l'énergie des électrons incidents pour un rapport m/e égal à 17.

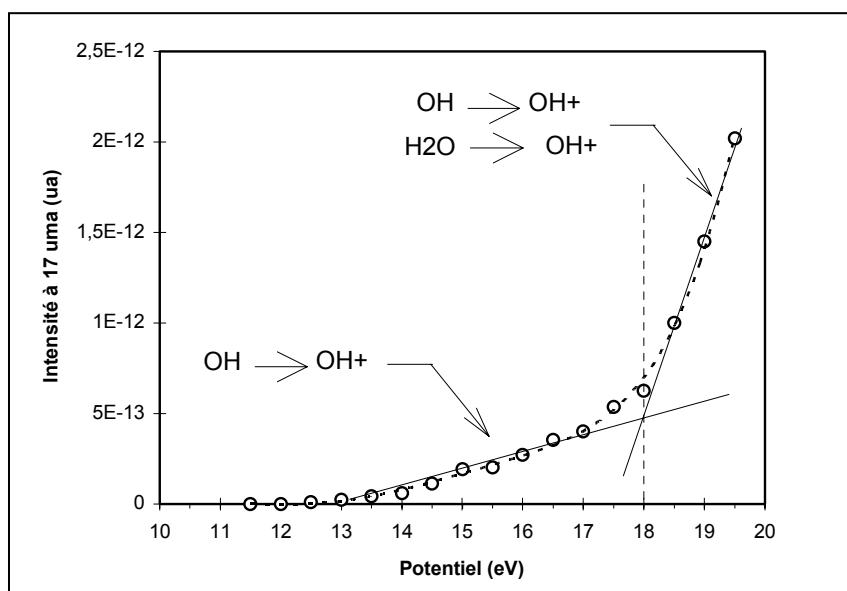


Figure II.4. Evolution du signal en fonction de l'énergie des électrons incidents pour le rapport m/e égal à 17.

L'évolution du signal fait apparaître deux parties :

- entre 13 eV et 17 eV, le signal mesuré varie linéairement avec le potentiel ; cette évolution est liée à l'ionisation du radical hydroxyle OH selon le schéma : $OH + e^- \rightarrow OH^+ + 2e^-$
- au delà de 17 eV, on note un changement de pente dans l'évolution du signal mesuré. Cette modification est directement liée à la contribution de la fragmentation de l'eau via le schéma suivant : $H_2O + e^- \rightarrow (OH + H + e^-) \rightarrow OH^+ + H + 2e^-$.

Au cours de l'analyse de l'espèce A en condition de flamme, il convient donc, pour pouvoir observer un signal représentatif de l'espèce A, de travailler avec une énergie supérieure à PI_A , mais inférieure à $PA_{A/B}$.

Dans le **Tableau II.3**, nous avons regroupé les potentiels d'ionisation (P.I.) théoriques et expérimentaux ainsi que les potentiels d'apparition (P.A.) théoriques des différentes espèces que nous avons pu mesurer dans les différentes flammes.

Les P.I. et P.A. théoriques proviennent des tables de **Rosenstock et al. (1977)**.

Masses (uma)	Espèces	P.I. (eV) théorique	P.I. (eV) expérimental	Interférences P.A. (eV) théorique	Potentiel de travail (eV)
1	H	13,3	13,5	Fragmentation de H ₂ P.A. = 17,3 H ₂ O P.A. = 19,6	H = 16 eV
2	H ₂	15,4	15,5	Fragmentation de H ₂ O P.A. = 20,5	H₂ = 19 eV
14	N	14,5		Fragmentation de N ₂ P.A. = 24,3 NH ₃ P.A. = 22,6 NO P.A. = 21,1 N ₂ O P.A. = 20	N non mesuré CH₂ = 14 eV
	CH ₂	10,4		Fragmentation de CH ₃ P.A. = 15 CH ₄ P.A. = 15,2 C ₂ H ₂ P.A. = 21 C ₂ H ₄ P.A. = 18 C ₃ H ₆ P.A. = 17	
15	CH ₃	9,8	10,5	Fragmentation de CH ₄ P.A. = 14,3	CH₃ = 13 eV
	NH	13,1		Fragmentation de HNCO P.A. = 17,3 NH ₃ P.A. = 17,1	NH non mesuré

Tableau II.3. Potentiels d'ionisation (P.I.) et d'apparition (P.A.) des espèces.

Massé (uma)	Espèces	P.I. (eV) théorique	P.I. (eV) expérimental	Interférences P.A. théorique	Potentiel de travail (eV)
16	CH ₄	12,7	13		CH₄ = 14,5 eV
	O	13,6	14	Fragmentation de O ₂ P.A. = 17,3 H ₂ O P.A. = 23 CO P.A. = 23,4 CO ₂ P.A. = 19,1	O = 16,5 eV
	NH ₂	11,4		Fragmentation de N ₂ O P.A. = 15,3 NO ₂ P.A. = 16,8 NH ₃ P.A. = 15,8 N ₂ H ₄ P.A. = 13,9	NH ₂ non mesuré
17	OH	13,2	13	Fragmentation de H ₂ O P.A. = 18,2	OH = 16 eV (corrigé / contributions NH ₃ et ¹³ CH ₄)
	NH ₃	10,2	10,5	Fragmentation de C ₂ H ₅ NH ₂ P.A. = 13	NH₃ = 12,5 eV
	¹³ CH ₄	12,7			
18	H ₂ O	12,6	13		H₂O = 24 eV
26	C ₂ H ₂	11,4	12	Fragmentation de C ₂ H ₄ P.A. = 13,2	C₂H₂ = 13 eV
	CN	14,5		Fragmentation de HCN P.A. = 19,4	CN non mesuré
27	HCN	13,6			HCN = 20 eV
	C ₂ H ₃	8,95		Fragmentation de C ₂ H ₄ P.A. = 13,2 C ₂ H ₆ P.A. = 15,2 C ₃ H ₆ P.A. = 13,7 C ₃ H ₈ P.A. = 13,3	(corrigé / contribution C ₂ H ₃)

Tableau II.3. Potentiels d'ionisation (P.I.) et d'apparition (P.A.) des espèces.
(Suite)

Masses (uma)	Espèces	P.I. (eV) théorique	P.I. (eV) expérimental	Interférences P.A. théorique	Potentiel de travail (eV)
28	C ₂ H ₄	10,5	10,5	Fragmentation de C ₂ H ₆ P.A. = 12,2	C₂H₄ = 13 eV
	CO	14	14	Fragmentation de CO ₂ P.A. = 19	CO = 16 eV (corrigé / contribution C ₂ H ₄)
	N ₂	15,6	16,5	Fragmentation de N ₂ H ₄ P.A. = 16,2 N ₂ O P.A. = 17,3	N₂ = 18 eV (corrigé / contributions C ₂ H ₄ et CO)
29	C ₂ H ₅	8,4		Fragmentation de C ₂ H ₆ P.A. = 12,8	C₂H₅ = 12 eV
	CHO	10			CHO non mesuré
	N ₂ H	12			N ₂ H non mesuré
30	C ₂ H ₆	11,6	12	Impossible de distinguer CH ₂ O de C ₂ H ₆	C₂H₆+CH₂O = 16 eV
	CH ₂ O	10,9			
	NO	9,3	10	Fragmentation de N ₂ O P.A. = 15 NO ₂ P.A. = 12,3 HNCO P.A. = 15,8	NO = 17 eV (corrigé / contributions masse 30)
	C ¹⁸ O	14			C ¹⁸ O non mesuré
32	O ₂	12,1	12,5		O₂ = 24 eV
	CH ₃ OH	10,9			CH ₃ OH non mesuré
	N ₂ H ₄	8,4			N ₂ H ₄ non mesuré
40	Ar	15,75			Ar = 25 eV
	C ₃ H ₄	10,36			C ₃ H ₄ non mesuré

Tableau II.3. Potentiels d'ionisation (P.I.) et d'apparition (P.A.) des espèces.
(Suite)

Masses (uma)	Espèces	P.I. (eV) théorique	P.I. (eV) expérimental	Interférences P.A. théorique	Potentiel de travail (eV)
42	C ₃ H ₆	9,7	10,5		C₃H₆ = 17 eV
43	CH ₃ CO	8			CH ₃ CO non mesuré
	CHNO	11,6			CHNO non mesuré
44	C ₃ H ₈	11,1			C ₃ H ₈ non mesuré
	CO ₂	13,8	14		CO₂ = 24 eV
	N ₂ O	12,8			N ₂ O non mesuré
45	C ₂ H ₅ O	9,1			
46	NO ₂	9,75		Fragmentation de CH ₃ NO ₂ P.A. = 12,6	NO ₂ non mesuré
	C ₂ H ₅ OH	10,5			C ₂ H ₅ OH non mesuré

Tableau II.3. Potentiels d'ionisation (P.I.) et d'apparitions (P.A.) des espèces.
(Suite et fin)

II. 3. Analyse des profils des espèces obtenus par FM/SM

Un réglage fin du potentiel d'accélération appliqué aux électrons bombardant les gaz échantillonés permet l'acquisition des profils d'intensité bruts de chaque espèce présente dans le faisceau moléculaire donc dans la flamme. Cependant, il n'est pas toujours possible, par le seul ajustement du potentiel, de séparer certaines espèces de même masse, ou encore, d'isoler certains composés, fragments ou espèces isotopiques de masse semblable et de potentiels d'apparition relativement proches.

Dans les paragraphes suivant nous décrivons les méthodes utilisées pour s'affranchir de ces problèmes. Seuls les cas les plus représentatifs sont décrits.

II. 3. 1. Discrimination des espèces de même masse selon leur énergie d'ionisation

La fraction molaire X_i d'une espèce i peut s'exprimer au moyen de la relation

suivante :
$$X_i = \frac{Q_j}{Q_i} \cdot \frac{I_i}{I_j} \cdot X_j \quad (\text{relation 6})$$

Les termes Q_i et Q_j correspondent aux sections efficaces relatives d'ionisation moléculaire des espèces i et j . L'espèce chimique j constitue l'espèce de référence pour l'étalonnage de l'espèce i . L'espèce j est une molécule stable qui doit être « similaire » à

l'espèce i à calibrer. Les termes I_i et I_j correspondent aux intensités relatives à l'espèce i et à son espèce de référence j mesurées dans la flamme ; ces intensités doivent être mesurées avec le même incrément par rapport aux potentiels d'ionisation de l'espèce i et de sa référence j . La détermination des sections efficaces d'ionisation des espèces i et j se fait en appliquant la loi d'additivité des sections efficaces relatives d'ionisation atomique (**Puechberty, 1980** ; **Vandooren et al., 1981 ; 1992**).

$$\begin{aligned} \text{Ainsi on a : } Q_{\text{CH}_4} &= Q_{\text{C}} + 4Q_{\text{H}} & Q_{\text{CH}_3} &= Q_{\text{C}} + 3Q_{\text{H}} \\ Q_{\text{C}_2\text{H}_5} &= 2Q_{\text{C}} + 5Q_{\text{H}} & Q_{\text{HCN}} &= Q_{\text{H}} + Q_{\text{C}} + Q_{\text{N}} \end{aligned}$$

Les valeurs des sections efficaces d'ionisation atomique Q_{C} , Q_{H} , Q_{N} et Q_{O} sont respectivement égales à $(1,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2)$, $(0,65 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2)$, $(3,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2)$ et $(1,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2)$.

Prenons comme exemple la masse 28 avec un potentiel d'étude de 16 eV. Dans ces conditions, le signal mesuré $I_{\text{masse } 28}(16 \text{ eV})$ va prendre en compte les contributions des espèces CO ($I_{\text{CO}}(16 \text{ eV})$) et C_2H_4 ($I_{\text{C}_2\text{H}_4}(16 \text{ eV})$) puisque le potentiel d'ionisation de C_2H_4 est de 10,5 eV et celui de CO de 14 eV. Le signal mesuré est donc le suivant :

$$I_{\text{masse } 28}(16 \text{ eV}) = I_{\text{CO}}(16 \text{ eV}) + I_{\text{C}_2\text{H}_4}(16 \text{ eV}) \quad (\text{relation 7})$$

Si on souhaite mesurer uniquement la contribution de CO, il va falloir corriger le signal mesuré de la contribution de C_2H_4 . La première étape consiste à établir le profil de la masse 28 pour un potentiel d'étude de 13 eV. Dans ces conditions, le signal mesuré est uniquement dû à la présence de C_2H_4 . La seconde étape est la mesure du profil de la masse 28 pour un potentiel d'étude de 16 eV. Dans ces conditions, le signal mesuré est la somme des contributions de CO et de C_2H_4 .

Ensuite, on va mesurer le rapport des sections efficaces d'ionisation de C_2H_4 au potentiel d'étude de 16 eV et au potentiel pour lequel il n'y a pas de contribution de CO (13 eV). Ce rapport peut être facilement mesuré à froid et au moyen d'un mélange étalon :

$$\frac{Q_{\text{C}_2\text{H}_4}(13 \text{ eV})}{Q_{\text{C}_2\text{H}_4}(16 \text{ eV})} = \frac{I_{\text{C}_2\text{H}_4}(13 \text{ eV})}{I_{\text{C}_2\text{H}_4}(16 \text{ eV})} = \beta \quad (\text{relation 8})$$

D'après **Mahnen (1973)** le rapport des coefficients de sensibilité S_i/S_j de deux espèces i et j , est indépendant de la température. On peut donc considérer que les variations des sections efficaces de C_2H_4 sont les mêmes à froid et à chaud et ceci en tout point de la flamme, ce qui signifie que le terme β (relation 8) est indépendant de la température.

Il devient alors facile d'exprimer le signal à la masse 28 corrigé de la contribution de C₂H₄ :

$$I_{CO}(16 \text{ eV}) = I_{\text{masse } 28}(16 \text{ eV}) - I_{C_2H_4}(16 \text{ eV}) = I_{\text{masse } 28}(16 \text{ eV}) - \frac{I_{C_2H_4}(13 \text{ eV})}{\beta} \quad (\text{relation 9})$$

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir corriger le signal mesuré des contributions gênantes de façon relativement simple. De plus, la méthode peut être appliquée à n'importe quelle masse. La seule nécessité est de disposer d'un écart suffisant entre les potentiels d'ionisation des espèces impliquées. Les principales sources d'incertitudes sont :

- l'hypothèse que le terme β est indépendant de la température, ce qui est difficile à vérifier ;
- dans le cas où on a une grande différence de concentration entre les deux espèces impliquées, la correction peut être entachée d'erreur.

II. 3. 2. Discrimination spatiale des espèces de même masse

Considérons le signal mesuré à la masse 16. Le profil brut, mesuré à cette masse, résulte des contributions du méthane et de l'oxygène atomique (dans le cas de flammes ensemencées avec de grandes quantités d'ammoniac, la contribution du radical amidogène NH₂ devrait également être prise en compte).

Le signal total mesuré à la masse 16 à n'importe quelle distance (z) dans la flamme ($I_{\text{masse } 16}(z)$) est donc égal à la somme des signaux dûs au méthane ($I_{CH_4}(z)$) et à l'oxygène atomique ($I_O(z)$) :

$$I_{\text{masse } 16}(z) = I_{CH_4}(z) + I_O(z) \quad (\text{relation 10})$$

Le problème qui se pose est que les potentiels d'ionisation du méthane et de l'oxygène atomique sont respectivement de 12,7 eV et de 13,6 eV. La proximité de ces deux valeurs ($\Delta P.I. = 0,9 \text{ eV}$) et les spécificités de notre système d'analyse ne permettent pas de séparer efficacement ces deux contributions à partir de leur potentiel d'ionisation. La méthode de correction utilisée est donc celle de la discrimination spatiale : ces deux espèces ne sont pas présentes en concentration importante au même endroit dans la flamme et par conséquent, elles peuvent être étudiées séparément.

Le profil du méthane montre une consommation continue à proximité du brûleur, alors qu'à l'opposé, l'oxygène atomique voit sa concentration augmenter au fur à mesure que l'on s'éloigne du brûleur. Le méthane se trouvant en grande concentration, sa mesure peut se faire à un potentiel proche du potentiel d'ionisation, par exemple à 14,5 eV. Le profil brut mesuré à ce potentiel ne montre aucun signal résiduel dans les gaz brûlés, ce qui signifie que la quantité

d'oxygène atomique est trop faible pour être mise en évidence et donc pour perturber la mesure du profil de CH₄. Ainsi, en travaillant à un potentiel de 14,5 eV, l'obtention du profil d'intensité du méthane libre de toute interférence est rendue possible même si le potentiel de travail est supérieur à celui d'ionisation de l'oxygène atomique.

Par contre, si on augmente le potentiel de travail à 16,5 eV pour pouvoir mesurer l'oxygène atomique, le signal mesuré va prendre en compte la contribution de O mais également celle de CH₄ :

$$I_{\text{masse } 16}^{16,5 \text{ eV}}(z) = I_{\text{CH}_4}^{16,5 \text{ eV}}(z) + I_{\text{O}}^{16,5 \text{ eV}}(z) \quad (\text{relation 10bis})$$

Il est alors nécessaire de corriger le signal mesuré de la contribution du méthane. Pour cela, on considère à juste titre que le signal mesuré à proximité du brûleur est uniquement lié à la contribution du méthane dont on connaît le profil établi à 14,5 eV. En utilisant une procédure similaire à celle décrite dans la partie précédente, on peut donc déterminer la contribution théorique du méthane au profil de la masse 16 mesuré à 16,5 eV :

$$I_{\text{CH}_4}^{16,5 \text{ eV}}(z) = \frac{I_{\text{CH}_4}^{16,5 \text{ eV}}(z=0)}{I_{\text{CH}_4}^{14,5 \text{ eV}}(z=0)} \times I_{\text{CH}_4}^{14,5 \text{ eV}}(z) \quad (\text{relation 11})$$

Avec :

- $I_{\text{CH}_4}^{16,5 \text{ eV}}(z)$: contribution du méthane au signal mesuré à la masse 16 à la distance (z) et pour un potentiel d'étude de 16,5 eV ;
- $I_{\text{CH}_4}^{14,5 \text{ eV}}(z)$: contribution du méthane au signal mesuré à la masse 16 à la distance (z) et pour un potentiel d'étude de 14,5 eV ;
- $I_{\text{CH}_4}^{16,5 \text{ eV}}(z=0)$: contribution du méthane au signal mesuré à la masse 16 à la distance (z = 0) et pour un potentiel d'étude de 16,5 eV ;
- $I_{\text{CH}_4}^{14,5 \text{ eV}}(z=0)$: contribution du méthane au signal mesuré à la masse 16 à la distance (z = 0) et pour un potentiel d'étude de 14,5 eV ;

La détermination de $I_{\text{CH}_4}^{16,5 \text{ eV}}(z)$ en tout point de la flamme permet finalement de déterminer le profil de l'oxygène atomique à l'aide de la relation 10bis :

$$I_{\text{O}}^{16,5 \text{ eV}}(z) = I_{\text{masse } 16}^{16,5 \text{ eV}}(z) - I_{\text{CH}_4}^{16,5 \text{ eV}}(z) = I_{\text{masse } 16}^{16,5 \text{ eV}}(z) - \frac{I_{\text{CH}_4}^{16,5 \text{ eV}}(z=0)}{I_{\text{CH}_4}^{14,5 \text{ eV}}(z=0)} \times I_{\text{CH}_4}^{14,5 \text{ eV}}(z) \quad (\text{relation 12})$$

II. 3. 3. Cas des interférences isotopiques

La présence d'isotopes pour un élément donné au sein du milieu réactionnel peut également générer des interférences et donc perturber la mesure du profil de certaines espèces.

C'est notamment le cas des mesures réalisées pour la masse 17 où on observe une contribution isotopique de $^{13}\text{CH}_4$ au signal provenant du radical hydroxyle OH :

$$I_{\text{masse } 17}^{16\text{eV}}(z) = I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}} + I_{\text{OH}}^{16\text{eV}}(z) \quad (\text{relation 13})$$

Dans les flammes de méthane étudiées, la contribution de $^{13}\text{CH}_4$ est importante et modifie fortement le profil du radical hydroxyle.

Deux méthodes de correction peuvent être utilisées pour prendre en compte la contribution de $^{13}\text{CH}_4$ au signal mesuré à la masse 17.

La première méthode (**Musick, 1997**) est similaire à la procédure décrite dans le cas d'une discrimination spatiale d'espèces de même masse. Elle revient à considérer qu'à proximité du brûleur ($z = 0$) le signal mesuré à la masse 17 est uniquement lié à la présence de $^{13}\text{CH}_4$. En considérant le profil de CH_4 déjà établi, il est possible de déterminer le profil de $^{13}\text{CH}_4$ dans les conditions d'analyse de OH (potentiel de 16 eV) :

$$I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}}(z) = \frac{I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}}(z=0)}{I_{\text{CH}_4}^{14,5\text{eV}}(z=0)} \times I_{\text{CH}_4}^{14,5\text{eV}}(z) \quad (\text{relation 14})$$

Avec :

- $I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}}(z)$: contribution de $^{13}\text{CH}_4$ au signal mesuré à la masse 17 à la distance (z) et pour un potentiel d'étude de 16 eV ;
- $I_{\text{CH}_4}^{14,5\text{eV}}(z)$: contribution du méthane au signal mesuré à la masse 16 à la distance (z) et pour un potentiel d'étude de 14,5 eV ;
- $I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}}(z=0)$: contribution de $^{13}\text{CH}_4$ au signal mesuré à la masse 17 à la distance ($z=0$) et pour un potentiel d'étude de 16 eV ;
- $I_{\text{CH}_4}^{14,5\text{eV}}(z=0)$: contribution du méthane au signal mesuré à la masse 16 à la distance ($z=0$) et pour un potentiel d'étude de 14,5 eV ;

La contribution du méthane isotopique ($I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}}(z)$) ainsi calculée peut alors être soustraite du profil mesuré à la masse 17 ($I_{\text{masse } 17}^{16\text{eV}}(z)$) :

$$I_{\text{OH}}^{16\text{eV}}(z) = I_{\text{masse } 17}^{16\text{eV}}(z) - I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}} = I_{\text{masse } 17}^{16\text{eV}}(z) - \frac{I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}}(z=0)}{I_{\text{CH}_4}^{14,5\text{eV}}(z=0)} \times I_{\text{CH}_4}^{14,5\text{eV}}(z) \quad (\text{relation 15})$$

La seconde méthode (**Lazzara et al., 1973**), permet de déterminer la contribution de $^{13}\text{CH}_4$ au signal mesuré à la masse 17 en établissant le profil du méthane à partir du signal mesuré à la masse 15 issu de la fragmentation de CH_4 .

Dans un premier temps, on mesure, au voisinage du brûleur, les signaux aux masses 17 et 15 dans les conditions d'étude de OH (16 eV). A cette position, les deux signaux sont uniquement dus à la présence de CH_4 (carbone 12 et carbone 13) :

$$I_{\text{masse } 15}^{16\text{eV}}(z=0) = I_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3}^{16\text{eV}}(z=0) \quad (\text{relation 16})$$

$$I_{\text{masse } 17}^{16\text{eV}}(z=0) = I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}}(z=0) \quad (\text{relation 17})$$

On déduit de ces deux mesures le rapport β des intensités obtenues à 17 et 15 uma :

$$\beta = \frac{I_{\text{masse } 17}^{16\text{eV}}(z=0)}{I_{\text{masse } 15}^{16\text{eV}}(z=0)} = \frac{I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}}(z=0)}{I_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3}^{16\text{eV}}(z=0)} \quad (\text{relation 18})$$

Ensuite, on établit simultanément le long de la flamme le profil de la masse 17, et celui de la masse 15, et ceci toujours dans les mêmes conditions de réglage de la chaîne analytique. Ces deux profils permettent de déterminer le profil du radical OH :

$$I_{\text{masse } 15}^{16\text{eV}}(z) = I_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3}^{16\text{eV}}(z) \quad (\text{relation 16bis})$$

$$I_{\text{masse } 17}^{16\text{eV}}(z) = I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}}(z) + I_{\text{OH}}^{16\text{eV}}(z) \quad (\text{relation 13})$$

et donc : $I_{\text{OH}}^{16\text{eV}}(z) = I_{\text{masse } 17}^{16\text{eV}}(z) - I_{^{13}\text{CH}_4}^{16\text{eV}}(z) = I_{\text{masse } 17}^{16\text{eV}}(z) - \beta \cdot I_{\text{masse } 15}^{16\text{eV}}(z) \quad (\text{relation 19})$

Les deux méthodes présentées permettent de déterminer le profil du radical OH. La seconde approche présente l'intérêt d'utiliser deux profils mesurés simultanément et avec les mêmes paramètres analytiques. Cependant, elle ne peut pas être utilisée de façon fiable s'il existe dans le milieu réactionnel une autre contribution que le méthane à la masse 15. C'est notamment le cas des flammes ensemencées en ammoniac où la fragmentation de NH_3 peut interférer avec le profil de la masse 15.

Les deux méthodes ont été utilisées, elles conduisent aux mêmes résultats, nous avons utilisé la première méthode, plus simple à mettre en œuvre, pour établir le profil de OH.

II. 3. 4. Mesure du profil de HCN à la masse 27

La mesure de l'acide cyanhydrique HCN à la masse 27 présente une interférence avec le radical C_2H_3 qui est également un intermédiaire réactionnel. Ces deux espèces se trouvent donc présentes dans la même zone de la flamme, c'est à dire dans le front de flamme. Les potentiels d'ionisation de HCN et C_2H_3 sont respectivement égaux à 13,6 eV et 9 eV. De plus, C_2H_3 est caractérisé par des potentiels d'apparition, à partir des principaux intermédiaires hydrocarbonés en C_2 et C_3 (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 et C_3H_8), proches de 13 eV. Ces paramètres montrent que la mesure du profil de HCN à la masse 27 peut être entachée de nombreuses incertitudes du fait des multiples origines possibles d'une contribution de C_2H_3 .

Dans nos conditions de flamme, aucun signal n'a pu être mesuré à la masse 27 pour une énergie inférieure au potentiel d'ionisation de HCN (13,6 eV). Ceci montre que C_2H_3 , dont le potentiel d'ionisation est de 9 eV, n'est pas présent en quantité significative dans nos flammes et que la contribution directe de cette espèce peut donc être négligée. Si on augmente l'énergie des électrons pour disposer d'une sensibilité suffisante, la contribution de C_2H_3 à partir de C_2H_4 et C_2H_6 ne peut plus être négligée. Ainsi à 20 eV, le signal mesuré dans la flamme à la masse 27 ($I_{\text{masse } 27}^{20\text{eV}}(z)$) est la somme des contributions de HCN ($I_{\text{HCN}}^{20\text{eV}}(z)$) et de C_2H_3 ($I_{C_2H_3}^{20\text{eV}}(z)$) provenant de la fragmentation des intermédiaires hydrocarbonés :

$$I_{\text{masse } 27}^{20\text{eV}}(z) = I_{\text{HCN}}^{20\text{eV}}(z) + I_{C_2H_3}^{20\text{eV}}(z) \quad (\text{relation 20})$$

Dans la flamme de référence $CH_4/O_2/N_2$ où les quantités de HCN sont faibles (inférieures au ppm), on peut considérer que le signal mesuré à la masse 27 est uniquement lié à la fragmentation des intermédiaires hydrocarbonés et plus particulièrement de C_2H_4 et C_2H_6 (environ 500 ppm pour chacune de ces espèces, contre environ 6 ppm pour C_3H_6 et C_2H_8). Pour prendre en compte la contribution de ces deux espèces dans des flammes riches en HCN, il est donc nécessaire de déterminer au préalable les facteurs suivants dans des mélanges étalons :

$$\alpha = \frac{I_{\text{masse } 28}^{13,5\text{eV}}(C_2H_4)}{I_{\text{masse } 27}^{20\text{eV}}(C_2H_4)} \quad (\text{relation 21})$$

$$\text{et } \beta = \frac{I_{\text{masse } 30}^{16\text{eV}}(C_2H_6)}{I_{\text{masse } 27}^{20\text{eV}}(C_2H_6)} \quad (\text{relation 22})$$

Ainsi, à l'aide des relations (20), (21) et (22), il sera possible de déterminer le profil de HCN :

$$I_{\text{HCN}}^{20\text{eV}}(z) = I_{\text{masse } 27}^{20\text{eV}}(z) - I_{\text{C}_2\text{H}_3}^{20\text{eV}}(z) = I_{\text{masse } 27}^{20\text{eV}}(z) - \left(\frac{I_{\text{masse } 28}^{13,5\text{eV}}(\text{C}_2\text{H}_4)}{\alpha} + \frac{I_{\text{masse } 30}^{16\text{eV}}(\text{C}_2\text{H}_6)}{\beta} \right) \quad (\text{relation 23})$$

Puechberty (1980) propose même de simplifier la méthode en considérant que, dans des flammes similaires aux nôtres, la contribution majoritaire des intermédiaires hydrocarbonés à la mesure à la masse 27 est celle de C_2H_4 . Ce qui revient finalement à s'affranchir de la contribution de C_2H_6 .

Pour établir les profils de HCN dans les différentes flammes étudiées, nous avons simplifié ce mode de correction en considérant que finalement la contribution des intermédiaires hydrocarbonés à la mesure du signal à la masse 27 peut être mesurée directement dans la flamme de référence $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. En effet, si on considère que, dans cette flamme, la concentration de HCN est très faible comparée à celles des principaux intermédiaires hydrocarbonés, cela signifie que le profil mesuré à la masse 27 correspond au profil des interférences liées à la présence de ces intermédiaires. En supposant que l'ensemencement de cette flamme avec NO et / ou NH_3 ne va pas modifier de façon significative les profils de ces espèces (ce qui sera vérifié par la suite), on peut donc établir le profil de HCN en soustrayant au profil de la masse 27 obtenu dans les flammes ensemencées celui obtenu dans la flamme de référence. Le résultat obtenu correspond ainsi au profil de HCN recherché. On peut estimer que ce mode d'obtention de HCN n'induit pas plus d'incertitudes que celui décrit plus haut si les hypothèses de départ sont vérifiées. De plus, cette approche s'avère beaucoup plus simple à mettre en œuvre.

Les profils du monoxyde d'azote ont également été établis en suivant cette procédure. Les interférences liées à la masse 30 ont donc été déterminées en établissant le profil de cette masse dans la flamme méthane / air avec les mêmes paramètres de la chaîne d'analyse que ceux utilisés pour NO. Ce profil a ensuite été soustrait à celui obtenu dans les flammes méthane / air ensemencées avec NO et / ou NH_3 .

II. 4. Méthodes de calibrage : mesures par FM/SM

Dans cette partie, nous allons décrire les méthodes utilisées pour calibrer en concentration absolue les profils d'évolution relative des espèces mesurées par FM/SM.

II. 4. 1. Cas des espèces stables CH₄, NO, NH₃, O₂, H₂, CO₂, CO et H₂O

La fraction molaire X_i d'une espèce est reliée à l'intensité I_i du signal mesuré par spectrométrie de masse au moyen de la relation : $I_i = S_i X_i$ **(relation 24)**

Dans cette expression, S_i représente le coefficient de sensibilité du spectromètre par rapport à l'espèce i . Les espèces stables présentes dans la flamme sont calibrées à partir de mélanges étalons (**Tableau II.4**).

Espèces à étalonner	Mélange étalon utilisé			
	H ₂	CO	CO ₂	Ar
H ₂ , CO, CO ₂ , Ar	4,962%	10,02%	9,99%	QS
Espèces à étalonner	Mélange étalon utilisé			
	CH ₄	O ₂	N ₂	NO
CH ₄ , O ₂ , N ₂ , NO, NH ₃	10,6%	22,4%	67%	0,1%
NH ₃				
Espèces à étalonner	Mélange étalon utilisé			
	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆
C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , CO ₂ , H ₂ , Ar	0,0305%	0,205%	0,0304%	0,0101%
C ₃ H ₈				0,103%
CO ₂				5%
H ₂				5%
Ar				QS

Tableau II.4. Caractéristiques des mélanges étalons utilisés pour le calibrage des espèces stables.

La différence de température entre le mélange étalon, généralement à température ambiante, et la flamme (600 K < T < 2000 K), entraîne néanmoins une variation non négligeable de la densité des espèces au sein du faisceau moléculaire ce qui ne permet pas un étalonnage direct. **Mahnen (1973)** a cependant montré que le rapport des coefficients de sensibilité S_i/S_j de deux espèces i et j , est indépendant de la température. Il est donc à priori possible de calibrer n'importe quelle espèce stable i par rapport à une espèce j choisie comme

référence :
$$(X_i)_{\text{flamme}} = \left(\frac{S_j}{S_i} \right)_{\text{à froid}} \cdot \left(\frac{I_i}{I_j} \right)_{\text{flamme}} \cdot (X_j)_{\text{flamme}}$$
 (relation 25)

Les gaz brûlés des flammes étudiées sont essentiellement constitués des espèces stables O₂, CO, CO₂, H₂, H₂O et N₂, et des espèces labiles H, O et OH.

Les espèces CH₄, NO, NH₃, O₂, CO, CO₂ et H₂ ont été calibrées en utilisant la relation (25) et en prenant l'argon comme espèce de référence. Dans ce but, les flammes ont été ensemencées avec 1500 ppm d'argon. Avant le calibrage, nous avons vérifié que l'ensemencement en argon n'induisait pas de modification significative de la structure des flammes.

A titre d'exemple, l'application de la relation (25) à l'étalonnage des espèces (O₂, H₂, CO₂ et CO) conduit aux relations suivantes :

$$(X_{O_2})_{\text{flamme}} = \left(\frac{S_{\text{Ar}}}{S_{O_2}} \right)_{\text{mélange étalon}} \cdot \left(\frac{I_{O_2}}{I_{\text{Ar}}} \right)_{\text{flamme}} \cdot (X_{\text{Ar}})_{\text{flamme}} \quad (\text{relation 26})$$

$$(X_{H_2})_{\text{flamme}} = \left(\frac{S_{\text{Ar}}}{S_{H_2}} \right)_{\text{mélange étalon}} \cdot \left(\frac{I_{H_2}}{I_{\text{Ar}}} \right)_{\text{flamme}} \cdot (X_{\text{Ar}})_{\text{flamme}} \quad (\text{relation 27})$$

$$(X_{CO_2})_{\text{flamme}} = \left(\frac{S_{\text{Ar}}}{S_{CO_2}} \right)_{\text{mélange étalon}} \cdot \left(\frac{I_{CO_2}}{I_{\text{Ar}}} \right)_{\text{flamme}} \cdot (X_{\text{Ar}})_{\text{flamme}} \quad (\text{relation 28})$$

$$(X_{CO})_{\text{flamme}} = \left(\frac{S_{\text{Ar}}}{S_{CO}} \right)_{\text{mélange étalon}} \cdot \left(\frac{I_{CO}}{I_{\text{Ar}}} \right)_{\text{flamme}} \cdot (X_{\text{Ar}})_{\text{flamme}} \quad (\text{relation 29})$$

Pour chacune de ces espèces, l'intensité est mesurée successivement en présence de la flamme dans les gaz brûlés (zone où la concentration de ces espèces est relativement constante), puis dans le mélange étalon à froid en conservant les mêmes réglages du spectromètre de masse et du détecteur de phase Lock-in. Il est également nécessaire d'attendre un laps de temps suffisant (environ 15 minutes) entre les deux mesures afin que la température des gaz soit bien stabilisée et bien reproduite d'un calibrage à l'autre.

Le calibrage de l'eau doit se faire différemment du fait de la difficulté de disposer de mélanges étalons à base de vapeur d'eau. L'étalonnage est donc réalisé en se basant sur les bilans matière (**Annexe III**). Ainsi, les rapports C/O et C/H, déterminés en fonction des débits d'alimentation du brûleur, doivent rester constants en tout point de la flamme.

Cette conservation se traduit par l'écriture des deux relations suivantes (30a) et (30b) :

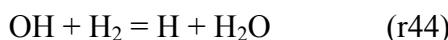
$$\left(\frac{C}{O}\right) = \left(\frac{X_{CH_4}}{2X_{O_2}}\right)_{mélange initial} = \left(\frac{X_{CO} + X_{CO_2}}{2X_{O_2} + 2X_{CO_2} + X_{CO} + X_{H_2O}}\right)_{gaz brûlés} \quad (\text{relation 30a})$$

$$\left(\frac{C}{H}\right) = \left(\frac{X_{CH_4}}{4X_{CH_4}}\right)_{mélange initial} = \left(\frac{X_{CO} + X_{CO_2}}{2X_{H_2} + 2X_{H_2O}}\right)_{gaz brûlés} = \frac{1}{4} \quad (\text{relation 30b})$$

L'étalonnage de H_2O au moyen de l'une ou l'autre de ces deux relations n'a pas mis en évidence de différence significative.

II. 4. 2 Cas des espèces labiles H, O et OH

Le calibrage en concentration absolue des espèces labiles H, O et OH ne peut pas se faire selon la procédure décrite précédemment à cause de la grande réactivité de ces espèces. Les fractions molaires de H, O et OH sont donc déterminées en utilisant la méthode du « pseudo-équilibre » dans les gaz brûlés. **Peeters et Mahnen (1973)** ont montré que dans le cas de flammes basse pression CH_4/O_2 , les réactions suivantes sont équilibrées dans la région des gaz brûlés :



Les fractions molaires X_O , X_H et X_{OH} peuvent alors être exprimées à partir des constantes d'équilibre de ces trois réactions :

$$X_{OH} = \left(K_{46} \quad X_{H_2} \quad X_{O_2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{relation 31})$$

$$X_H = \frac{K_{44} \quad X_{H_2} \quad X_{OH}}{X_{H_2O}} \quad (\text{relation 32})$$

$$X_O = \frac{K_{43} \quad X_H \quad X_{O_2}}{X_{OH}} \quad (\text{relation 33})$$

Les concentrations des espèces O_2 , H_2 et H_2O ont été déterminées suivant la méthode décrite précédemment. A partir de la température mesurée dans les gaz brûlés, les constantes d'équilibre sont calculées en utilisant les données thermodynamiques des espèces mises en jeu (**Janaf, 1971**), ce qui permet de déterminer X_O , X_H et X_{OH} .

Avant d'appliquer cette méthode, il est toutefois nécessaire de vérifier l'hypothèse du « pseudo-équilibre » dans les gaz brûlés. Pour cela on vérifie par exemple l'évolution des rapports des intensités des signaux obtenus dans la flamme relatifs aux réactions 43, 44 et 46.

A titre d'exemple la **Figure II.5** représente l'évolution des rapports des produits des

intensités des signaux suivants: $R_{43} = \frac{I_O \times I_{OH}}{I_H \times I_{O_2}}$, $R_{44} = \frac{I_H \times I_{H_2O}}{I_{OH} \times I_{H_2}}$ et $R_{46} = \frac{I_{OH} \times I_{OH}}{I_{H_2} \times I_{O_2}}$,

obtenus dans la flamme de référence méthane / air. En considérant les incertitudes liées aux mesures expérimentales, on constate que l'hypothèse du « pseudo-équilibre », avancée pour la détermination de X_O , X_H et X_{OH} est justifiée à partir de 8 mm du brûleur dans les gaz brûlés.

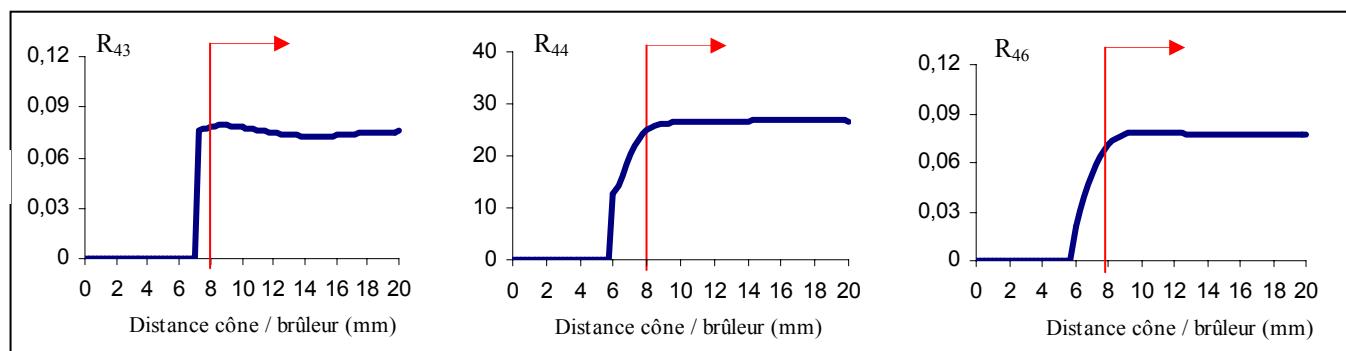


Figure II.5. Evolution expérimentale des rapports R_{43} , R_{44} et R_{46} dans les gaz brûlés de la flamme de référence méthane / air.

II. 4. 3. Cas des espèces intermédiaires stables C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_6

En plus des espèces mentionnées précédemment, d'autres espèces sont présentes dans les gaz frais et le front de flamme. C'est notamment le cas des intermédiaires hydrocarbonés C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_6 . Ces espèces ont également été étalonnées selon la procédure décrite en paragraphe II.4.1.

II. 4. 4. Cas particulier des espèces radicalaires CH_3 , CH_2 , C_2H_5 et de HCN

Les méthodes de calibrage décrites précédemment ne peuvent être utilisées pour les espèces CH_3 , CH_2 , C_2H_5 et HCN . Nous avons donc utilisé la méthode relative des sections efficaces d'ionisation pour déterminer leur concentration absolue.

La fraction molaire X_i d'une espèce i peut s'exprimer au moyen de la relation (6)

décrite précédemment :
$$X_i = \frac{Q_j}{Q_i} \cdot \frac{I_i}{I_j} \cdot X_j \quad (\text{relation 6})$$

L'espèce j de référence doit être une molécule stable qui doit être « similaire » à l'espèce i à calibrer. Dans l'idéal, l'espèce j « similaire » sélectionnée doit se caractériser par :

- une masse molaire la plus proche possible de celle de l'espèce i ;
- une structure chimique la plus proche possible de celle de l'espèce i ;
- un même processus (ou voisin) d'ionisation ;
- un profil spatial comparable à celui de l'espèce i .

Il est souvent difficile de disposer d'une espèce de référence remplissant correctement ces trois critères. Le meilleur compromis doit être trouvé.

Par exemple, les espèces CH_3 et CH_2 peuvent être calibrées à partir de CH_4 selon les relations (34) et (35) :

$$X_{\text{CH}_3} = \frac{Q_{\text{CH}_4}}{Q_{\text{CH}_3}} \cdot \frac{I_{\text{CH}_3}}{I_{\text{CH}_4}} \cdot X_{\text{CH}_4} \quad (\text{relation 34})$$

$$X_{\text{CH}_2} = \frac{Q_{\text{CH}_4}}{Q_{\text{CH}_2}} \cdot \frac{I_{\text{CH}_2}}{I_{\text{CH}_4}} \cdot X_{\text{CH}_4} \quad (\text{relation 35})$$

En ce qui concerne l'espèce radicalaire C_2H_5 , le calibrage est effectué en prenant C_2H_6 comme référence. L'acide cyanhydrique HCN est calibré à partir de C_2H_4 (Puechberty, 1980).

II. 4. 5. Cas de l'azote moléculaire

Par définition, la somme des fractions molaires des espèces doit être égale à 1 quelque soit la position considérée dans la flamme. L'établissement du profil de N_2 par FM/SM étant délicat du fait de nombreuses interférences à la masse 28 (CO , C_2H_4 , C_2H_6 provenant de C_2H_6), nous avons choisi de l'établir par bilan. Ainsi, pour toute position z dans la flamme, la fraction molaire de N_2 (X_{N_2}) peut être déterminée à partir de la relation (36) :

$$X_{\text{N}_2}(z) = 1 - \sum_i X_i(z) \quad (\text{relation 36})$$

avec i : ensemble des espèces mesurées sauf N_2 .

II. 5. Analyse des espèces par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Dans cette partie nous présentons la seconde méthode d'analyse des espèces que nous avons utilisée pour l'étude de la structure de flamme. Cette approche complémentaire de la

précédente est la spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) couplée à une cellule à gaz présentant un chemin optique de 10 m. La mise en œuvre de cette technique d'analyse permet de compléter les résultats obtenus par FM/SM notamment dans le cas du monoxyde d'azote. L'IRTF a également été utilisée pour l'étude paramétrique de la recombustion des NOx sur le réacteur semi pilote (chapitre IV).

II. 5. 1. Principe général de la méthode

Dans le proche et le moyen infrarouge, l'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre. Si ces atomes sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à une fréquence identique. Lorsqu'une telle liaison est non symétrique et irradiée par une source lumineuse monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration, une interaction avec le dipôle électrique va apparaître.

La faible énergie des rayons infrarouges ne permet de mettre en jeu que les niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Il n'y aura donc pas de modification de l'énergie électronique.

L'ensemble des fréquences absorbées par une molécule constitue son « empreinte digitale » puisque ces fréquences sont spécifiques à sa géométrie, à ses liaisons chimiques et à ses groupements fonctionnels. Il est donc possible de réaliser une analyse qualitative d'un mélange gazeux en utilisant cette technique. Un dosage quantitatif des espèces chimiques présentes dans l'échantillon gazeux peut également être réalisé, le plus souvent à l'aide de mélanges étalons.

Les spectromètres d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier, correspondent à un montage simple faisceau, qui diffère de celui des appareils séquentiels, le monochromateur étant remplacé par un interféromètre (type Michelson) placé entre la source et l'échantillon. L'interféromètre permet la modulation des fréquences infrarouges en fréquence audio pour lesquelles des détecteurs peuvent suivre simultanément la fréquence et l'intensité. Le signal obtenu est un interférogramme qui est converti en spectre infrarouge classique grâce à une fonction mathématique appelée Transformée de Fourier.

En plus du spectre caractéristique de l'échantillon gazeux analysé, l'IRTF permet d'accéder à l'absorbance $A(\lambda)$ de l'échantillon à la longueur d'onde λ ou à la fréquence ($v = c/\lambda$).

Le principe de la technique est basé sur la loi de Beer - Lambert reliant l'absorbance $A(\lambda)$ de l'échantillon à sa concentration molaire (C) : $A(\lambda) = \varepsilon_\lambda C l$ **(relation 37)**
Avec (l) l'épaisseur (en cm) de la solution traversée et (ε_λ) le coefficient d'absorption molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) à la longueur d'onde λ , à laquelle on fait la mesure.

L'absorbance $A(\lambda)$ peut aussi être définie à partir de la mesure de l'intensité initiale $I_0(\lambda)$ du rayonnement à la longueur d'onde λ , et de la mesure de l'intensité $I(\lambda)$ de ce même rayonnement en sortie d'échantillon et toujours à la longueur d'onde λ :

$$A(\lambda) = \text{Log} \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \quad \text{(relation 38)}$$

L'intensité initiale $I_0(\lambda)$ du rayonnement à la longueur d'onde λ est obtenue en faisant l'acquisition du bruit de fond ou « background » lorsque la cellule est sous vide et sans gaz (**Figure II.6**). L'intensité $I(\lambda)$ est obtenue en présence des gaz à analyser dans la cellule à gaz.

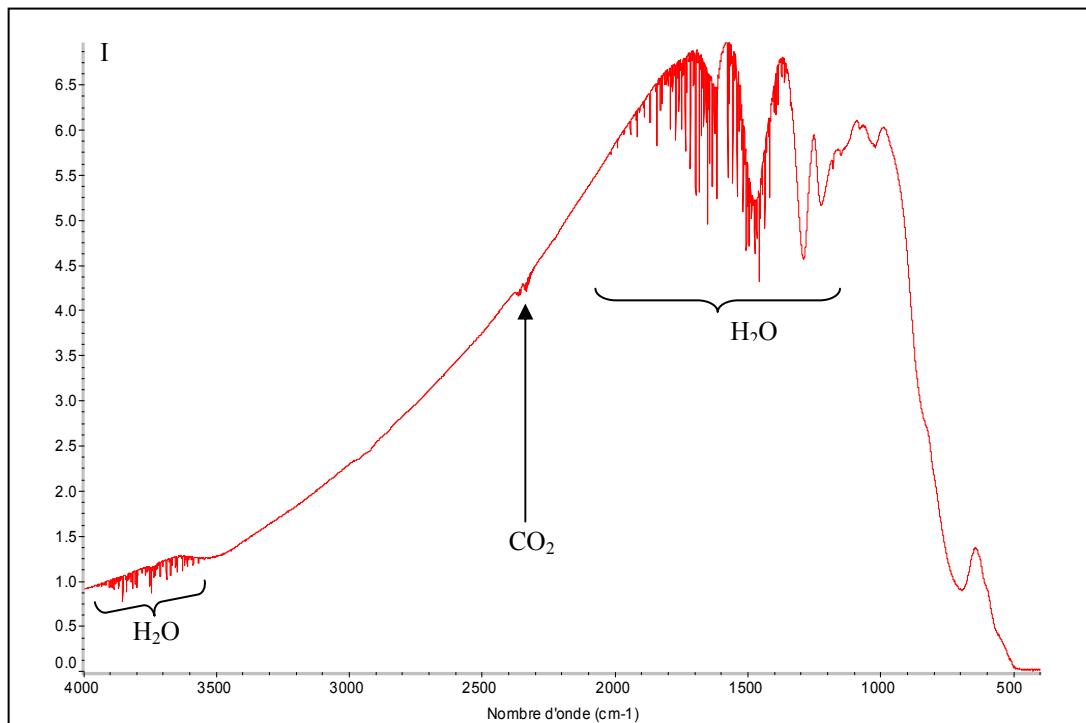


Figure II.6. Spectre caractéristique de la source infrarouge en présence de la cellule à gaz vide (background ou bruit de fond).

Les caractéristiques techniques de l'appareil que nous avons utilisé (IRTF NEXUS THERMO-OPTEK) sont les suivantes :

- source IR 9600-50 cm^{-1}
- séparatrice Ge/Kbr (7400-350 cm^{-1})
- détecteur DTGS (12500-350 cm^{-1})
- résolution maximale : 0,1 cm^{-1}

II. 5. 2. Dispositif expérimental

Les analyses par IRTF ont été réalisées en utilisant la même chambre de combustion, le même brûleur et le même cône de prélèvement que ceux utilisés pour les mesures par FM/SM (**Figure II.7**). Les effluents gazeux à analyser sont prélevés au sein du milieu réactionnel au moyen d'une pompe à membrane A (LEYBOLD DIVAC 2.2L) qui assure également l'acheminement de l'échantillon gazeux dans une cellule à gaz chauffée (THERMO NICOLET) et couplée au spectromètre IRTF. Cette pompe permet également de travailler dans la cellule à des pressions supérieures à celle de l'enceinte de combustion en jouant le rôle de compresseur.

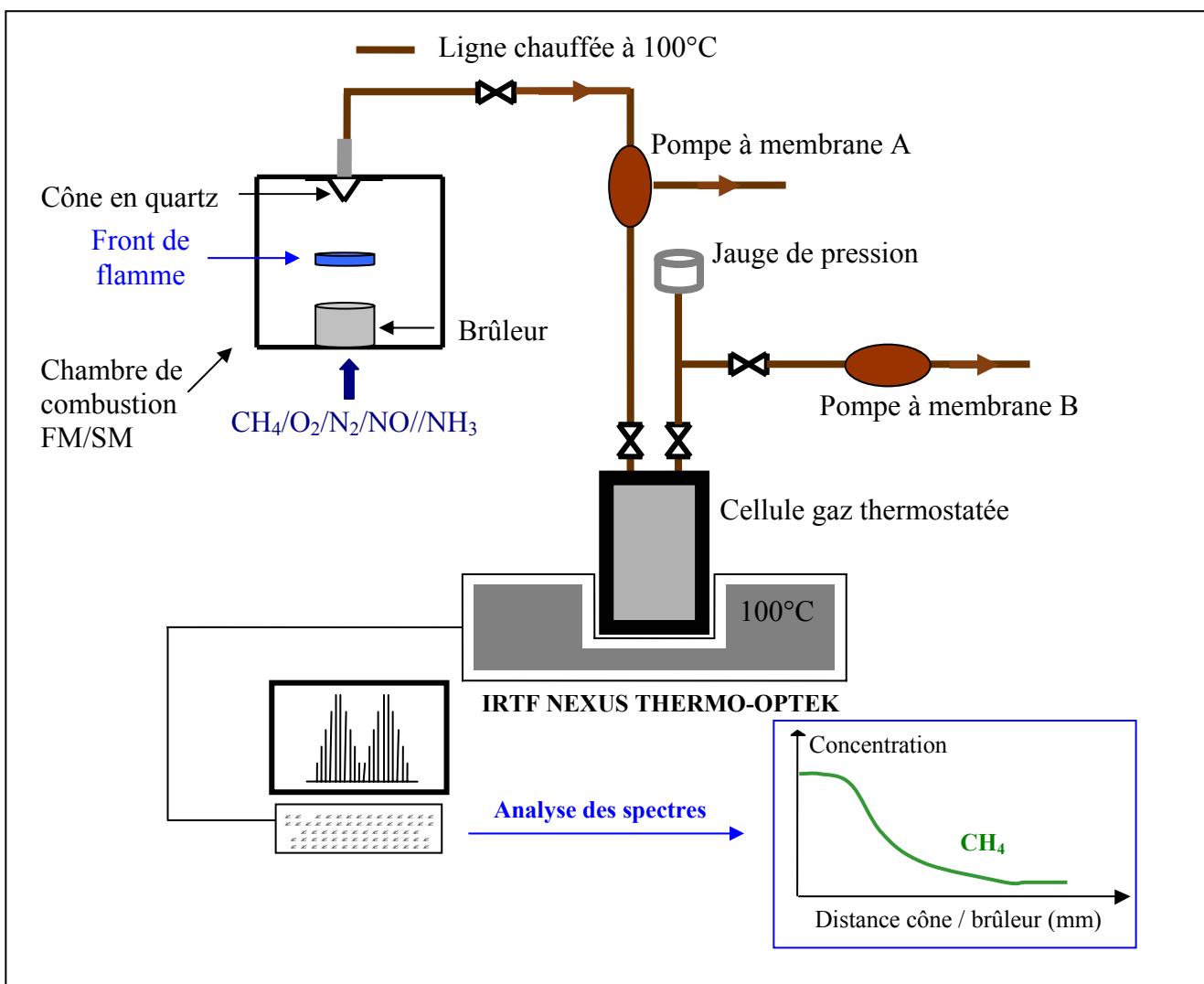


Figure II.7. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'analyse des gaz par IRTF.

Une seconde pompe à membrane B (ALCATEL AMD 1), branchée sur le réseau d'évacuation des gaz, permet de maintenir une dépression dans la cellule et également de la purger avant chaque nouvelle analyse. Le circuit est thermostaté à 100°C afin d'éviter la

condensation de la vapeur d'eau présente dans l'échantillon gazeux. Les espèces chimiques présentes dans l'échantillon sont analysées lors de leur passage dans la cellule à gaz. Cette dernière est équipée de fenêtres optiques en ZnSe et possède un trajet optique de 10 mètres (volume interne de 2 L).

Les deux vannes situées au dessus de la cellule permettent de régler la pression désirée. Celle - ci est fonction de la pression du milieu réactionnel (flamme) et de la sensibilité souhaitée pour les analyses spectroscopiques. Dans nos conditions expérimentales, la pression de stabilisation des flammes est de 40 Torr, et celle de l'échantillon gazeux dans la cellule est fixée à 100 Torr. Une jauge de pression capacitive permet de connaître la pression qui règne dans la cellule. De plus, le chemin optique de la cellule (10 m) permet d'accroître de façon importante la sensibilité des analyses. Enfin, la cellule est thermostatée à 100°C comme l'ensemble du dispositif pour éviter les problèmes de condensation de la vapeur d'eau.

II. 5. 3. Protocole analytique : optimisation des paramètres

Sélection de la zone spectrale pour chacune des espèces mesurées :

Chaque espèce est caractérisée par un spectre d'absorption qui lui est propre. Cependant, lorsqu'on analyse un mélange gazeux, on peut se trouver en présence de plusieurs espèces chimiques dont les spectres infrarouges interfèrent (**Figure II.8**).

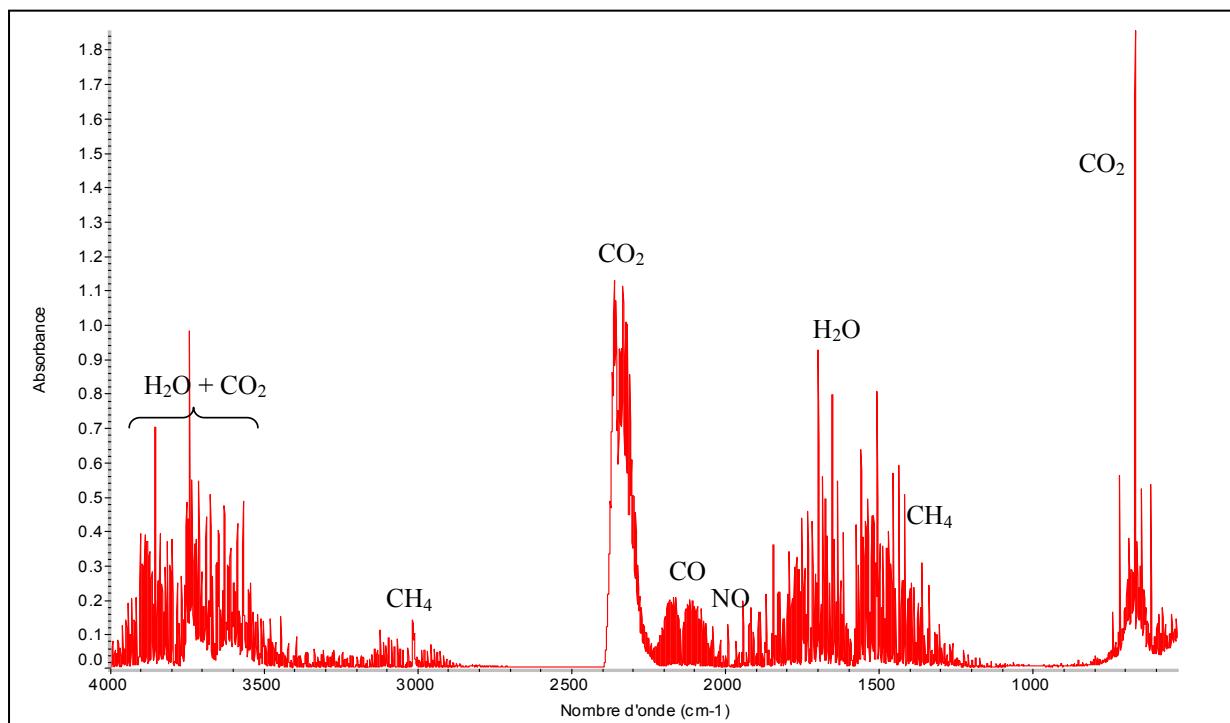


Figure II.8. Spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon gazeux prélevé dans les gaz brûlés de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ et obtenu avec une pression de 35 Torr dans la cellule.

Il est alors nécessaire de définir, pour chaque espèce, la zone spectrale libre d'interférences qui va être utilisée pour sa mesure. A titre d'exemple, sont présentés ci dessous dans leur intégralité les spectres d'absorption du méthane (**Figure II.9**) et du monoxyde d'azote (**Figure II.10**).

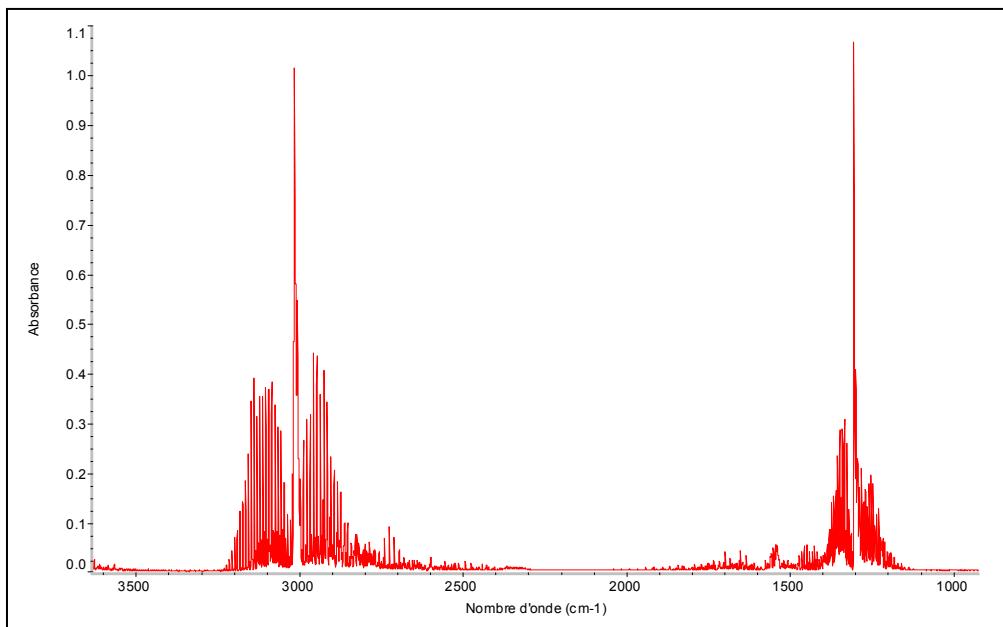


Figure II.9. Spectre d'absorption infrarouge du méthane entre 500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

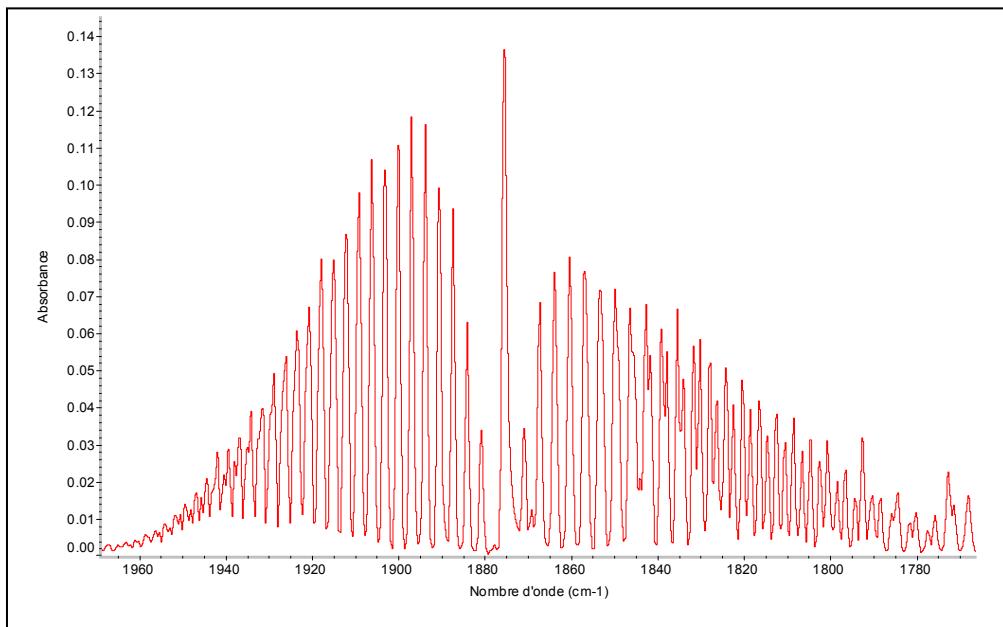


Figure II.10. Spectre d'absorption infrarouge du monoxyde d'azote entre 1820 cm^{-1} et 1960 cm^{-1} .

Le spectre obtenu dans le cas d'un mélange étalon CO - CO₂ dilué dans l'argon est présenté sur la **Figure II.11**. Les **Figure II.12** et **II.13** présentent la zone spectrale utilisée pour les mesures de CO et NH₃.

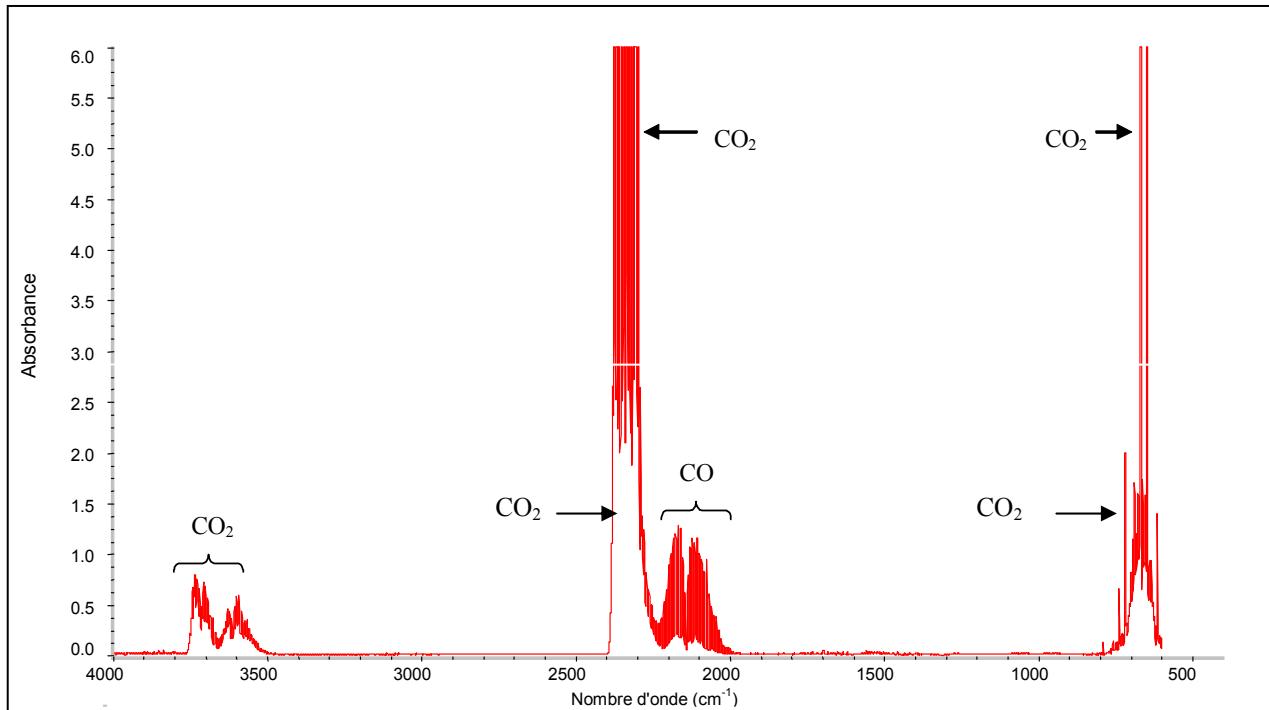


Figure II.11. Spectre d'absorption infrarouge d'un mélange CO (10%) – CO₂ (10%) dilué dans l'argon entre 500 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹.

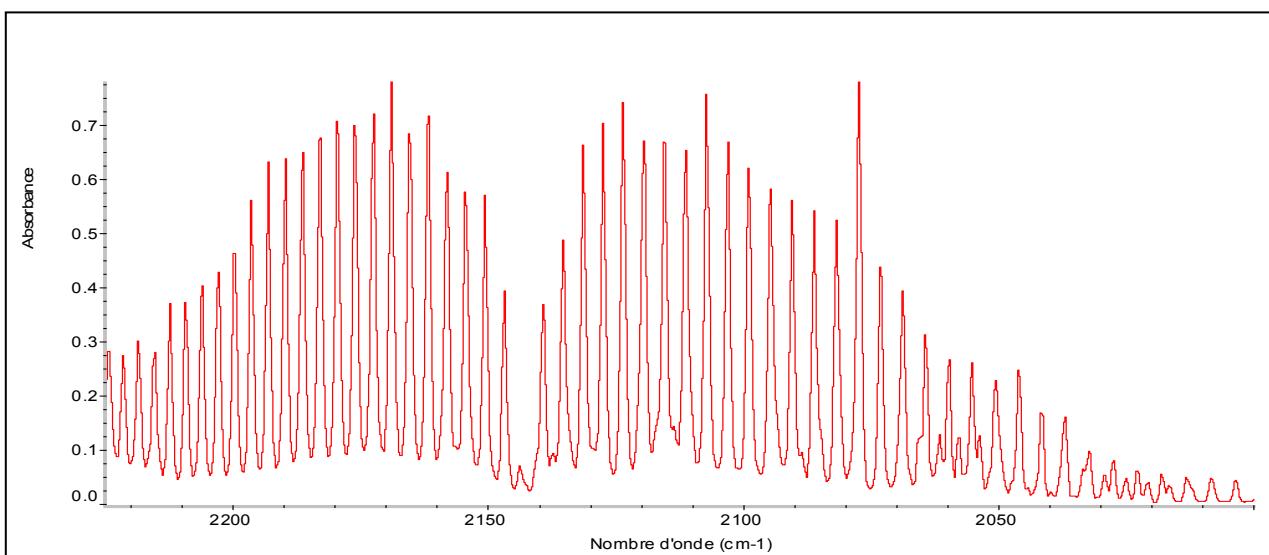


Figure II.12. Spectre d'absorption du monoxyde de carbone entre 2000 et 2250 cm⁻¹.

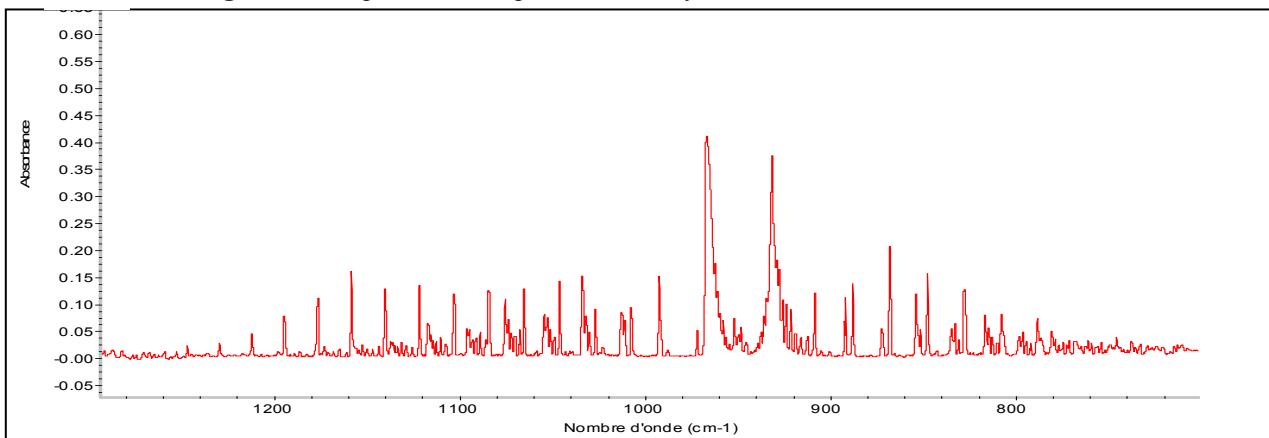


Figure II.13. Spectre d'absorption de l'ammoniac entre 700 et 1300 cm⁻¹.

A partir des spectres spécifiques aux différents composés, il est possible de définir les fenêtres spectrales à utiliser pour la mesure de chaque espèce. Ces informations sont regroupées dans le **Tableau II.5** :

	Zone spectrale de mesure
CH₄	2951 cm ⁻¹ ; 2870 cm ⁻¹
CO₂	2286 cm ⁻¹ ; 2260 cm ⁻¹
CO	2184 cm ⁻¹ ; 2163 cm ⁻¹
NO	1960 cm ⁻¹ ; 1820 cm ⁻¹
NH₃	970 cm ⁻¹ ; 930 cm ⁻¹

Tableau II.5. Zones spectrales utilisées pour la mesure des espèces chimiques.

Paramétrage de la méthode d'analyse par IRTF

Les paramètres de la méthode d'analyse IRTF concernent la cellule gaz et les spécificités du mode d'acquisition utilisé au niveau du spectromètre (logiciel OMNIC / QUANTPAD). Les principaux paramètres utilisés sont répertoriés dans le **Tableau II.6**.

Pression de travail dans la cellule	100 Torr
Température de cellule	100 °C
Chemin optique	10 m
Nombre de scans par acquisition	17
Résolution	1 cm ⁻¹
Vitesse du miroir	0,1581 cm/s
Gain du détecteur	8
Temps d'acquisition pour un scan	8 s

Tableau II.6. Principaux paramètres d'analyse par IRTF.

Analyses quantitatives :

Comme nous l'avons déjà spécifié, l'intensité des raies d'absorption est fonction de la concentration de l'espèce mesurée. Lors des processus classiques d'absorption d'un rayonnement par une molécule, l'intensité du rayonnement absorbé est reliée à la concentration de l'espèce analysée par la loi de **Beer-Lambert**. Cependant, cette loi linéaire ne reste valable que dans un domaine de concentration étroit. Pour déterminer la concentration d'une espèce chimique en fonction de l'absorption d'un rayonnement à une longueur d'onde donnée, il est donc nécessaire d'établir une procédure d'étalonnage. Cette étape consiste à déterminer l'évolution de l'absorbance de l'espèce en fonction de sa concentration dans l'échantillon gazeux.

A titre d'exemple, nous présentons sur la **Figure II.14** la courbe d'étalonnage obtenue dans le cas du monoxyde d'azote.

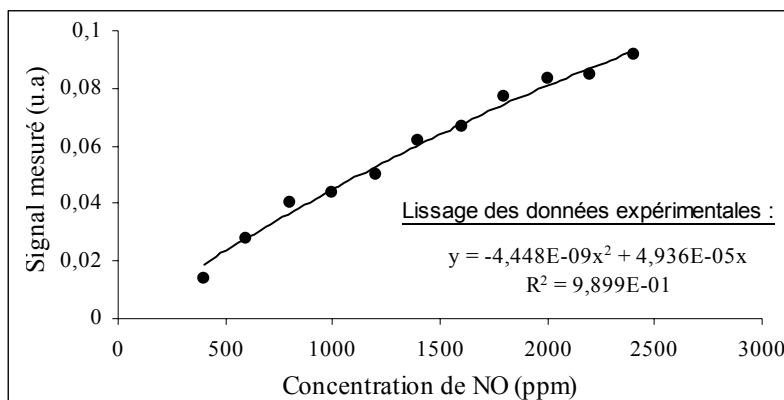


Figure II.14. Courbe d'étalonnage de NO pour l'IRTF.

II. 5. 4. Validation de la méthode

Les mesures réalisées par IRTF dans les flammes de pré-mélange ont permis de compléter la base de données expérimentales établie par FM/SM. Cependant il est nécessaire de vérifier que les mesures obtenues par IRTF sont cohérentes avec celles déterminées par FM/SM.

Ainsi, la **Figure II.15** présente les profils de fraction molaire de CO, CO₂, H₂O, NO et CH₄ obtenus dans la flamme CH₄/O₂/N₂/NO en utilisant les deux techniques d'analyse FM/SM et IRTF. Les profils d'espèces CO₂, NO et CH₄ ont été calibrés en concentration absolue par la méthode IRTF, alors que les profils de deux espèces CO et H₂O ont été normalisés dans les gaz brûlés par rapport aux profils obtenus par la méthode FM/SM. Le bon accord global obtenu en terme de forme et position ainsi qu'en terme quantitatif, entre les profils mesurés par IRTF et par FM/SM permet de valider les analyses par IRTF.

Il est intéressant de noter que dans le cas du monoxyde d'azote, la méthode IRTF présente un rapport signal sur bruit meilleur que celui obtenu par FM/SM.

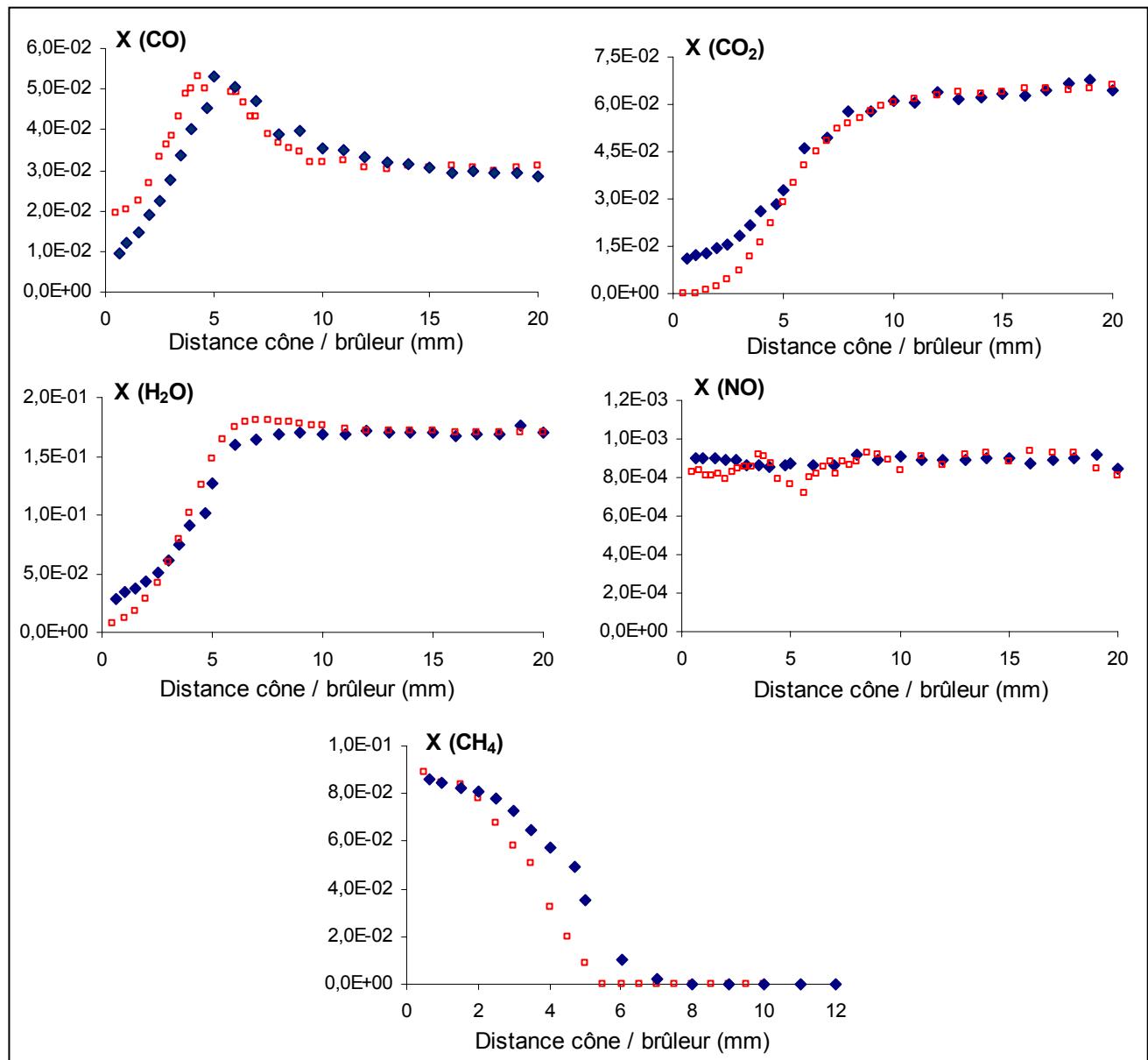


Figure II.15. Profils de fraction molaire de CO, CO₂, H₂O, NO et CH₄ mesurés dans la flamme CH₄/O₂/N₂/NO par FM/SM (□) et par IRTF (◆).

II. 6. Conclusion

Dans cette partie du mémoire, nous avons présenté les spécificités du dispositif expérimental utilisé ainsi que les méthodes analytiques mises en œuvre pour doser les espèces présentes dans les flammes. L'analyse par spectrométrie de masse couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire permet d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives concernant la majorité des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel, que ce soit des espèces stables, atomiques ou radicalaires. Les différents problèmes inhérents à cette technique d'analyse ont été mis en évidence. Les incertitudes de mesure dépendent du type d'espèce analysée. Ainsi pour les espèces stables et majoritaires, on peut estimer ces

incertitudes à +/- 5%. Pour les intermédiaires hydrocarbonés, l'incertitude est de l'ordre +/- 10%, et pour les espèces radicalaires et atomiques, on peut l'estimer à +/- 15%.

Les mesures par FM/SM ont été complétées par des analyses par spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier ce qui a nécessité une adaptation du dispositif expérimental. Cette méthode a permis d'affiner les profils de NO du fait d'un meilleur rapport signal sur bruit. Les incertitudes de mesure concernant cette espèce sont estimées à +/- 10%.

III. MESURE DES PROFILS DE TEMPERATURE

Dans cette partie, nous décrivons la méthode expérimentale utilisée pour déterminer les profils de température des quatre flammes étudiées. La température est une information indispensable à la bonne compréhension des mécanismes chimiques mis en jeu dans les flammes. Elle constitue également une donnée d'entrée importante pour la modélisation puisqu'elle permet de prendre en compte la configuration réelle du brûleur notamment en ce qui concerne les pertes thermiques et d'autre part d'être dans les conditions d'échantillonnage de la flamme.

III. 1. Dispositif expérimental

Les profils de température le long de la zone réactionnelle sont mesurés par un thermocouple Pt - Rh type B (Platine rhodié 30% - Platine rhodié 6%). Ce type de thermocouple permet la mesure de températures inférieures à 2200 K. La technique de mesure par thermocouple recouvert, consiste à mesurer la force électromotrice à la jonction de deux métaux de compositions différentes permettant d'accéder à la température du milieu réactionnel. Le thermocouple est placé à proximité du cône afin d'être dans des conditions les plus proches possibles de celles du prélèvement des échantillons gazeux pour les analyses par FM/SM et IRTF.

III. 1. 1. Perturbation hydrodynamique de la flamme

L'introduction du thermocouple (**Figure II.16**) induit des perturbations hydrodynamiques de l'écoulement gazeux. Celles-ci sont minimisées en réduisant au maximum le diamètre des fils du thermocouple. Dans notre cas, la jonction est réalisée avec des fils de diamètre 100 μm .

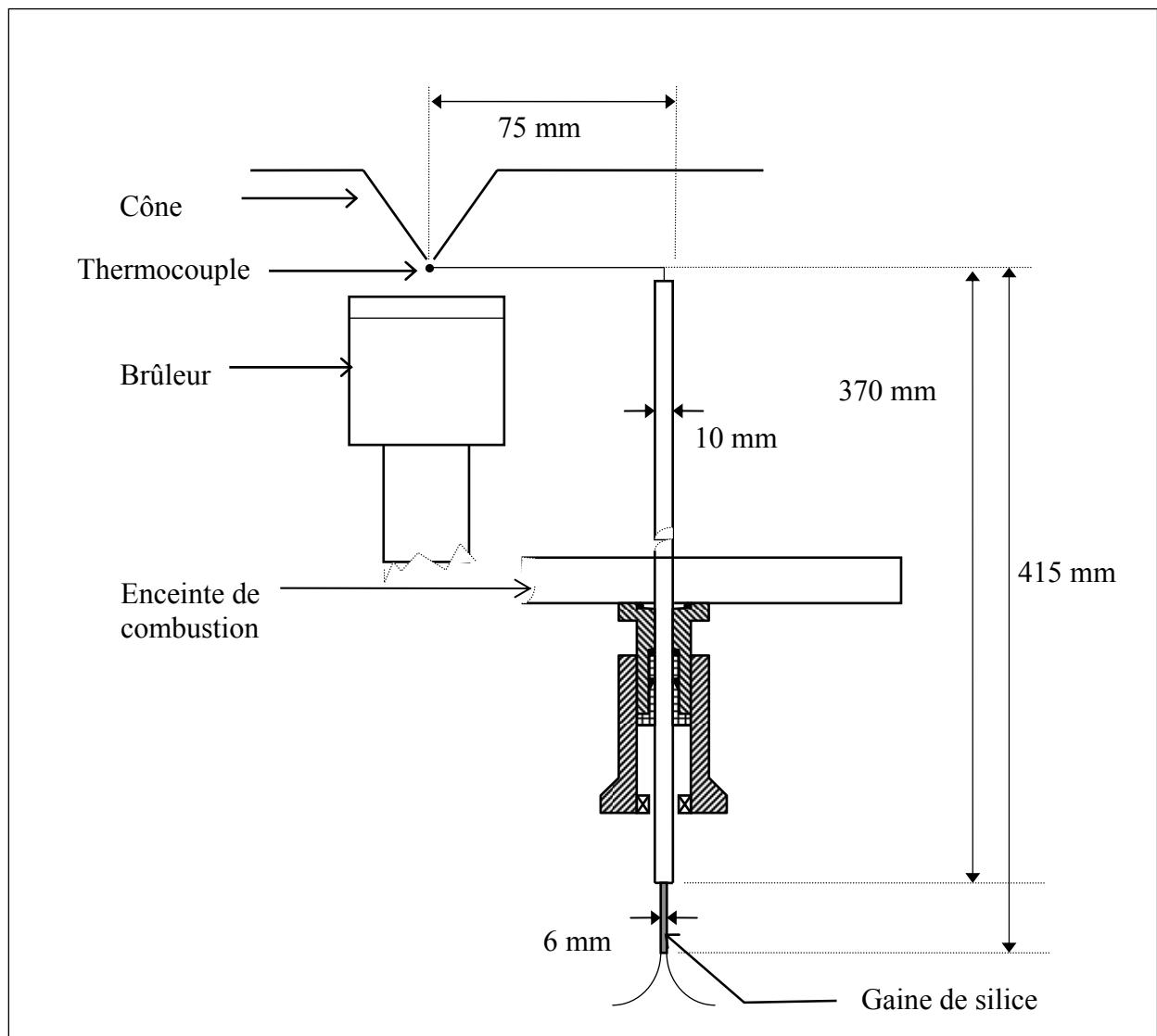


Figure II.16. Schéma du thermocouple et de son support.

III. 1. 2. Tenue mécanique à la chaleur du thermocouple

Dans une flamme, le profil de température est caractérisé par un gradient important le long de la zone réactionnelle. Ceci est susceptible d'induire des changements de géométrie du thermocouple, notamment à cause de la dilatation des fils, ce qui entraîne une modification de la position de la jonction par rapport au cône de prélèvement. Une bonne tenue mécanique du thermocouple à la chaleur est obtenue au moyen d'une fourche de faible dimension et constituée de fils de diamètre 250 μm (Figures II.17 et II.18).

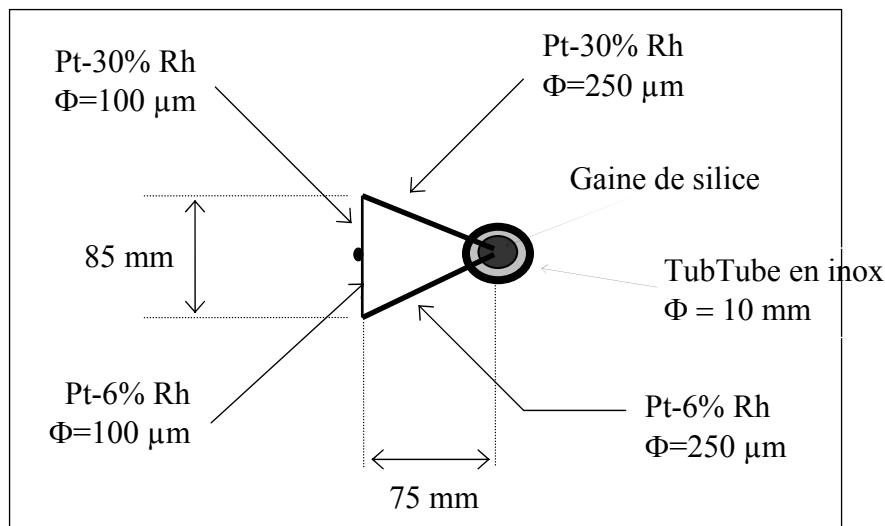


Figure II.17. Schéma détaillé du thermocouple (vue de dessus).

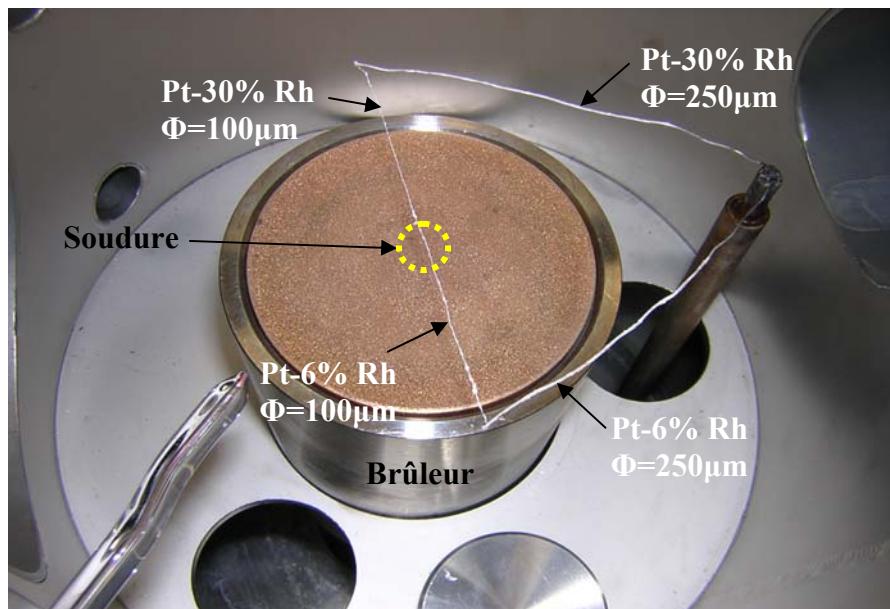


Figure II.18. Photographie du thermocouple sur le brûleur.

La composition des fils constituant la fourche est identique à celles des fils de 100 μm. La rigidité du système est améliorée grâce à une gaine en silice de diamètre 1,7 mm, disposée à 7,5 cm de la jonction, perpendiculairement à l'écoulement gazeux, et dans laquelle sont insérés les fils de diamètre 250 μm.

III. 1. 3. Réactions catalytiques à la surface du thermocouple

Les effets catalytiques potentiels sont essentiellement dus à la recombinaison des atomes d'hydrogène à la surface du thermocouple. Cette réaction est d'autant plus importante qu'elle est catalysée par le platine. Étant fortement exothermique, elle provoque un échauffement du thermocouple et donc une surestimation de la température mesurée.

Il est donc nécessaire de recouvrir le thermocouple d'un film protecteur afin d'éviter toute réaction catalytique parasite qui pourrait augmenter la température locale et entraîner une mesure non représentative de la température réelle. Le recouvrement est obtenu en déposant à la surface du thermocouple, une solution à 6% - 8% d'oxyde de Beryllium (BeO) et 92% - 94% d'oxyde d'Yttrium (Y_2O_3) dans de l'acide chlorhydrique concentré chaud (Kent, 1970). On introduit ensuite le thermocouple dans la zone oxydante d'une flamme de bec bunsen (1900 K environ). Cette opération est répétée un grand nombre de fois, de façon à obtenir un film mince homogène qui isole totalement le thermocouple du milieu ambiant. La qualité du film protecteur est vérifiée visuellement à l'aide d'un binoculaire. A la fin du traitement, le film présente un aspect gris – blanc uniforme.

D'une manière générale, l'isolant doit être inerte vis-à-vis des réactions chimiques, imperméable aux gaz et il doit aussi résister à son oxydation, à sa réduction et à sa volatilisation.

III. 1. 4. Position de la jonction du thermocouple dans la flamme

Il est admis que la mesure de température est représentative du point de prélèvement pour une distance entre la jonction du thermocouple et l'extrémité du cône de prélèvement équivalente à deux fois le diamètre du trou d'extraction (Biordi, 1977). Lors des mesures d'espèces par FM/SM, le volume échantillonné par le cône est situé à une distance d'environ 2 à 3 fois le diamètre de l'orifice du cône. Le thermocouple est donc placé perpendiculairement à l'axe d'écoulement des gaz et la jonction métal - métal est placée à environ 300 μm de l'extrémité du cône en quartz, afin de mesurer la température dans des conditions similaires à celles utilisées pour établir les profils de fraction molaire des espèces (Figure II.19).

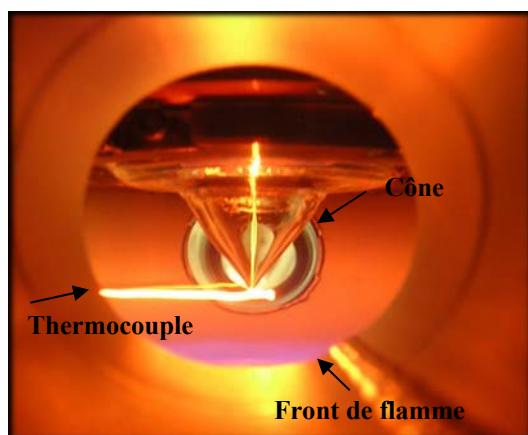


Figure II.19. Vue latérale de l'emplacement du thermocouple par rapport au cône en quartz.

Un système de déplacement micrométrique comparable à celui du brûleur, permet de positionner finement le thermocouple. La position de la jonction est ensuite contrôlée au moyen d'une lunette de visée.

III. 1. 5. Pertes thermiques par conduction

Les échanges thermiques par conduction se produisent sous l'effet d'un gradient de température le long des fils du thermocouple. Ils deviennent négligeables lorsqu'on place la fourche du thermocouple, les fils de 100 μm et la gaine en silice dans un plan perpendiculaire à l'écoulement gazeux, c'est-à-dire parallèle à la surface du brûleur. Le système de mesure est ainsi placé le long d'une isotherme et les pertes par conduction sont minimisées.

III. 2. Correction des pertes par radiation

A l'inverse des pertes par conduction, les pertes par radiation ne peuvent être évitées. Il est nécessaire d'en tenir compte pour l'étude des flammes car elles ne sont plus négligeables pour des températures de gaz supérieures à 1000 K. Dans le front de flamme et dans les gaz brûlés, zones où la température est particulièrement élevée, le rayonnement du thermocouple induit une sous-estimation de la température mesurée. Ces pertes peuvent être calculées à partir du bilan thermique établi au niveau du thermocouple. Les corrections à apporter à la mesure de température pour prendre en compte ces pertes thermiques peuvent se faire au moyen d'une méthode de compensation électrique (méthode de chauffage du thermocouple par effet Joule).

En considérant l'équilibre thermique au niveau du thermocouple, le bilan thermique s'écrit :

$$Q_{\text{catalytique}} + Q_{\text{convection}} + Q_{\text{radiation}} + Q_{\text{conduction}} = 0 \quad (\text{relation 39})$$

- $Q_{\text{catalytique}}$: apport de chaleur due aux recombinaisons catalytiques. Dans nos conditions ce terme est négligeable du fait du revêtement du thermocouple.
- $Q_{\text{convection}}$: apport de chaleur par convection des gaz chauds sur les fils du thermocouple.
- $Q_{\text{radiation}}$: pertes par rayonnement thermique.
- $Q_{\text{conduction}}$: transfert de chaleur par conduction le long des fils. Dans nos conditions ce terme est négligeable du fait du positionnement du thermocouple dans un plan (isotherme) parallèle à celui du brûleur.

Le bilan thermique devient donc :

$$Q_{\text{convection}} + Q_{\text{radiation}} = 0 \quad (\text{relation 40})$$

$$h\pi d(T - T_M) - \sigma\epsilon\pi d(T_0^4 - T_M^4) = 0 \quad (\text{relation 41})$$

$$h\pi d(T - T_M) = \sigma\epsilon\pi d(T_M^4 - T_0^4) \quad (\text{relation 42})$$

avec : h : coefficient d'échange de chaleur par convection,

d : diamètre de la jonction,

ϵ : coefficient d'émissivité du thermocouple,

σ : constante de Stephan – Boltzmann,

T : température réelle des gaz,

T_M : température des gaz mesurée par le thermocouple,

T_0 : température de la paroi qui absorbe l'énergie rayonnée.

La méthode de compensation électrique (**Wagner et al., 1960**) permet de déterminer l'écart ($T - T_M$). Elle consiste à comparer la température du thermocouple dans la flamme et dans le vide lorsqu'on fait circuler, dans le thermocouple, un courant alternatif haute fréquence (8000 Hz) d'intensité i .

Ce courant permet de chauffer le thermocouple par effet Joule et de déterminer les pertes par radiation en comparant les bilans thermiques dans les deux configurations expérimentales :

- Dans le vide, le transfert d'énergie par convection est nul. Ainsi, l'énergie électrique fournie au thermocouple est égale aux pertes de chaleur par radiation. Le bilan s'écrit alors :

$$(Ri^2)_{\text{vide}} = A(T_M^4 - T_0^4) \quad (\text{relation 43})$$

avec R , résistance du thermocouple.

- Dans la flamme, il y a apport de chaleur au niveau du thermocouple par convection et par effet Joule. Les déperditions sont uniquement dues aux pertes par rayonnement. Le bilan s'écrit alors :

$$(Ri^2)_{\text{flamme}} + B(T - T_M) = A(T_M^4 - T_0^4) \quad (\text{relation 44})$$

A titre d'exemple, la **Figure II.20** montre l'évolution de i^2 en fonction de T_M , respectivement dans l'enceinte (courbe noire) où règne un vide poussé ($\sim 1,5 \cdot 10^{-5}$ Torr) et à différentes positions (droites parallèles) dans la flamme de référence $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.

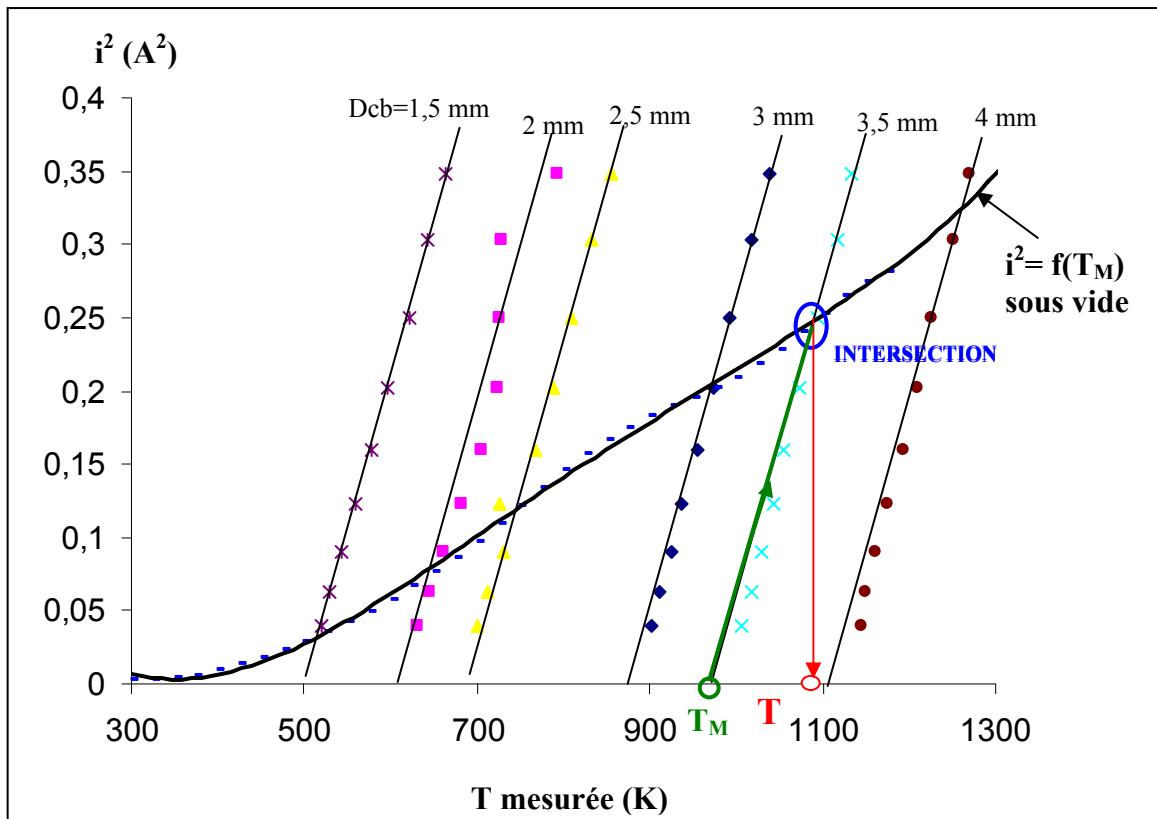


Figure II.21. Evolution de i^2 en fonction de T_M dans le vide et dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Le terme « Dcb » est la distance entre le cône et le brûleur pour les mesures dans la flamme.

Dans la flamme, les mesures de T_M en fonction de i^2 sont réalisées en différentes positions de façon à couvrir une gamme de température la plus grande possible. On obtient ainsi un réseau de droites « sensiblement » parallèles entre-elles. Au point d'intersection d'une des droites avec la courbe obtenue dans le vide, on a l'égalité $(Ri^2)_{\text{flamme}} = (Ri^2)_{\text{vide}}$. En reprenant les relations (43) et (44) on peut alors écrire $B(T - T_M) = 0$, ce qui signifie qu'à l'intersection entre une droite et la courbe obtenue dans le vide, la température mesurée (T_M) est égale à la température réelle des gaz (T). Il est ainsi possible d'établir une relation de correction des mesures de température des pertes par radiation en reportant, pour chaque droite, la valeur T (température réelle des gaz) en fonction de T_M (température mesurée par le thermocouple). La **Figure II.21** présente la relation obtenue dans nos conditions expérimentales.

La **Figure II.22** montre les profils de température corrigée et non corrigée des pertes par radiation, obtenus dans la flamme de référence $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. On constate que la correction des pertes par radiation conduit à un écart de température de l'ordre de 250 K dans les gaz brûlés.

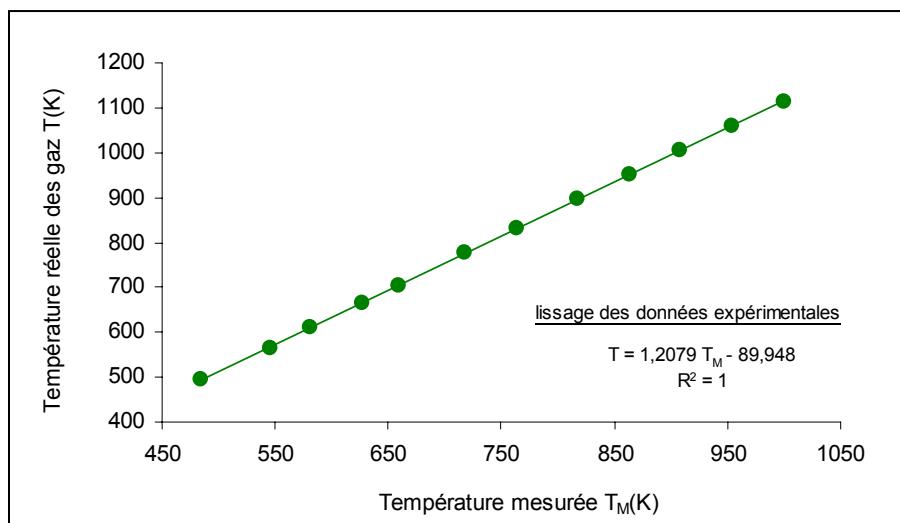


Figure II.21. Relation entre la température mesurée (T_M) et la température des gaz corrigée des pertes par radiation (T).

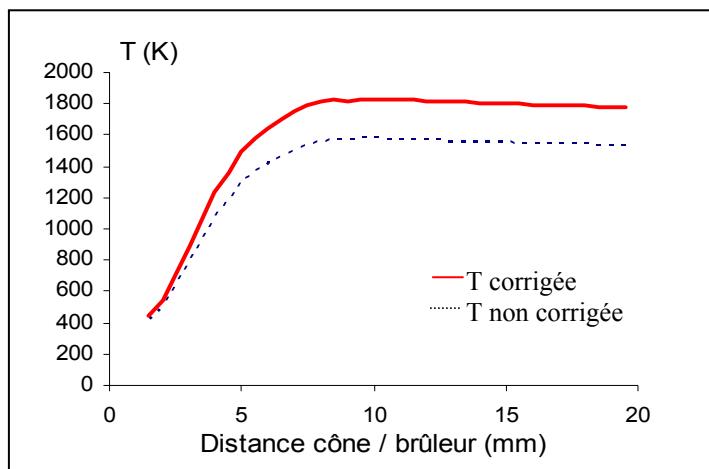


Figure II.22. Profils de température corrigé et non corrigé des pertes par radiation dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisée à 40 Torr, en présence du cône de prélèvement.

III. 3. Conclusion

La méthode expérimentale que nous avons mise en œuvre pour mesurer la température des flammes est celle du thermocouple recouvert avec correction des pertes par radiation. C'est une technique intrusive qui peut induire une perturbation thermique et hydrodynamique du milieu réactionnel analysé. L'utilisation de fils de petit diamètre (0,1 mm) permet de minimiser ces effets parasites. La perturbation thermique induite peut cependant être estimée à moins d'une centaine de degrés Kelvin. Cet écart de température entre dans les incertitudes expérimentales liées à la méthode.

Les effets catalytiques ont été réduits en pratiquant un traitement spécifique de l'ensemble du thermocouple (jonction et fils). De plus, les mesures ont été corrigées des

pertes par radiation. Ces corrections atteignent environ 15% dans les gaz brûlés pour chacune des flammes étudiées. D'autre part, il est important de mentionner que la résolution spatiale de ce type de mesure dépend de la taille de la jonction, et peut par conséquent nuire à la mesure, notamment dans le cas de la résolution du gradient de température du front de flamme (incertitudes estimées à environ ± 50 K).

IV. CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de présenter en détail les méthodes expérimentales qui ont été utilisées pour l'analyse de la structure des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$. Les spécificités des techniques d'analyse quantitative des espèces par faisceau moléculaire couplée à la spectrométrie de masse (FM/SM) et par spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) ont ainsi été développées ; les principales difficultés expérimentales inhérentes à ces méthodes ont été prises en compte. Leur potentiel et leur complémentarité vont nous permettre d'établir une base de données expérimentales très complète relative à la structure des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$. Les profils de fraction molaire des principales espèces chimiques stables et réactives ont ainsi pu être mesurés.

Nous avons également présenté la méthode mise en œuvre pour établir les profils de température des flammes. La technique du thermocouple recouvert a été détaillée en insistant plus particulièrement sur la correction des pertes de chaleur par radiation, correction de l'ordre de 15% dans les gaz brûlés. Les profils de température constituent une information d'autant plus importante qu'ils servent de donnée d'entrée pour modéliser les résultats expérimentaux.

Les résultats expérimentaux obtenus au moyen de ces différentes méthodes d'analyse sont présentés dans le chapitre III.

CHAPITRE III

ANALYSES EXPERIMENTALE ET CINETIQUE DES FLAMMES DE PREMELANGE $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des flammes $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ dont les caractéristiques ont été données dans le chapitre II. La base de données expérimentales obtenue permettra de tester quelques mécanismes cinétiques détaillés disponibles dans la littérature et prenant en compte la chimie de l'azote.

Dans un premier temps, nous décrivons les codes de calcul utilisés pour la modélisation des flammes, ainsi que les mécanismes réactionnels que nous avons testés.

Les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces analysées sont ensuite comparés à ceux obtenus à l'aide des mécanismes suivants : GDF-Kin[®]3.0_NCN (**El Bakali et al., 2006**), GRI3.0 (**Smith et al., 1999**), Glarborg (**Glarborg et al., 1998**) et Konnov (**Konnov et al., 2005b**).

A l'issue de cette comparaison, l'analyse des vitesses élémentaires est réalisée afin de mettre en évidence les principaux chemins réactionnels impliqués dans les processus de formation et de consommation des espèces clés dans nos conditions expérimentales. Les principales voies réactionnelles de formation et de réduction du monoxyde d'azote ont également été mises en évidence dans le cas du mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN et comparées avec celles issus de GRI3.0.

I. MODELISATION DES FLAMMES PLATES, LAMINAIRES ET PREMELANGEES

I. 1. Généralités et objectifs

Un des objectifs de la modélisation cinétique est de reproduire des résultats expérimentaux à partir d'un mécanisme chimique postulé au préalable.

La comparaison entre les résultats issus de la modélisation et les mesures expérimentales permet de tester le mécanisme postulé dans des conditions expérimentales bien définies. Lorsque l'accord modélisation / expérience est considéré comme satisfaisant (rapport modélisation / expérience compris entre 0,5 et 2), on estime que le mécanisme est validé dans ces conditions. Dans le cas de désaccords, il est nécessaire d'affiner et d'optimiser le schéma cinétique ainsi que les paramètres cinétiques des réactions mises en jeu. L'objectif final est de disposer d'un mécanisme chimique validé dans un domaine de conditions expérimentales le plus large possible. Le mécanisme doit être capable de reproduire un large panel de résultats expérimentaux, pour être utilisé dans le cadre de la simulation d'applications industrielles (fours, moteurs par exemple), et le cas échéant, servir d'outil prédictif.

I. 2. CHEMKIN II

La modélisation a été réalisée à l'aide du compilateur chimique CHEMKIN II (Kee et al., 1989). Ce code est constitué d'une bibliothèque de programmes de calculs de cinétique en phase gazeuse, et de divers utilitaires spécifiques. La structure originale de CHEMKIN II permet à l'utilisateur, à partir de la formulation de tout type de problème de cinétique en phase gazeuse, de développer son propre code de calcul en faisant appel aux sous-programmes disponibles.

I. 2. 1. Structure de CHEMKIN II

CHEMKIN II est constitué de quatre parties importantes : l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et la bibliothèque de sous-programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse. La **Figure III.1** montre la structure générale de CHEMKIN II avec les relations qui existent entre les différents fichiers.

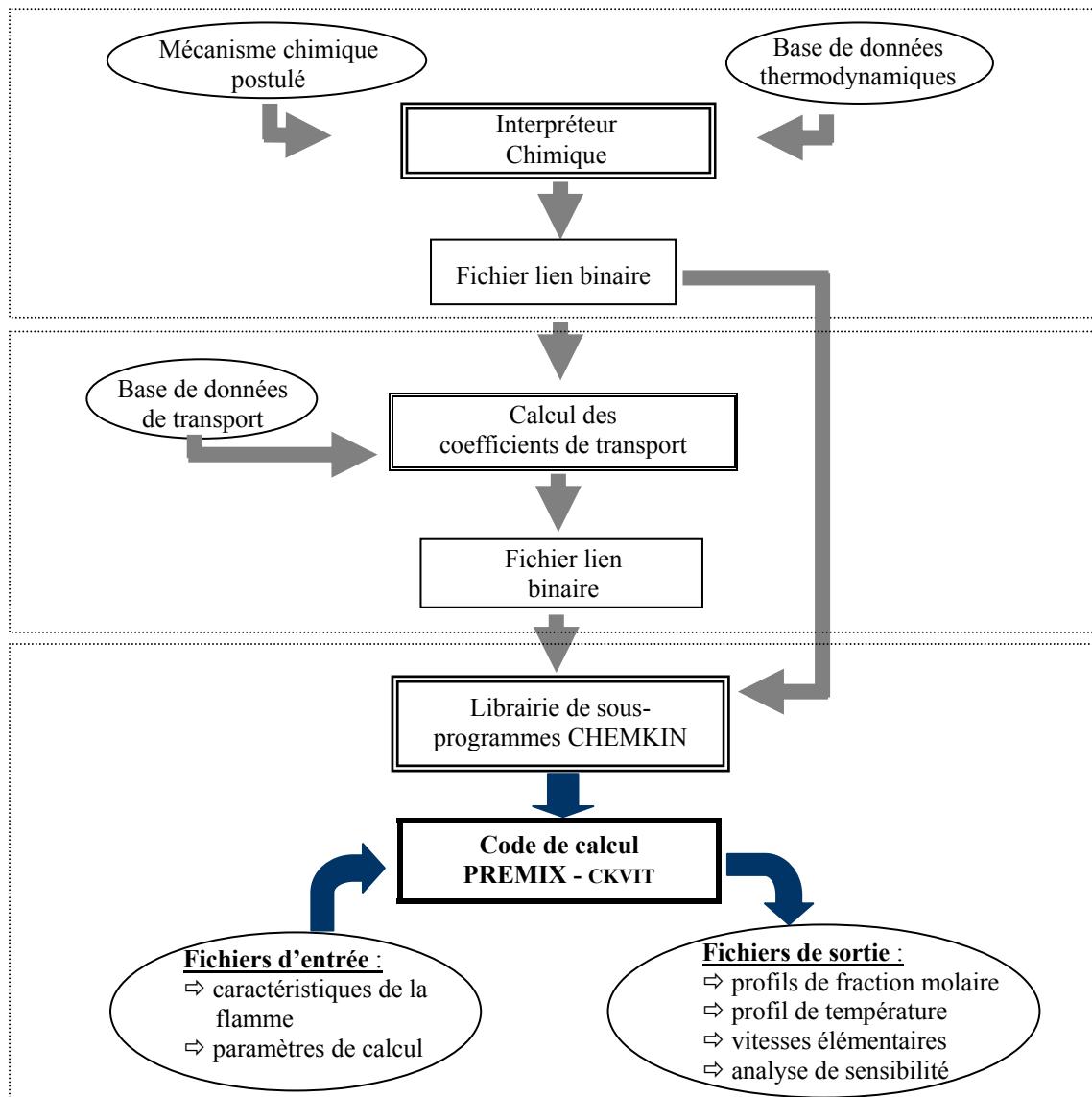


Figure III.1. Structure schématique de la procédure de calcul de flammes plates de prémélange sous CHEMINKIN II.

La procédure mise en œuvre lors de la modélisation correspond à trois étapes bien distinctes (**Figure III.1**) :

1^{ère} étape : Interprétation du mécanisme chimique et calcul des propriétés thermodynamiques et cinétiques du système étudié. L'interpréteur chimique contrôle toutes les informations relatives aux espèces chimiques impliquées dans le mécanisme, ainsi que le mécanisme chimique proprement dit. Ces informations correspondent à des données d'entrée nécessaires. Une fois ce premier contrôle réalisé, le mécanisme chimique est converti en son équivalent numérique. Les propriétés thermodynamiques de chacune des espèces sont calculées à partir de la base de données correspondante. Cette étape génère un fichier lien binaire utilisé lors des étapes suivantes.

2^{ème} étape : Le code TRANFIT permet d'évaluer, à partir d'une base de données de transport, les coefficients de transport des espèces chimiques en fonction de la température. Ces coefficients sont stockés dans un second fichier lien binaire.

3^{ème} étape : Le code PREMIX de calcul de flamme plate de prémélange réalise, à partir des fichiers lien créés précédemment, la modélisation proprement dite. Ainsi lorsque le solveur mathématique aura trouvé une solution et convergé, l'utilisateur pourra disposer de différentes informations telles que les profils de concentration des espèces chimiques impliquées, le profil de la température. Les vitesses des réactions peuvent être calculées et des analyses de sensibilité peuvent également être réalisées en utilisant le code CKVIT développé au laboratoire.

I. 2. 2. Données d'entrée nécessaires à la modélisation

Description du milieu réactionnel

Il est nécessaire de décrire le milieu réactionnel à modéliser en spécifiant dans un fichier d'entrée ses principales caractéristiques. Ce fichier doit notamment contenir la composition du mélange initial, la pression de travail, le profil de température estimé ou mesuré ainsi qu'une estimation des concentrations des espèces intermédiaires et des espèces présentes dans les gaz brûlés. Il permet d'autre part de spécifier les paramètres de maillage et de convergence à utiliser lors du calcul.

La base de données thermodynamiques

Les données thermodynamiques d'une espèce k (Cp_k : chaleur spécifique à pression constante, H_k : enthalpie et S_k : entropie) proviennent le plus souvent des estimations polynomiales des tables thermochimiques de **JANAF (1971)** et des compilations de **Burcat (1984)**. Pour les espèces dont les données thermodynamiques ne sont pas connues, une estimation de ces paramètres peut être effectuée à l'aide des logiciels THERM (**Ritter et Bozzelli, 1994**) et THERGAS (**Muller et al., 1995**). En plus des coefficients polynomiaux permettant de calculer les Cp_k , H_k et S_k , la base de données fournit des informations relatives aux espèces chimiques (composition, charge électrique, phase).

La base de données de transport

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et des coefficients de diffusion, moléculaire et thermique spécifiques aux espèces et aux mélanges. Les coefficients de transport (η_k : viscosité, λ_k : conductivité thermique, K_k : diffusion thermique, D_{jk} : diffusion binaire) s'expriment en fonction des variables d'état, pression, température, fraction massique de l'espèce k

considérée ainsi que des paramètres de transport moléculaire des espèces. Les équations exprimant les coefficients de transport issues de la théorie cinétique des gaz sont en général très complexes mais des expressions simplifiées peuvent être utilisées tout en conservant une précision suffisante (**Kee et al., 1983 ; 1986**).

Le mécanisme chimique détaillé

Dans le mécanisme chimique postulé, les I réactions élémentaires impliquant les K espèces chimiques sont écrites sous la forme suivante :

$$\sum_{k=1}^K v'_{ki} X_k = \sum_{k=1}^K v''_{ki} X_k \quad (i = 1, \dots, I) \text{ et } (k = 1, \dots, K)$$

Les constantes de vitesse directe k_d des réactions élémentaires qui constituent le mécanisme chimique détaillé sont décrites sous la forme classique $k_d = A T^n \exp(-E/RT)$. Lorsqu'elles ne sont pas données, les constantes de vitesse inverses k_i sont calculées à partir des constantes d'équilibre K_{ci} en utilisant les données thermodynamiques des K espèces mises en jeu dans les I réactions.

I. 3. Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité permet d'exploiter les résultats issus d'un calcul de modélisation. Elle a pour principal objectif d'analyser et d'interpréter quantitativement la façon dont la solution obtenue dépend des paramètres du modèle. D'un point de vue cinétique, les paramètres les plus importants sont le schéma réactionnel postulé ainsi que les constantes de vitesse des réactions élémentaires prises en compte.

I. 3. 1. Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre

L'analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre (**Olsson et Andersson, 1987**) est généralement utilisée pour affiner un mécanisme chimique et le réduire à un plus petit nombre d'espèces et de réactions élémentaires tout en conservant ses caractéristiques principales. Le coefficient de sensibilité S_i^k de l'espèce k par rapport à la constante de vitesse k_i de la réaction i est défini par la relation $S_i^k = d\ln X_k / d\ln k_i$ où X_k représente la fraction molaire de l'espèce k et k_i la constante de vitesse de la réaction élémentaire i.

I. 3. 2. Analyse de sensibilité brute

L'analyse de sensibilité brute consiste à faire varier l'une après l'autre chaque constante de vitesse dans son domaine d'incertitude et à regarder leur influence respective sur les profils de fraction molaire calculés. Cette méthode, très facile à mettre en œuvre mais très longue et

très coûteuse en temps de calcul, permet, lorsqu'on peut comparer les profils de concentrations calculés avec les données expérimentales correspondantes, d'ajuster dans leur domaine d'incertitude les constantes de vitesse des différentes réactions élémentaires du mécanisme chimique postulé.

I. 3. 3. Analyse des chemins réactionnels

La vitesse globale V_r de la réaction $A + B \xrightleftharpoons[{-1}]{1} C + D$ est définie par la relation :

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

Les vitesses des différentes réactions élémentaires varient à travers la flamme. Il peut donc être intéressant de préciser leur rôle dans les différentes zones de la flamme étudiée. 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 des différentes réactions chimiques 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 considérée.

II. MECANISMES CINETIQUES DE FORMATION ET DE CONSOMMATION DES NO_x DISPONIBLES DANS LA LITTERATURE ET TESTES DANS NOS CONDITIONS EXPERIMENTALES

La réduction des NOx formés lors des processus de combustion constitue un enjeu important pour le monde industriel et la communauté scientifique. Dans ce cadre, de nombreux travaux ont été menés sur les mécanismes de formation et de consommation de ces polluants.

Quatre mécanismes cinétiques détaillés de référence et issus de la littérature : GDF-Kin[®]3.0_NCN (El Bakali et al., 2006), GRI3.0 (Smith et al., 1999), Glarborg (Glarborg et al., 1998) et Konnov (Konnov et al., 2005b) ont été testés afin de prédire la formation et la consommation des NOx dans nos conditions expérimentales. Dans cette partie, nous présentons rapidement leurs caractéristiques.

II. 1. Le mécanisme Glarborg (Glarborg et al., 1998)

Le mécanisme de **Glarborg et al. (1998)** dérive du mécanisme de **Miller et Bowman (1989)**. La dernière version comportant la chimie des NOx, publiée en 1998, a été mise à jour à partir de travaux antérieurs (**Glarborg, 1991a, 1991b** ; **Kilpinen, 1992**) réalisés sur les oxydes d'azote en réacteur à écoulement ($T = 800\text{-}1500\text{ K}$, $P = 1\text{ atm}$). Ces travaux portent principalement sur l'oxydation des intermédiaires HCN et HNCO. Ce mécanisme comporte 63 espèces chimiques intervenant dans 436 réactions réversibles prenant en compte la chimie des hydrocarbures en C_1 et C_2 et la chimie des NOx. Ce mécanisme a été largement utilisé et testé par différentes équipes et ceci dans un grand nombre de conditions expérimentales. A titre d'exemple, **Lecomte (1999)** a étudié en réacteur parfaitement agité, la réduction de NO par un mélange méthane/éthane (10:1) à des températures inférieures à 1450 K, et pour des richesses en combustible comprises entre 0,75 et 2,62.

II. 2. Le mécanisme GRI3.0 (Smith et al., 1999)

La dernière version du mécanisme du Gas Research Institute GRI3.0 est disponible depuis 1999 et succède à la version 2.11 (**Bowman et al., 1996**). Ce mécanisme comporte 76 espèces chimiques impliquées dans 428 réactions. Il a été développé afin de rendre compte de la combustion du gaz naturel (méthane/éthane) ainsi que des processus de formation et de réduction des oxydes d'azote. Il a été validé dans de nombreuses conditions expérimentales : tube à choc, réacteur à écoulement et flammes laminaires. Les travaux de **Mercier (2001)**, **Berg (2000)** et **Thoman (2000)** présentent une comparaison du modèle GRI3.0 avec l'expérience dans le cas de flammes basse pression et pour **Lecomte (1999)** en réacteur parfaitement agité.

II. 3. Le mécanisme Konnov (Konnov et al., 2005b)

La version initiale du mécanisme de **Konnov (2000b)** prend en compte l'oxydation des hydrocarbures en C_1 jusqu'à C_6 ainsi que la chimie des NOx. Ce mécanisme a été validé grâce à des mesures en tube à choc, en flammes laminaires et en réacteur à écoulement (**Konnov, 2000a ; 2001**). Cette version a récemment été optimisée (**Konnov, 2005b**) en prenant en compte de nouvelles données expérimentales (**Dagaut et al., 1999a** ; **Faravelli et al., 2003**). Le mécanisme de **Konnov (2005b)** comporte 127 espèces chimiques impliquées dans 1098 réactions réversibles.

II. 4. Le mécanisme GDF-Kin®

Le développement du mécanisme GDF-Kin® a fait l'objet d'une collaboration entre le PC2A et le LCSR d'Orléans avec Gaz de France. L'objectif est de disposer d'un mécanisme cinétique détaillé capable de prendre en compte aussi bien les processus d'oxydation du gaz naturel que la chimie de l'azote, avec une validation dans un large domaine de conditions expérimentales. La version GDF-Kin®3.0 (**Pillier, 2003**) de ce mécanisme résulte d'une démarche entreprise depuis une dizaine d'années (**Turbiez, 1998 ; Dagaut, 1998 et 1999b**). GDF-Kin®3.0 comprend 121 espèces chimiques impliquées dans 883 réactions réversibles. Il comporte une chimie très détaillée d'oxydation des alcanes en C_1 jusqu'à C_6 ainsi que la chimie des NOx. Le mécanisme a été validé dans le cas de flammes laminaires basse pression méthane / éthane / propane / air, en réacteur parfaitement agité dans le cas de mélanges méthane / éthane / oxygène / azote et en tube à choc grâce aux mesures de délais d'inflammation de mélanges méthane / éthane / oxygène / argon (**El Bakali et al., 2004**). Tout récemment, la chimie des oxydes d'azote du mécanisme GDF-Kin®3.0 a été revue par **El Bakali et al. (2006)**. Deux voies principales d'initiation du prompt NO ont été évaluées séparément : $CH + N_2 = NCN + H$ et $CH + N_2 = HCN + N$. En effet, il a été montré (**Moskaleva et Lin, 2000**) que l'étape d'initiation du NO-précoce pouvait avoir lieu via la formation de NCN alors que les mécanismes cinétiques détaillés de la littérature continuent à considérer que la voie $CH + N_2 = HCN + N$ comme réaction principale d'initiation du NO-précoce (**Dagaut et al., 1998 ; Glarborg et al., 1998 ; et Smith et al., 1999**). **El bakali et al. (2006)** ont montré en utilisant les résultats expérimentaux de **Pillier (2003)** et une base expérimentale très large de la littérature (**Gasnot et al., 1999 ; Berg et al., 1998 et 2000 ; Thoman et al., 2000**) que l'introduction de la réaction $CH + N_2 = NCN + H$ à la place de la réaction $CH + N_2 = HCN + N$ ne modifie pratiquement pas la production de NO. L'analyse des chemins réactionnels a révélé que NCN est majoritairement transformé en HCN. Il en résulte de cette étude que la formation du NO-précoce est contrôlée par l'oxydation de HCN.

Ainsi, nous avons testé deux versions du mécanisme GDF-Kin®3.0, la première prenant en compte la réaction d'initiation $CH + N_2 = HCN + N$ couramment admise jusqu'à présent (version notée GDF-Kin®3.0_HCN), et la seconde prenant en compte la réaction d'initiation $CH + N_2 = NCN + H$ (version notée GDF-Kin®3.0_NCN). Nous avons utilisé les mêmes paramètres cinétiques pour la constante de vitesse de ces deux réactions : $k = 5,1 \times 10^{11} \exp(-13600/RT) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$.

Il est important de noter que pour les calculs de modélisation, chacun des quatre mécanismes a été utilisé avec ses propres bases de données thermodynamique et de transport.

III. COMPARAISON EXPERIENCE / MODELISATION

III. 1. Rappel des caractéristiques des flammes étudiées

Nous avons étudié quatre flammes CH₄/O₂/N₂/NO/NH₃ de richesse 0,95, stabilisées à 40 Torr, présentant un débit total de 330 L/h et un excès d'air E de 5%. Rappelons que ce choix a été dicté par des considérations industrielles. Le **Tableau III.1** regroupe les principales caractéristiques de ces quatre flammes.

	%CH ₄	%O ₂	%N ₂	%NO	%NH ₃	Débit total	Φ	E (%)	P (Torr)
CH ₄ /O ₂ /N ₂	10,6	22,4	67,0	0	0	330 L/h	0,95	5	40
CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO	10,6	22,4	66,9	0,1	0	330 L/h	0,95	5	40
CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃	10,6	22,4	66,8	0,1	0,1	330 L/h	0,95	5	40
CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NH ₃	10,6	22,4	66,9	0	0,1	330 L/h	0,95	5	40

Tableau III.1. Caractéristiques et conditions initiales de stabilisation des flammes étudiées.

Les profils de fraction molaire des espèces chimiques ont été déterminés expérimentalement grâce aux deux techniques d'analyse, par FM/SM et IRTF décrites dans le chapitre II. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions et au moyen du même cône de prélèvement. Les profils de température ont été mesurés par thermocouple recouvert, également en présence du cône de prélèvement (chapitre II).

III. 2. Les profils de température

Les profils de température corrigés des pertes par radiation obtenus dans les différentes flammes sont présentés sur la **Figure III.2**. Nous constatons que la température maximale est obtenue pour toutes les flammes à environ 9 mm du brûleur ; elle est de l'ordre de 1830 K quelque soit la flamme (**Tableau III.2**). La température reste ensuite constante, puis décroît légèrement à cause des pertes de chaleur aux parois de l'enceinte de combustion.

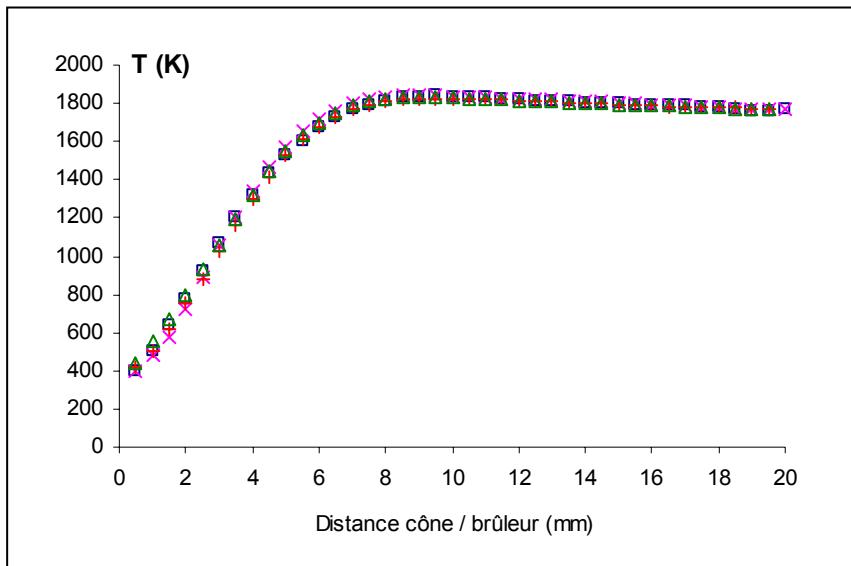


Figure III.2. Profils de température des flammes (□) $CH_4/O_2/N_2$, (×) $CH_4/O_2/N_2/NO$, (△) $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$, (+) $CH_4/O_2/N_2/NH_3$.

On constate également que la substitution d'une partie de l'azote moléculaire par du monoxyde d'azote et/ou de l'ammoniac n'affecte pas le profil de température des flammes. Les petites différences de température observées (**Tableau III.2**) sont comprises dans les incertitudes liées à la méthode expérimentale utilisée, incertitudes estimées à environ ± 100 K dans les gaz brûlés.

Flamme	T (K) (brûleur)	T (K)(maximale)	T gaz brûlés (K) (à 20 mm / brûleur)
$CH_4/O_2/N_2$	365	1838 (à 9,5 mm)	1765
$CH_4/O_2/N_2/NO$	316	1839 (à 9 mm)	1772
$CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$	310	1835 (à 9 mm)	1767
$CH_4/O_2/N_2/NH_3$	358	1825 (à 9,5 mm)	1770

Tableau III.2. Températures caractéristiques des différentes flammes.

III. 3. Cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2$

Afin de décrire l'influence de l'ensemencement en NO et en NH_3 sur la réactivité de la flamme de référence $CH_4/O_2/N_2$, nous avons d'abord étudié en détail cette flamme.

Les profils de fraction molaire expérimentaux de toutes les espèces obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ ont été comparés avec les profils modélisés à l'aide des quatre mécanismes cinétiques détaillés présentés précédemment.

III. 3. 1. Les réactifs

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des espèces CH_4 et O_2 obtenus dans la flamme de référence $CH_4/O_2/N_2$ sont présentés sur la **Figure III.3**.

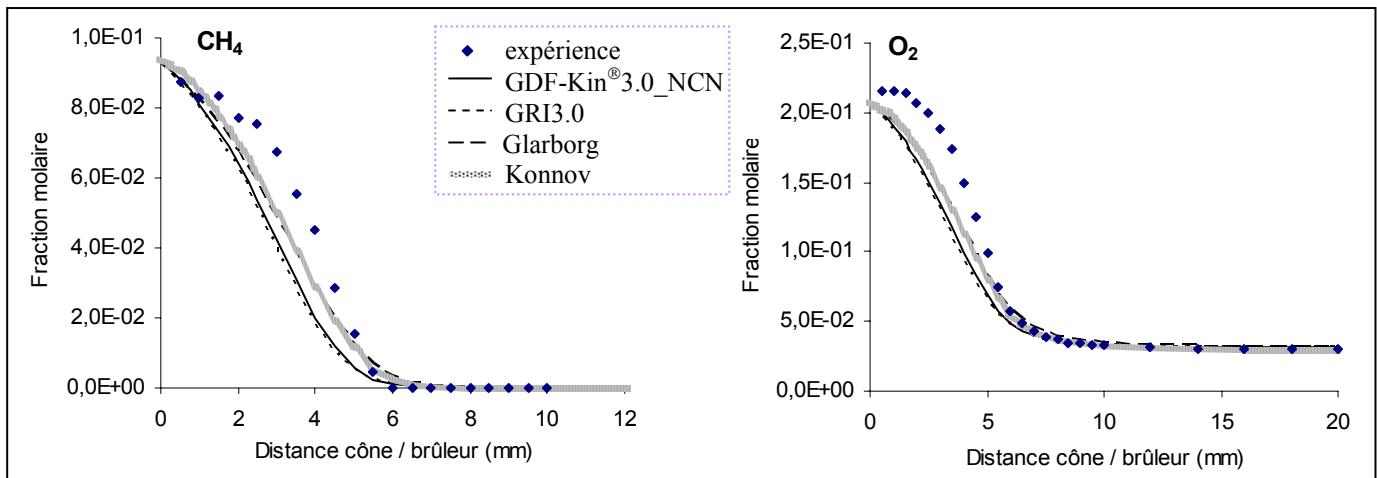


Figure III.3. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du méthane et de l'oxygène moléculaire obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$.

On constate que la modélisation reproduit bien la consommation de ces deux espèces. Cependant un léger désaccord apparaît au niveau du brûleur avec une surestimation du méthane ainsi qu'une sous-estimation de l'oxygène par les mécanismes.

III. 3. 2. Les espèces intermédiaires

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des espèces hydrocarbonées intermédiaires (CH_2 , CH_3 , C_2H_2 , C_2H_5 , C_3H_6 , ...) sont comparés sur les **Figures III.4 et III.5**.

Les profils des espèces intermédiaires CH_i sont présentés sur la **Figure III.4**. Nous n'avons pas pu établir le profil expérimental d'évolution du radical méthylidyne CH dans la flamme de référence. En effet, cette espèce est présente en quantité très faible dans la zone réactionnelle de chacune des flammes (quelques ppm). Pour la même raison, nous n'avons pas pu établir le profil de l'acide cyanhydrique HCN .

Le radical méthylène CH_2 a pu être mesuré et quantifié malgré quelques dispersions des mesures (**Figure III.4**). Nous ne pouvons pas faire la distinction entre les formes triplet et singulet de ce radical, de sorte que la fraction molaire mesurée prend en compte les deux formes. Globalement, la forme et la position du profil sont bien reproduites par les quatre mécanismes. En ce qui concerne l'aspect quantitatif, les mécanismes Glarborg et Konnov

présentent un très bon accord. Par contre, le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN surestime sa concentration maximale d'environ 60% contrairement au mécanisme GRI3.0 qui la sous-estime d'environ 60%.

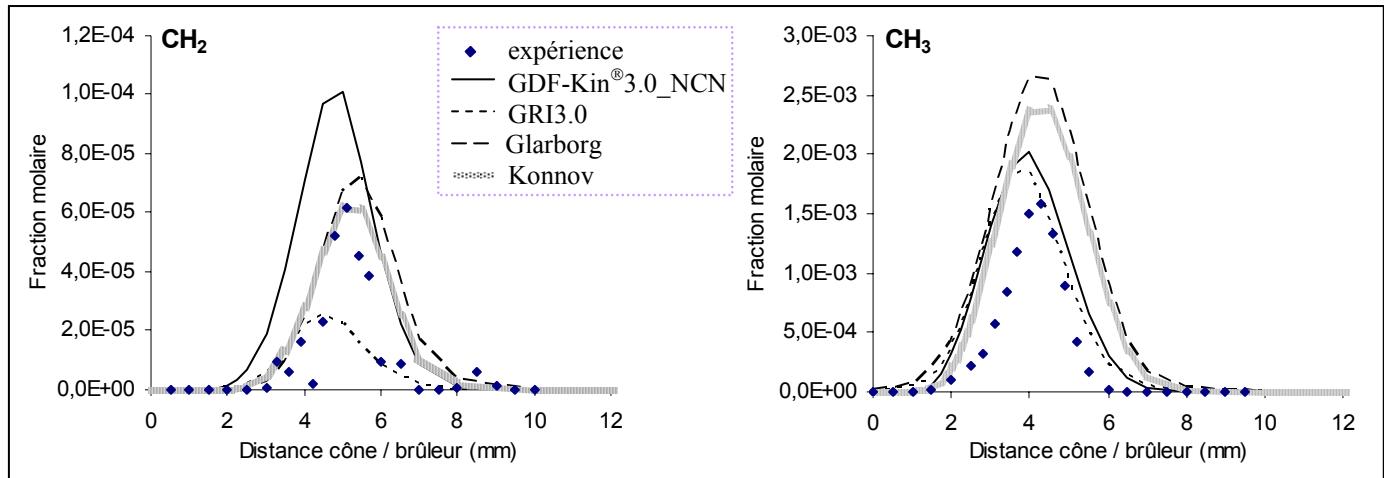


Figure III.4. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des radicaux méthylène et méthyle obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$.

Il est intéressant de noter que les travaux concernant les mesures de CH_2 dans les flammes basse pression ne sont pas nombreux, notamment dans le cas de flammes de méthane. Le radical CH_2 est généralement présent en faible quantité dans les flammes basse pression (quelques dizaines de ppm) et sa détection requiert donc des techniques appropriées. A notre connaissance, le radical CH_2 n'a jamais été mesuré par FM/SM dans des flammes de méthane, basse pression et proches de la stoechiométrie. Par contre, **Bhargava et Westmoreland (1998)** ont étudié par FM/SM une flamme plate $C_2H_4/O_2/Ar$ ($\Phi = 0,75$), stabilisée à 30 Torr. Ces auteurs ont pu mesurer et quantifier le radical méthylène à proximité du brûleur (environ 20 ppm à 3 mm du brûleur). Avec la même technique d'analyse, **Atakan et al. (1998)** ont étudié à 38 Torr une flamme de propène $C_3H_6/O_2/Ar$ riche en combustible. La concentration maximale en CH_2 mesurée à 6 mm du brûleur est de l'ordre de 900 ppm.

La **Figure III.4** présente également les profils du radical méthyle CH_3 . Le profil expérimental est beaucoup moins dispersé que celui de CH_2 du fait d'une concentration supérieure (environ 1600 ppm). Les prédictions des mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0 sont en bon accord avec l'expérience. Cependant, les mécanismes Glarborg et Konnov surestiment sa concentration maximale d'environ 60%.

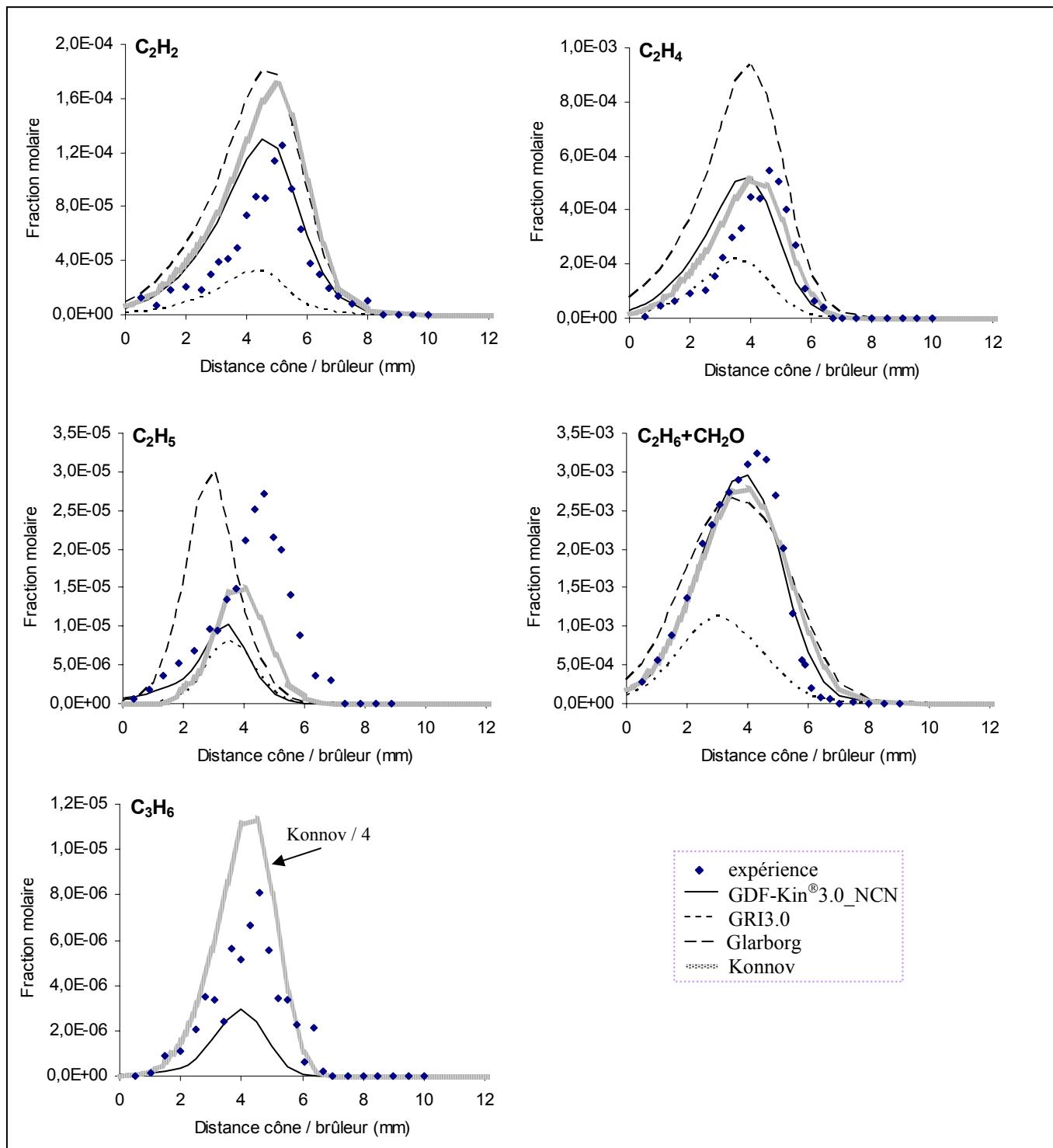


Figure III.5. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'acétylène, de l'éthylène, du radical éthyle, de l'« éthane + formaldéhyde » et du propène obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$.

L'accord modélisation / expérience est satisfaisant pour l'acétylène C_2H_2 au niveau de la forme et de la position du profil (**Figure III.5**). D'un point de vue quantitatif, l'accord le plus satisfaisant est obtenu avec le mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN. Les mécanismes

Glarborg et Konnov surestiment sa concentration maximale d'environ 40%, alors que le mécanisme GRI3.0 la sous-estime d'environ 75%.

L'accord modélisation / expérience est également satisfaisant pour l'éthylène C₂H₄ en ce qui concerne la forme et la position du profil (**Figure III.5**). Pour ce qui est de l'aspect quantitatif, les prédictions des mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et Konnov sont en très bon accord avec l'expérience. Le mécanisme Glarborg surestime la concentration maximale de C₂H₄ d'environ 30%, alors que le mécanisme GRI3.0 la sous-estime d'environ 70%.

Dans le cas du radical éthyle C₂H₅, nous observons un décalage vers le brûleur des profils modélisés (**Figure III.5**). Le mécanisme Glarborg prédit la même concentration maximale (environ 30 ppm) que celle mesurée expérimentalement ; cependant le maximum est décalé de 2 mm vers les gaz frais. Les autres mécanismes sous-estiment sa concentration maximale d'environ 50% avec un décalage similaire vers le brûleur.

Lors des mesures, l'éthane C₂H₆ et le formaldéhyde CH₂O n'ont pas pu être séparés par spectrométrie de masse du fait d'une masse et d'un potentiel d'ionisation trop proches. Nous avons donc comparé les profils expérimentaux à la masse 30 avec la somme des profils modélisés des deux espèces C₂H₆ et CH₂O. L'accord modélisation / expérience obtenu est très satisfaisant et ceci tant au niveau de la forme et de la position des profils que pour l'aspect quantitatif (**Figure III.5**). Par contre, parmi les quatre mécanismes utilisés, le mécanisme GRI3.0 sous-estime sa concentration maximale d'environ 70%.

Le profil expérimental du propène C₃H₆ présente quelques dispersions de part et d'autre du maximum (**Figure III.5**). Les mécanismes Glarborg et GRI3.0 ne prennent pas en compte C₃H₆. Dans le cas des mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et Konnov, on observe une différence au niveau de la concentration maximale par rapport à l'expérience. Le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN prévoit une fraction molaire maximale inférieure d'un facteur deux par rapport aux mesures expérimentales. Au contraire, le modèle Konnov surestime d'un facteur quatre les mesures expérimentales.

III. 3. 3. Les espèces labiles H, O et OH

Les profils des atomes H, O et du radical OH sont présentés sur la **Figure III.6**. Ces radicaux sont formés dans le front de flamme. L'atome d'hydrogène apparaît avant le radical OH du fait de sa diffusion et de sa réactivité.

Le profil de l'oxygène atomique n'a pu être mesuré que dans les gaz brûlés. En effet, lors de l'analyse par spectrométrie de masse, il n'a pas été possible de faire la distinction entre l'oxygène atomique et le méthane à proximité du brûleur.

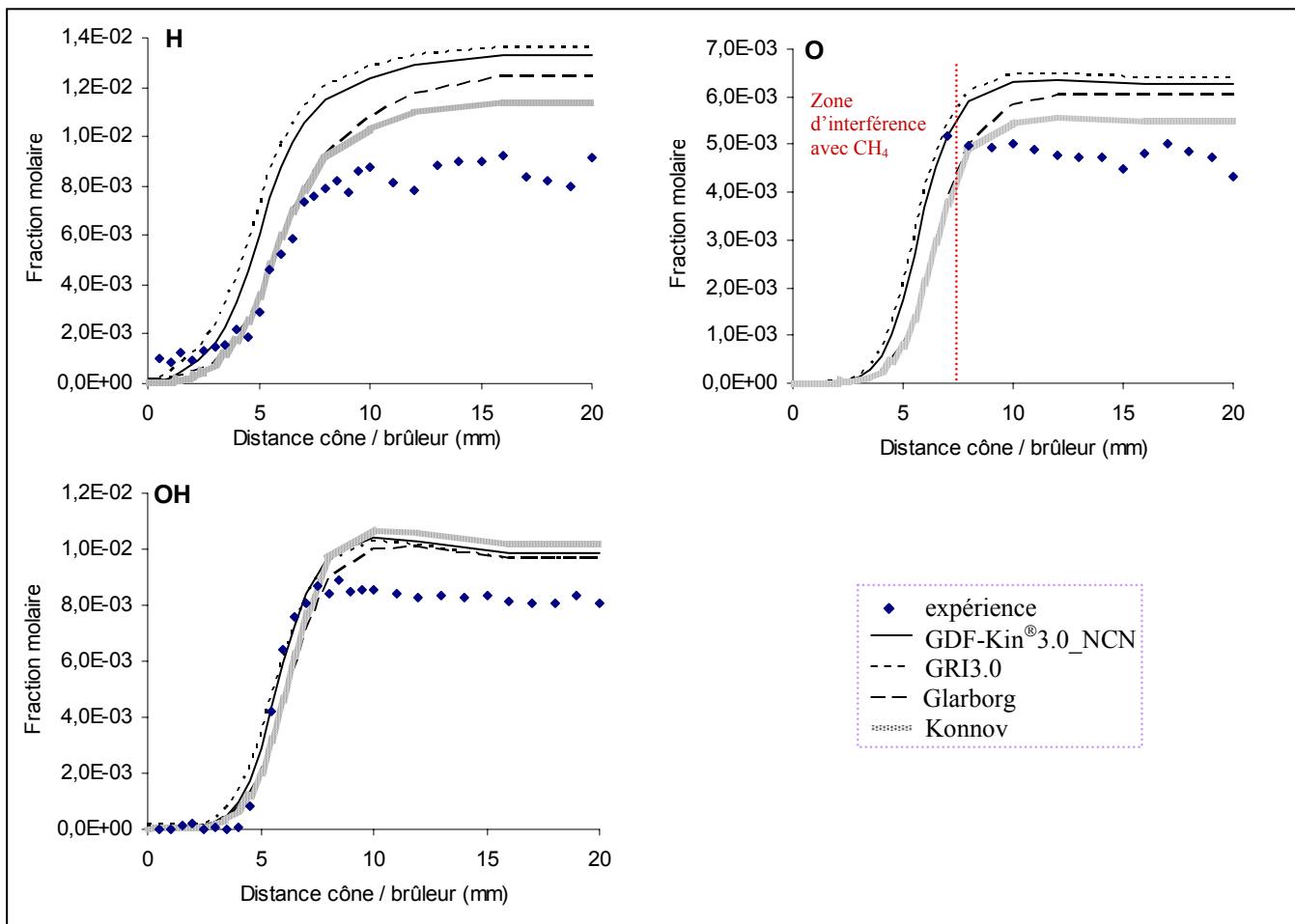


Figure III.6. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène atomique, de l'oxygène atomique et du radical hydroxyle obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$.

On observe quelques dispersions des mesures expérimentales pour H et O. Globalement pour ces trois espèces, l'expérience est bien reproduite par les quatre mécanismes utilisés. On note cependant que les fractions molaires modélisées sont systématiquement supérieures à l'expérience, avec des écarts proches de 50% pour H, de 20% pour O et de 25% pour OH.

Ces désaccords entre l'expérience et la modélisation sont en partie liés à la procédure de calibrage mise en œuvre pour les trois espèces O, H, OH (chapitre II/II.4.2). En effet la méthode de calibrage par « pseudo-équilibre » dans les gaz brûlés nécessite les concentrations de H_2 , H_2O et O_2 déterminées expérimentalement avec une incertitude, mais également les valeurs des constantes d'équilibre K_{43} , K_{44} , K_{46} à la température considérée. Les constantes d'équilibre K_{43} , K_{44} , K_{46} que nous utilisons dans la procédure de calibrage sont calculées à partir des tables de Janaf (Janaf, 1971), alors que par modélisation elles sont calculées en utilisant les paramètres cinétiques mis en jeu dans les réactions 43, 44 et 46 directes et

inverses, chacune d'elles étant spécifique au mécanisme considéré ; il s'agirait donc pour chaque comparaison expérience - modélisation, d'utiliser dans notre procédure de calibrage les mêmes paramètres cinétiques que ceux liés aux différents mécanismes testés.

III. 3. 4. Les produits

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des produits (H_2 , H_2O , CO et CO_2) sont comparés sur la **Figures III.7**.

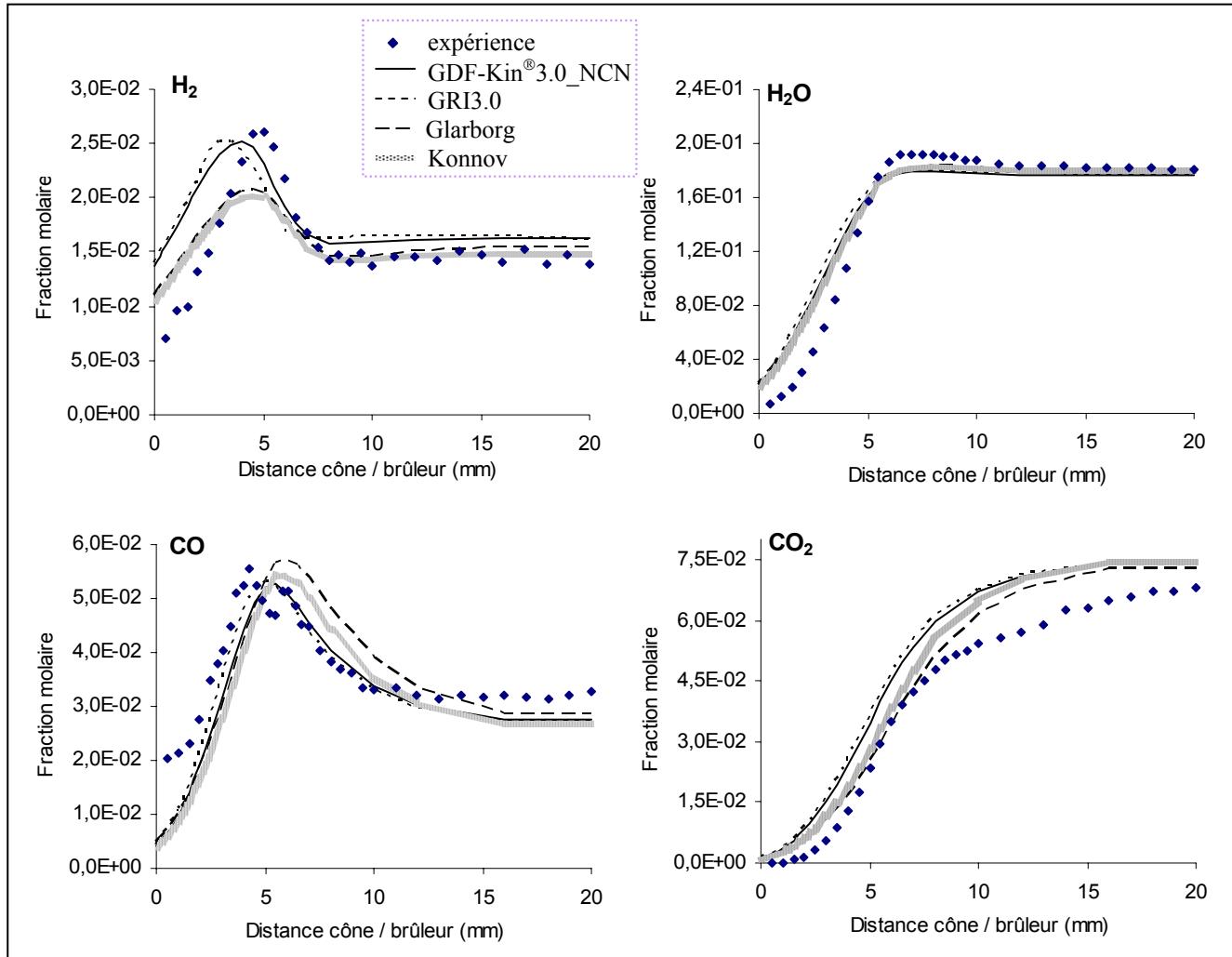


Figure III.7. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène moléculaire, de l'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde d'azote obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$.

Globalement les profils de fraction molaire des espèces H_2 , H_2O , CO et CO_2 sont bien reproduits par les modèles utilisés.

III. 3. 5. Le monoxyde d'azote NO

Le profil du monoxyde d'azote NO, obtenu dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ est présenté sur la **Figure III.8**. Dans le cas des flammes $CH_4/O_2/N_2$ (donc non ensemencées en NO), la quantité de NO est trop faible (quelques ppm) pour pouvoir être mesurée par FM/SM. Cependant nous avons pu mesurer le profil de cette espèce clé par IRTF. A cause du seuil de détection lié à l'utilisation de cette technique, le profil expérimental obtenu présente une forte dispersion.

La forme du profil de NO obtenu est typique du mécanisme du NO-précoce : formation de NO dans le front de flamme et stabilisation de sa concentration dans les gaz brûlés. D'autre part, l'analyse des voies réactionnelles met en évidence une contribution du NO-thermique inférieure à 5% de la formation totale de NO.

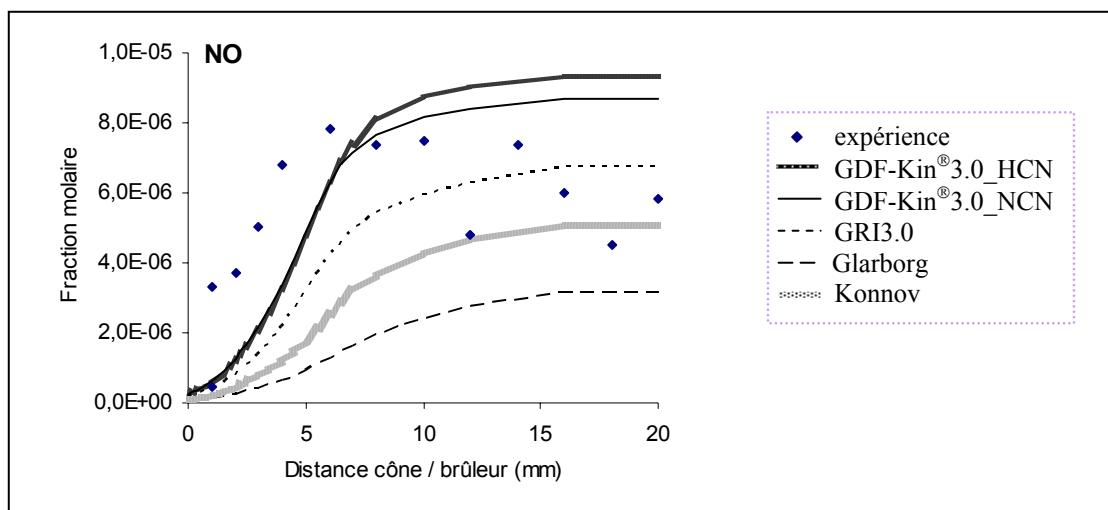


Figure III.8. Comparaison des profils de fraction molaire expérimental et modélisés du monoxyde d'azote obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$.

Pour NO, nous présentons les profils calculés avec les deux versions du mécanisme GDF-Kin®3.0, à savoir GDF-Kin®3.0_HCN et GDF-Kin®3.0_NCN.

On constate que GDF-Kin®3.0_NCN prédit une quantité de NO dans les gaz brûlés inférieure à celle prédite par GDF-Kin®3.0_HCN (différence de 10%) ce qui est plus en accord avec les mesures expérimentales.

Il est intéressant de noter la forte disparité entre les prédictions des différents mécanismes, faisant notamment apparaître un désaccord d'un facteur trois entre GDF-Kin®3.0_HCN et Glarborg. Il existe en effet certains désaccords entre les quatre schémas cinétiques concernant le mécanisme du NO-précoce. Ces désaccords découlent de

voies réactionnelles plus ou moins détaillées et de paramètres cinétiques qui peuvent être différents. Cependant, la comparaison expérience / modélisation reste délicate du fait de la grande dispersion des points expérimentaux notamment dans les gaz brûlés. De plus, les bases de données thermodynamiques relatives à chacun des quatre mécanismes différent légèrement pour les espèces impliquées dans le mécanisme du NO-precoce.

Les travaux concernant la mesure de NO dans les flammes basse pression non ensemencées en NO restent peu nombreux (**Heard et al., 1992** ; **Berg et al., 1998** ; **Gasnot et al., 1999** ; **Pillier 2003** ; **El Bakali et al., 2006**). Les principales caractéristiques des flammes étudiées par ces différents groupes sont présentées dans le **Tableau III.3**. Les méthodes de mesure utilisées sont principalement des techniques de diagnostic laser telles que la Fluorescence Induite par Laser (FIL) et la Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). On constate que nos mesures expérimentales sont tout à fait cohérentes avec les fractions molaires obtenues avec ces différentes techniques.

Références	Pression (Torr)	Technique	$CH_4/O_2/N_2$ pauvre	$CH_4/O_2/N_2$ stoechiométrique	$CH_4/O_2/N_2$ riche
Heard (1992) NO mesuré	30	FIL	-----	$\Phi = 1,13$ $4 \pm 57\%$	-----
Berg (1998) NO mesuré	25-30	FIL	$\Phi = 0,81$ $7 \pm 14\%$	$\Phi = 1,07$ $17,5 \pm 4\%$	$\Phi = 1,28$ $37,4 \pm 12\%$
Gasnot (1999) NO mesuré	40	FIL	$\Phi = 0,8$ $3,5 \pm 40\%$	$\Phi = 1$ $8,6 \pm 40\%$	$\Phi = 1,2$ $16,2 \pm 40\%$
Pillier (2003) El Bakali (2006) NO mesuré	33	FIL, CRDS	$\Phi = 0,7$ $3 \pm 34,5\%$	$\Phi = 1$ $10,4 \pm 23,5\%$	$\Phi = 1,25$ $23,8 \pm 34,5\%$
Notre travail NO mesuré	40	IRTF	$\Phi = 0,95$ $6-8 \pm 30\%$	-----	-----

Tableau III.3. Comparaison des fractions molaires du monoxyde d'azote NO (en ppm) mesurées dans les gaz brûlés de flammes CH_4 /air non ensemencées en NO.

III. 3. 6. Conclusion

La comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux avec ceux modélisés en utilisant les différents mécanismes chimiques détaillés fait apparaître un accord satisfaisant pour la majorité des espèces mesurées dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$.

Quelques désaccords entre l'expérience et les prédictions des mécanismes, peuvent s'expliquer par le fait que les paramètres cinétiques choisis sont dans certains cas mal connus

ou mal estimés notamment en ce qui concerne la chimie qui met en jeu les espèces CH_2 , C_2H_5 et NO . De plus, les espèces intermédiaires sont très sensibles (position, concentration) au gradient de température qui est très important dans ce type de flamme.

Cependant, on peut considérer l'accord observé comme satisfaisant si on considère les incertitudes expérimentales, ainsi que celles liées aux modèles utilisés.

III. 4. Cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$. Comme précédemment, les profils de fraction molaire expérimentaux de toutes les espèces mesurées dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ ensemencée avec 1000 ppm de monoxyde d'azote sont comparés avec ceux issus de la modélisation.

III. 4. 1. Les réactifs

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des espèces CH_4 , O_2 et NO obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ sont présentés sur la **Figure III.9**.

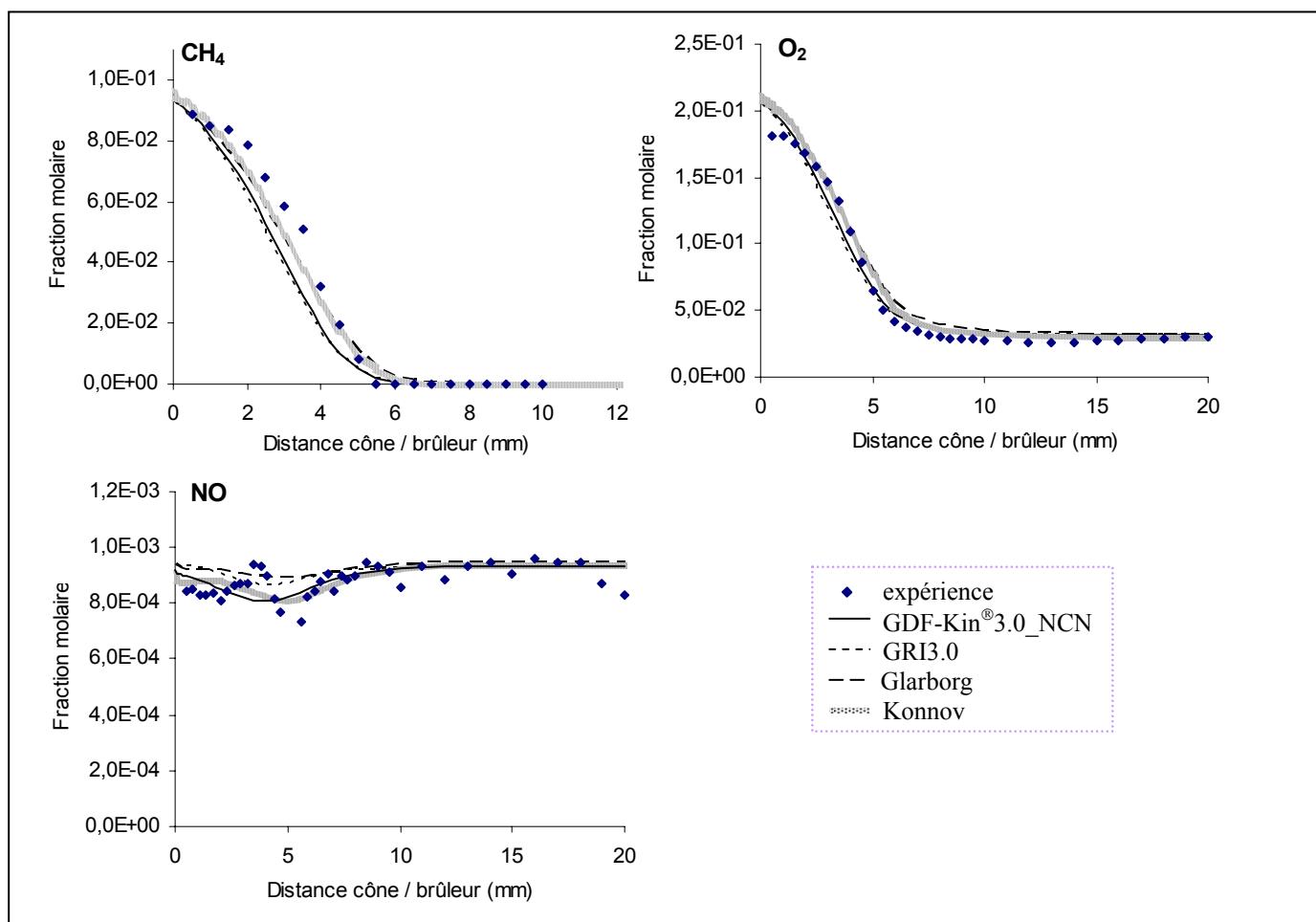


Figure III.9. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du méthane, de l'oxygène moléculaire et du monoxyde d'azote obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$.

On constate que la modélisation reproduit bien la consommation de CH_4 et de O_2 . Cependant les quatre modèles surestiment légèrement la fraction molaire de l'oxygène moléculaire au brûleur.

Dans le cas du monoxyde d'azote NO, la comparaison est plus délicate à analyser du fait de la dispersion des mesures expérimentales liée à la méthode d'analyse utilisée (chapitre II/II.3.4). Cependant, malgré ces difficultés, le profil de NO expérimental met en évidence une consommation de l'ordre de 10% dans le front de flamme. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par **Mercier (2001)**, **Gasnot et al. (1999)** et **Williams et Fleming (1994)** dans des flammes similaires (chapitre I/IV.1.1). La consommation est également reproduite par les quatre mécanismes testés, avec un accord expérience / modélisation très satisfaisant dans le cas des mécanismes Konnov et GDF-Kin[®]3.0_NCN. Il faut également noter que l'on retrouve dans les gaz brûlés la concentration initiale en NO, aussi bien expérimentalement que par modélisation.

III. 4. 2. Les espèces intermédiaires

Les profils expérimentaux des radicaux CH_2 et CH_3 (**Figure III.10**) sont similaires à ceux obtenus dans la flamme méthane / air non ensemencée. Globalement, la forme et la position des profils modélisés à l'aide des mécanismes Glarborg et Konnov sont en bon accord avec le profil expérimental de CH_2 . Cependant, le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN surestime sa concentration maximale d'environ 60%, contrairement au mécanisme GRI3.0 qui la sous-estime d'environ 60%.

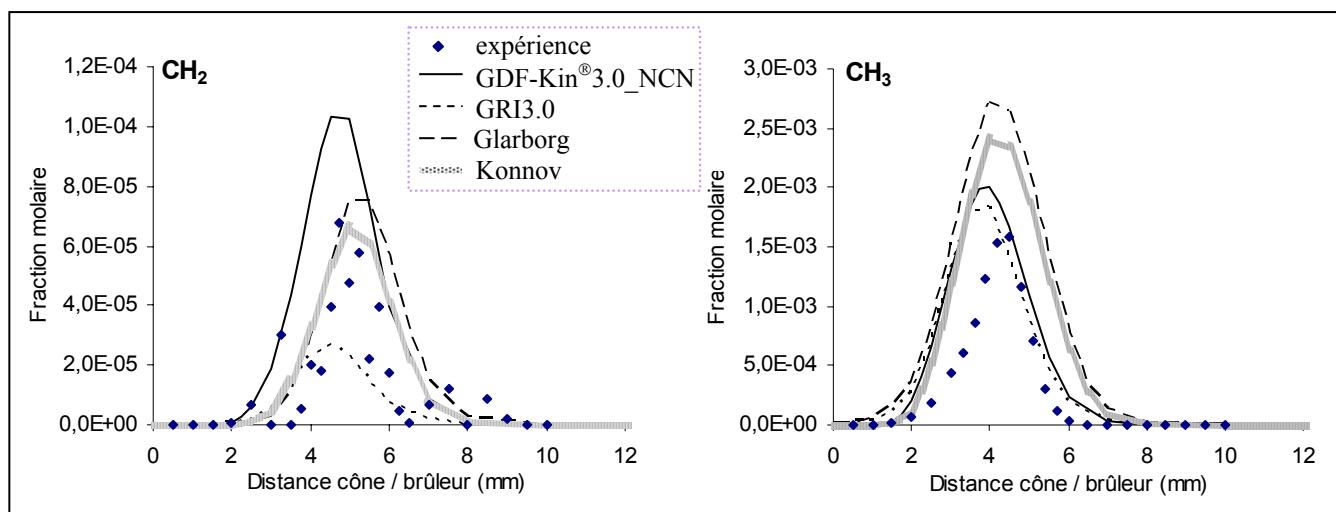


Figure III.10. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des radicaux méthylène et méthyle obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$.

Comme le montre la **Figure III.10**, les prédictions de GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0 sont en bon accord avec l'expérience dans le cas de CH_3 , mais les mécanismes Glarborg et Konnov surestiment sa concentration maximale d'environ 60%.

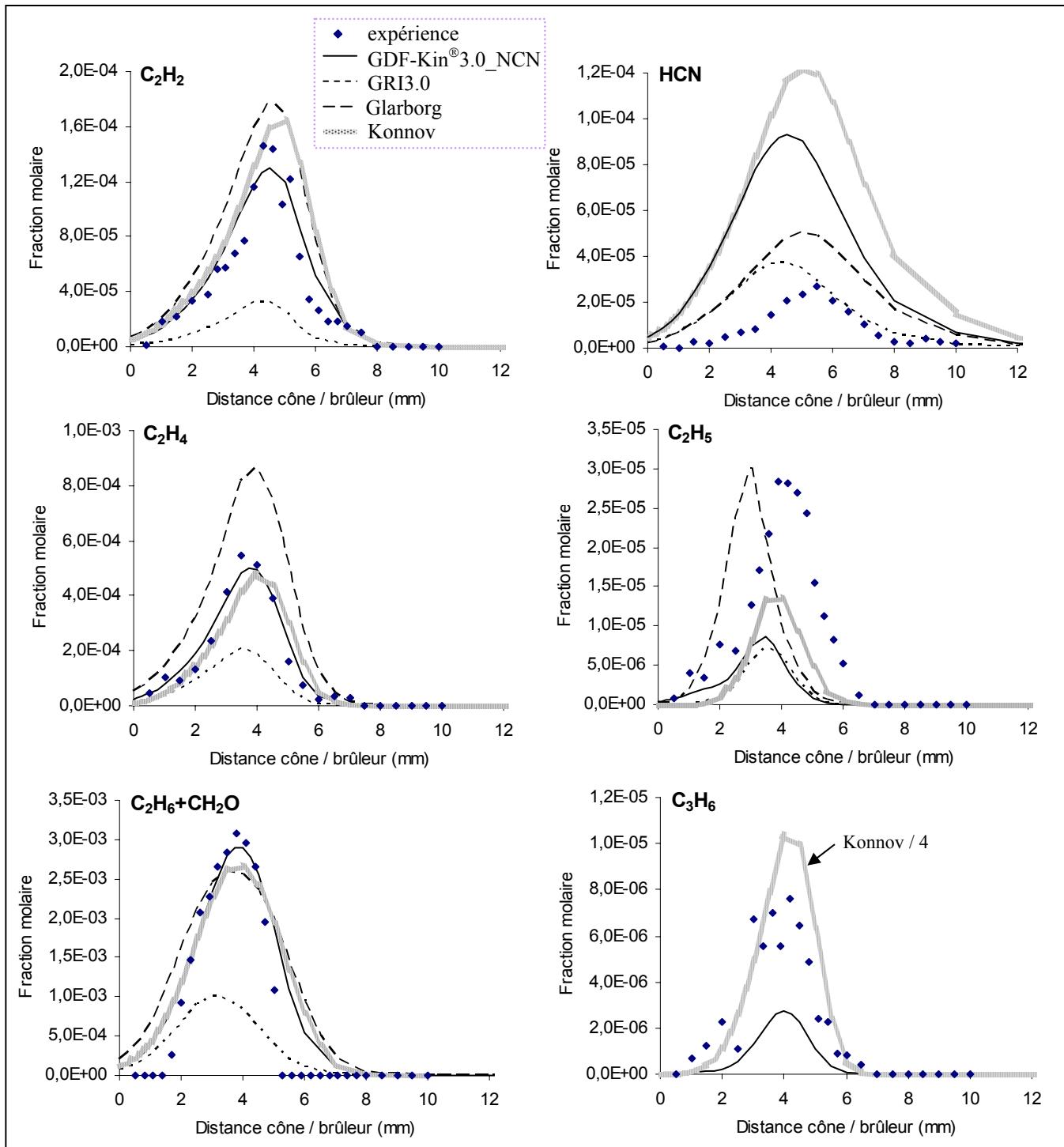


Figure III.11. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'acétylène, de l'acide cyanhydrique, de l'éthylène, du radical éthyle, de l'« éthane + formaldéhyde » et du propène obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$.

L'accord modélisation / expérience est satisfaisant pour l'acétylène C₂H₂ au niveau de la forme et de la position du profil (**Figure III.11**). Cependant, pour l'aspect quantitatif, ce sont les prédictions du mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN qui présentent le meilleur accord avec l'expérience. Les mécanismes Glarborg et Konnov surestiment sa concentration maximale d'environ 40%, alors que GRI3.0 la sous-estime d'environ 75%.

En ce qui concerne l'acide cyanhydrique HCN, les concentrations maximales prédictes par les mécanismes sont très différentes : 35 ppm avec GRI3.0, 45 ppm avec Glarborg, 90 ppm avec GDF-Kin[®]3.0_NCN et 120 ppm avec Konnov. Les mécanismes GRI3.0 et Glarborg présentent un accord satisfaisant avec l'expérience. L'importante surestimation de la quantité de HCN prédicta par GDF-Kin[®]3.0_NCN et Konnov met en évidence leurs différences dans le sous mécanisme de recombustion du NO par rapport aux mécanismes GRI3.0 et Glarborg. En effet, ces deux mécanismes prédisent une consommation de NO plus importante qu'avec les mécanismes GRI3.0 et Glarborg. Ce désaccord se retrouve donc au niveau du profil de HCN, principal produit de la recombustion de NO. L'analyse des voies réactionnelles contrôlant la consommation de NO devrait permettre d'éclaircir cet aspect.

Pour l'éthylène C₂H₄, l'accord modélisation / expérience est satisfaisant au niveau de la forme et de la position du profil. Cependant, quantitativement, les prédictions des mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et Konnov sont en meilleur accord avec l'expérience. Le mécanisme Glarborg surestime sa concentration maximale d'environ 30%, alors que GRI3.0 la sous-estime d'environ 70%.

Dans le cas du radical éthyle C₂H₅, nous observons un décalage des profils modélisés vers le brûleur. Le mécanisme Glarborg prédit une concentration maximale (environ 30 ppm) similaire à l'expérience, mais une formation plus rapide. Les autres mécanismes sous-estiment d'un facteur deux la concentration maximale de C₂H₅ d'environ 50%.

L'accord modélisation / expérience est très satisfaisant pour la somme C₂H₆+CH₂O. Par contre le mécanisme GRI3.0 sous-estime la concentration maximale d'environ 70%.

Comme dans le cas de la flamme de référence, le profil expérimental du propène C₃H₆ est dispersé de part et d'autre du maximum. Le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN sous-estime d'un facteur deux la fraction molaire du propène, alors que celui de Konnov la surestime d'un facteur quatre.

III. 4. 3. Les espèces labiles H, O et OH

La **Figure III.12** présente les profils de fraction molaire des espèces H, O et OH obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$. La fraction molaire de l'oxygène atomique n'a été mesurée que dans les gaz brûlés.

Globalement pour ces trois espèces, l'expérience est bien reproduite par les quatre mécanismes utilisés. On note cependant que les fractions molaires modélisées sont systématiquement supérieures à l'expérience, avec des écarts proches de 50% pour H, de 20% pour O et de 25% pour OH.

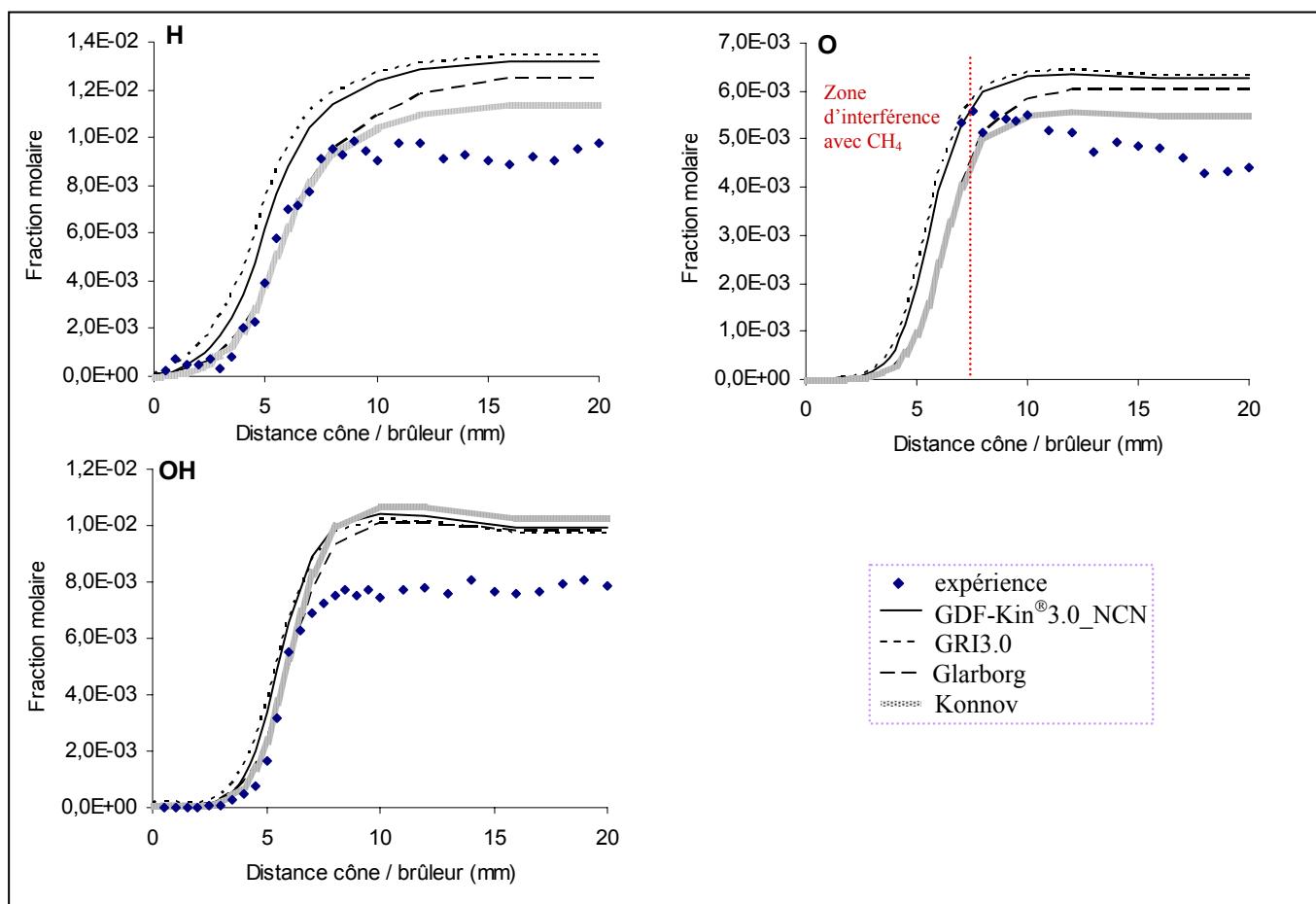


Figure III.12. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène atomique, de l'oxygène atomique et du radical obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$.

III. 4. 4. Les produits

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des produits H_2 , H_2O , CO et CO_2 sont comparés sur la **Figures III.13**. Comme, ce qui avait été observé dans le cas de la flamme de référence $CH_4/O_2/N_2$, ces profils sont bien reproduits par les mécanismes utilisés.

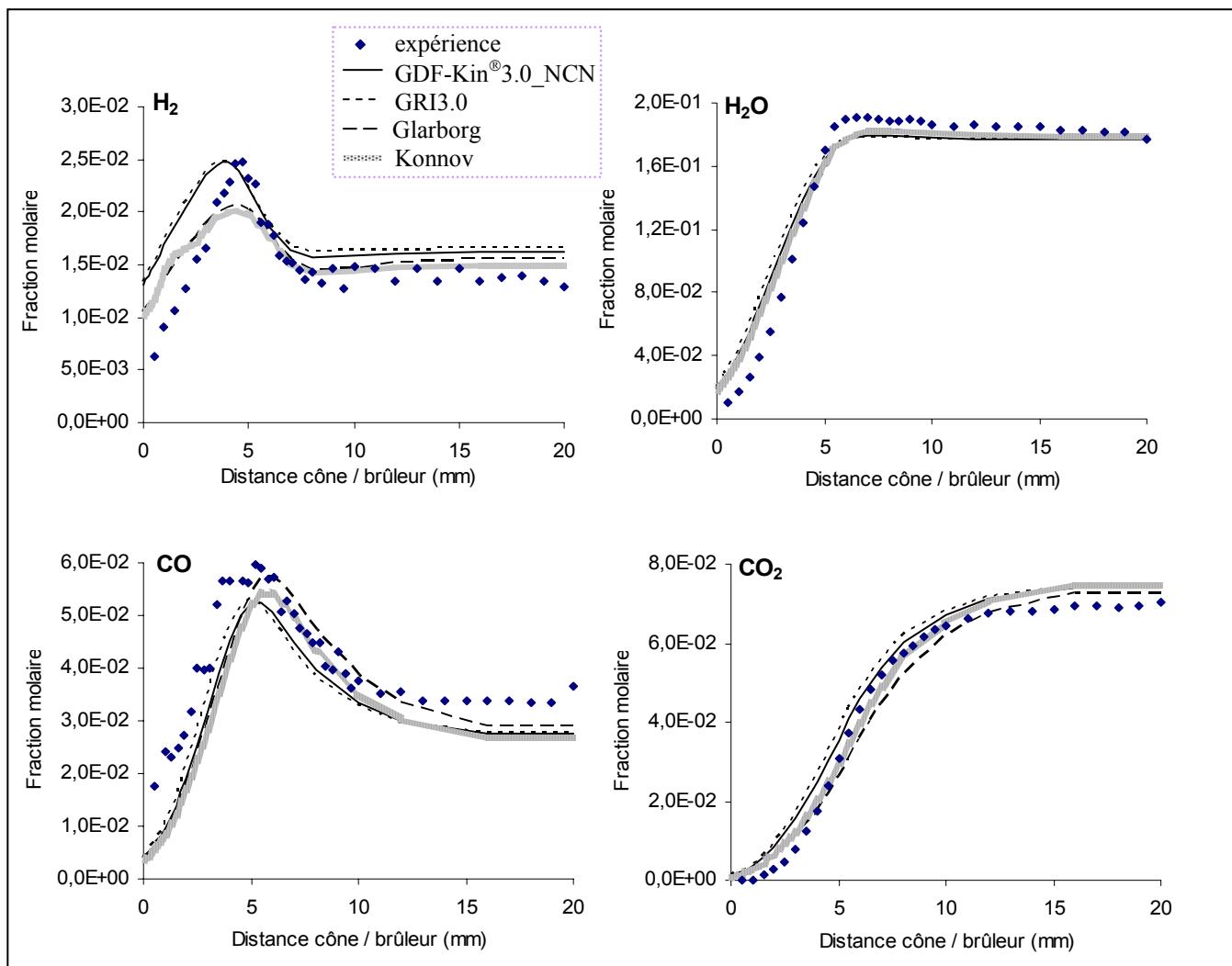


Figure III.13. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène moléculaire, de l'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$.

III. 4. 5. Conclusion

Les mécanismes GDF-Kin®3.0_NCN, GRI3.0, Glarborg et Konnov, testés dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ font apparaître un accord expérience / modélisation satisfaisant pour l'ensemble des espèces mesurées.

Expérimentalement on n'observe pas de modifications significatives de la flamme de référence méthane / air à cause de l'ensemencement en monoxyde d'azote. L'étude met en évidence une consommation de NO de l'ordre de 10% dans le front de flamme.

III. 5. Cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$

Afin d'étudier l'influence de l'ammoniac NH_3 sur le système $CH_4/O_2/N_2$, une flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ a été étudiée. Les paramètres de la flamme sont résumés dans le **Tableau III.1**. La seule différence par rapport à la flamme $CH_4/O_2/N_2$ est la présence de 1000 ppm de NH_3 , les autres paramètres restant inchangés (pression, richesse, taux de dilution et débit total).

De manière analogue aux flammes précédentes, nous présentons dans cette partie, la comparaison expérience / modélisation.

III. 5. 1. Les réactifs et le monoxyde d'azote

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des réactifs CH_4 , O_2 et NH_3 ainsi que du monoxyde d'azote NO , obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ sont présentés sur la **Figure III.14**.

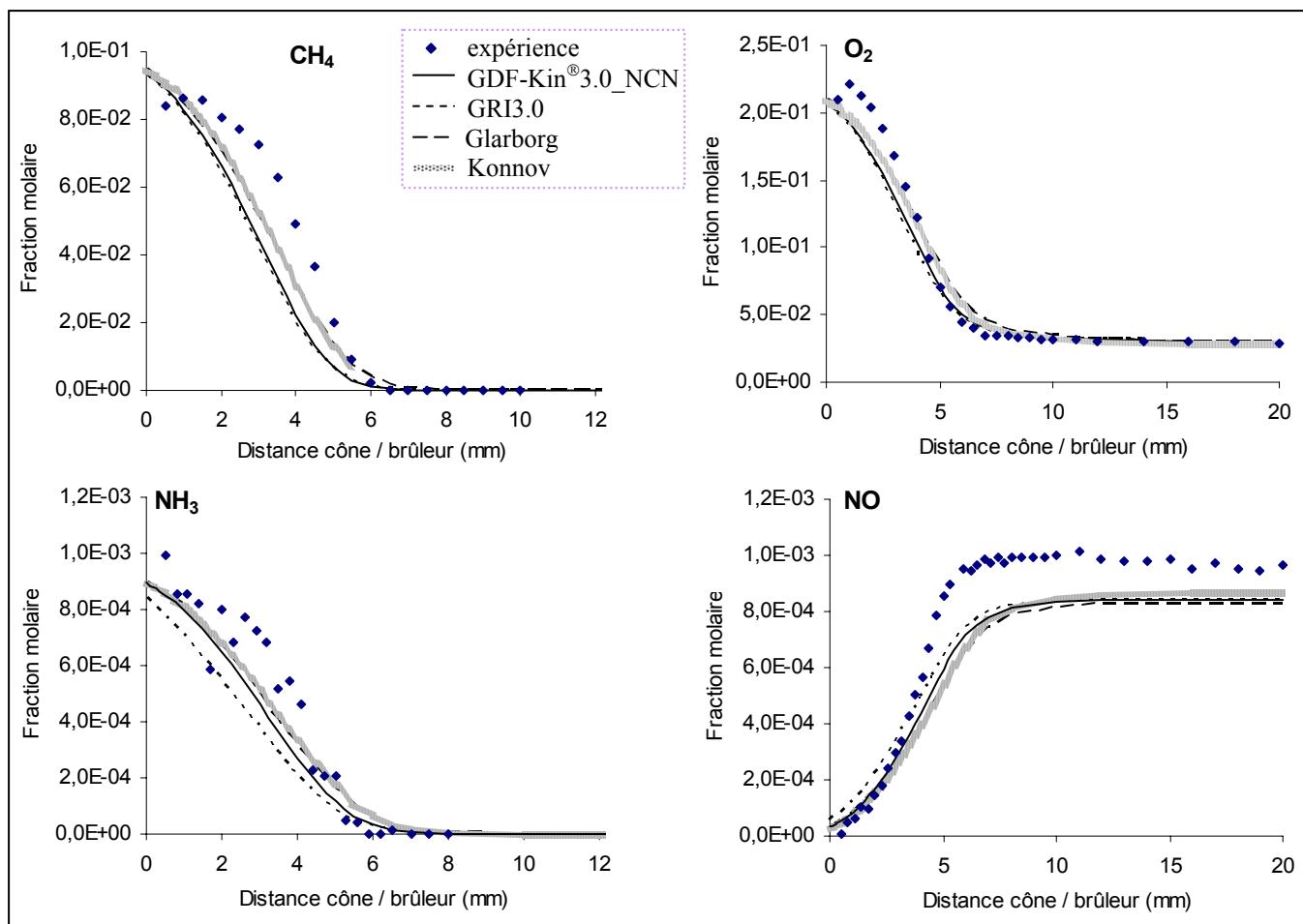


Figure III.14. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du méthane, de l'oxygène moléculaire, de l'ammoniac et du monoxyde d'azote obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$.

Le méthane et l'ammoniac sont totalement consommés à environ 6 mm du brûleur. L'oxygène moléculaire est partiellement consommé puisqu'il en reste environ 2% dans les gaz brûlés.

Les quatre mécanismes prédisent bien la consommation des réactifs, notamment dans le cas de O_2 . En ce qui concerne le méthane et l'ammoniac, la forme et la position des profils de fraction molaire modélisés sont satisfaisantes, mais les mécanismes en prévoient une consommation plus rapide. De plus au brûleur, la quantité de NH_3 est sous estimée d'environ 15% par les mécanismes alors que celle de CH_4 est surestimée d'environ 20%.

L'oxydation totale de NH_3 conduit à la formation de NO qui atteint une fraction molaire de 1000 ppm dans les gaz brûlés (**Figure III.14**). Un bon accord est obtenu entre l'expérience et la modélisation dans le cas de NO, mais les mécanismes sous estiment d'environ 10% la quantité formé dans les gaz brûlés, différence étroitement liée à la sous-estimation de NH_3 au brûleur.

III. 5. 2. Les espèces intermédiaires

Dans l'ensemble un bon accord est obtenu entre l'expérience et la modélisation pour les espèces intermédiaires dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ (**Figures III.15** et **III.16**).

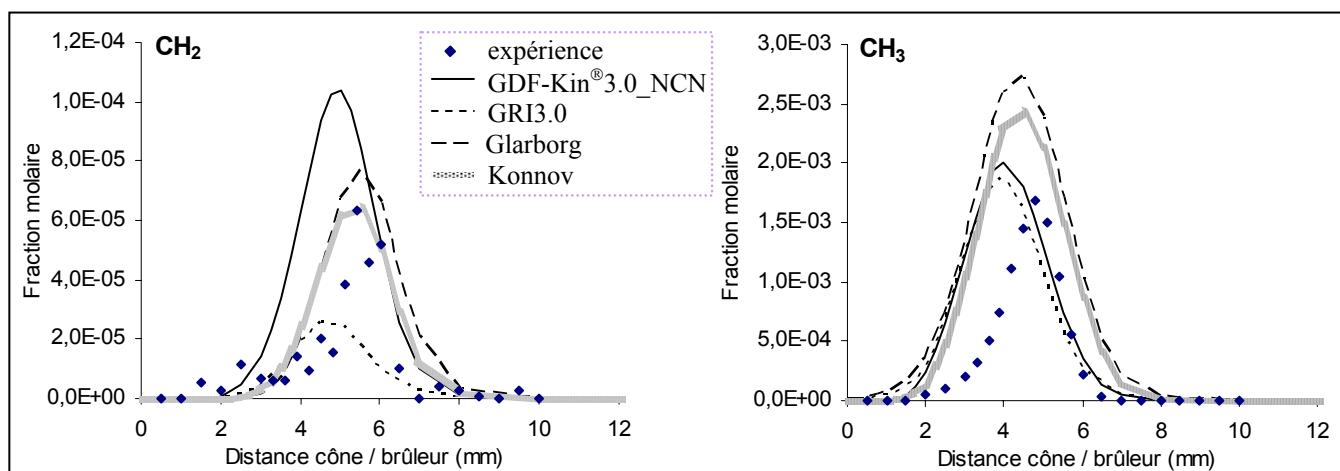


Figure III.15. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des radicaux méthylène et méthyle obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$.

D'une manière générale, les mêmes observations que dans le cas des flammes $CH_4/O_2/N_2$ (paragraphe III.3) et $CH_4/O_2/N_2/NO$ (paragraphe III.4) peuvent être faites pour les espèces CH_2 , CH_3 , C_2H_2 , C_2H_4 , ($C_2H_6 + CH_2O$), C_2H_5 et C_3H_6 .

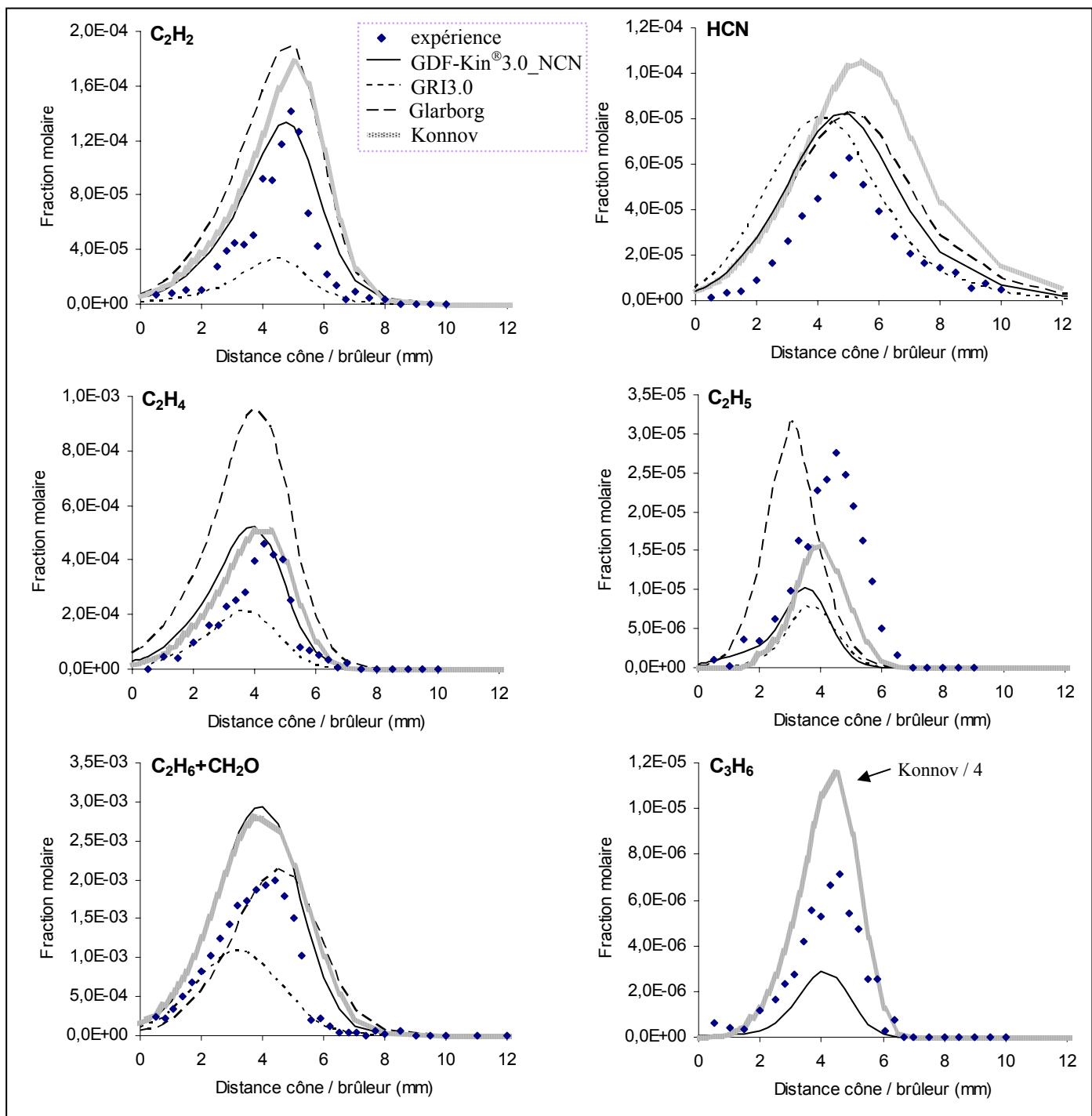


Figure III.16. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'acétylène, de l'acide cyanhydrique, de l'éthylène, du radical éthyle, de l'éthane + formaldéhyde et du propène obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$.

En ce qui concerne l'acide cyanhydrique HCN, la forme et la position des profils modélisés sont en bon accord avec l'expérience (**Figure III.16**). Les quantités maximales de HCN prédites par les quatre mécanismes sont cohérentes avec la valeur expérimentale (60 ppm). Les prédictions du mécanisme Konnov sont globalement satisfaisantes ; elles surestiment la fraction maximale de HCN d'environ 60%.

III. 5. 3. Les espèces labiles H, O et OH

La **Figure III.17** présente les profils de fraction molaire des espèces H, O et OH obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$. Les mêmes remarques que celles faites dans le cas des deux flammes précédentes peuvent être faites. Globalement, l'évolution des ces espèces est bien prédicta par les différents mécanismes.

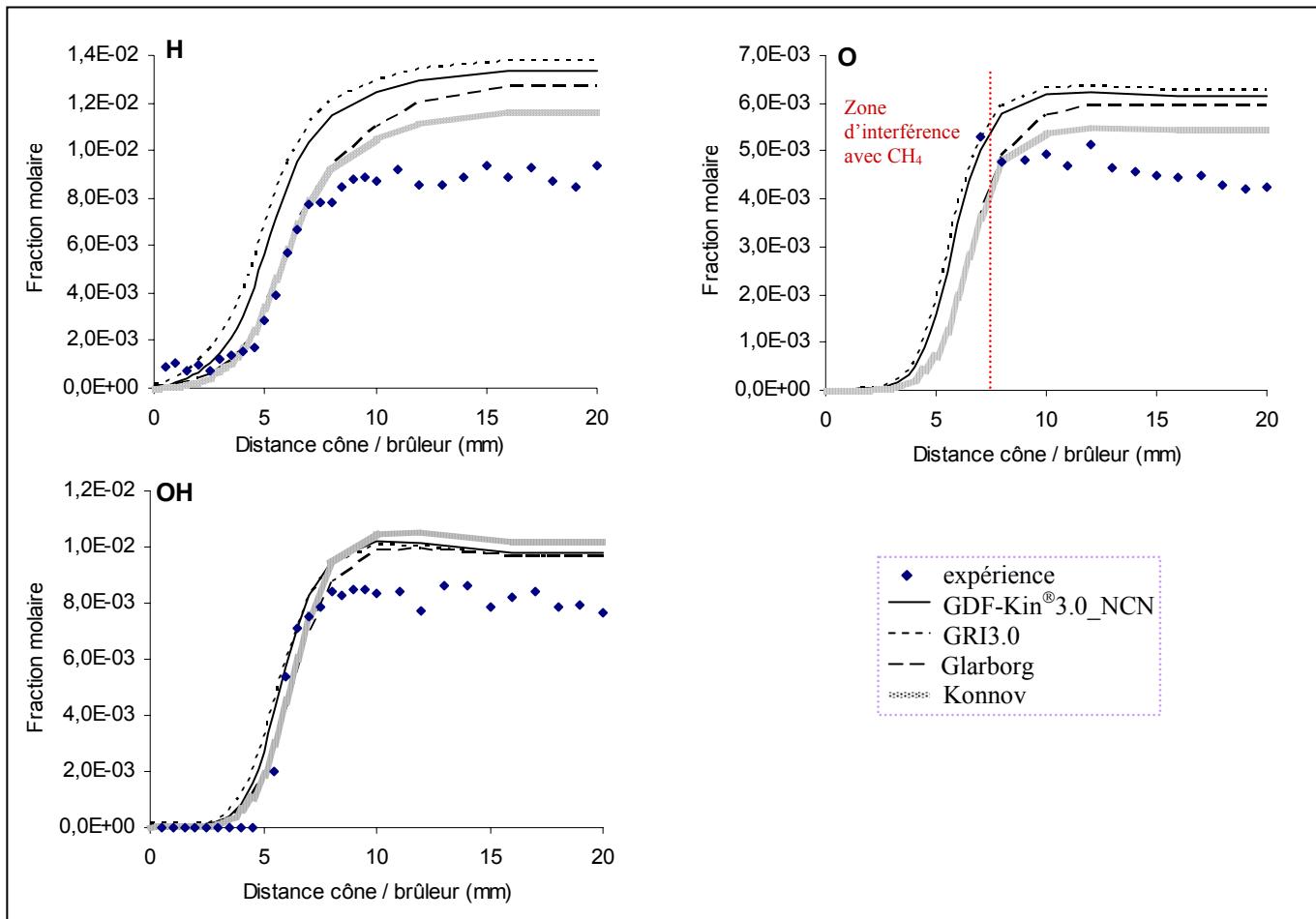


Figure III.17. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène atomique, de l'oxygène atomique et du radical hydroxyle obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$.

III. 5. 4. Les produits

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des espèces H_2 , H_2O , CO et CO_2 sont comparés sur la **Figure III.18**. L'accord est très satisfaisant pour l'ensemble des espèces.

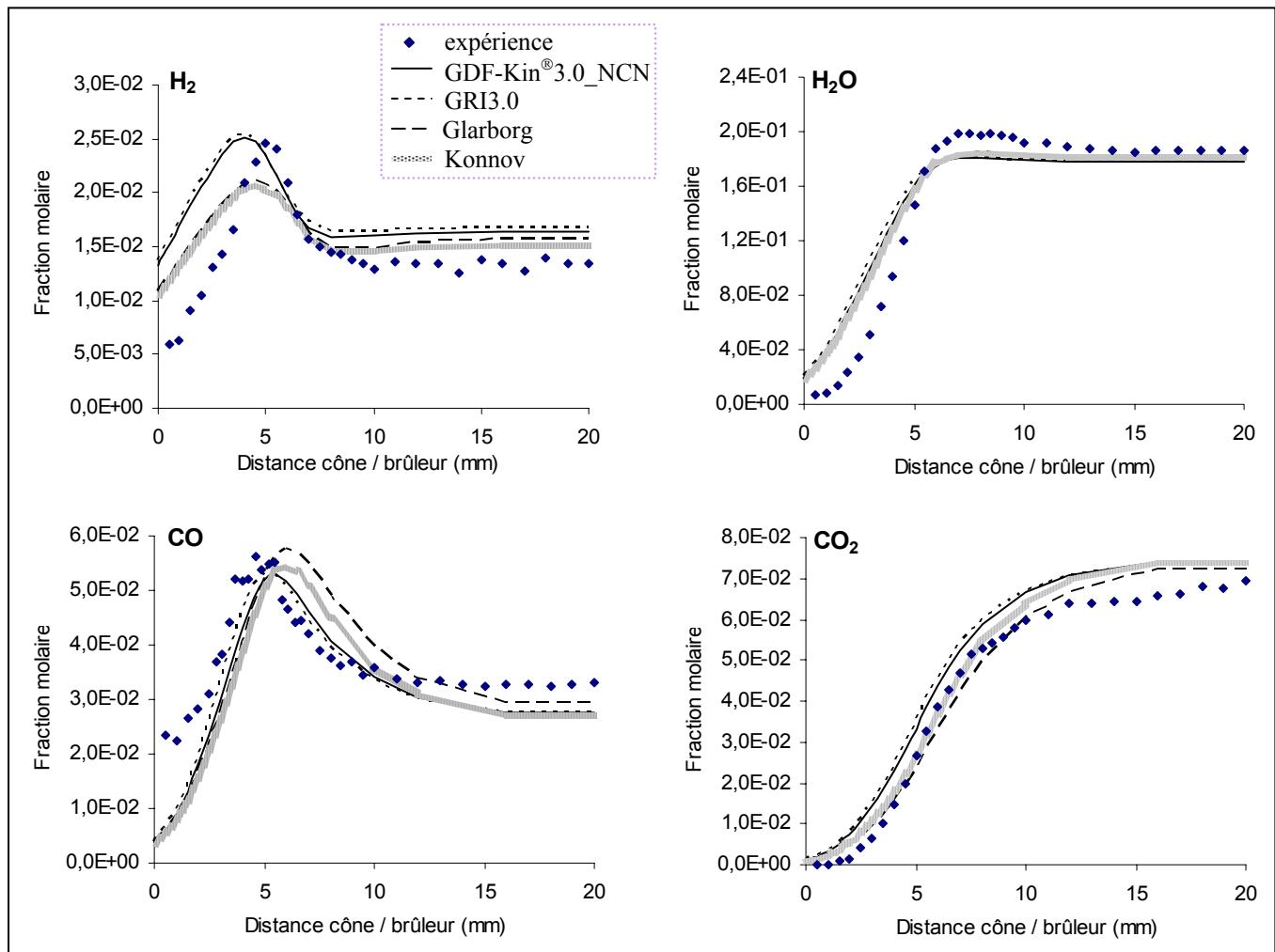


Figure III.18. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène moléculaire, de l'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$.

III. 5. 5. Conclusion

L'analyse de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ a permis d'étudier l'effet d'un ensemencement en ammoniac sur une flamme méthane / air et ainsi d'élargir notre base de données expérimentales. L'étude expérimentale, en accord avec les différents mécanismes testés, montre que l'ammoniac introduit dans le milieu réactionnel est totalement consommé ; sa consommation génère du monoxyde d'azote.

De plus, les profils de toutes les espèces, autres que HCN et NO, ne mettent pas en évidence de modifications significatives induites par l'ensemencement en ammoniac.

Les mécanismes GDF-Kin®3.0_NCN, GRI3.0, Glarborg et Konnov conduisent à un accord expérience / modélisation satisfaisant pour l'ensemble des espèces étudiées.

III. 6. Cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$

Nous avons également étudié la flamme de méthane ensemencée avec 1000 ppm de monoxyde d'azote et 1000 ppm d'ammoniac (Tableau III.1).

III. 6. 1. Les réactifs

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de CH_4 , O_2 , NH_3 et NO sont présentés sur la Figure III.19.

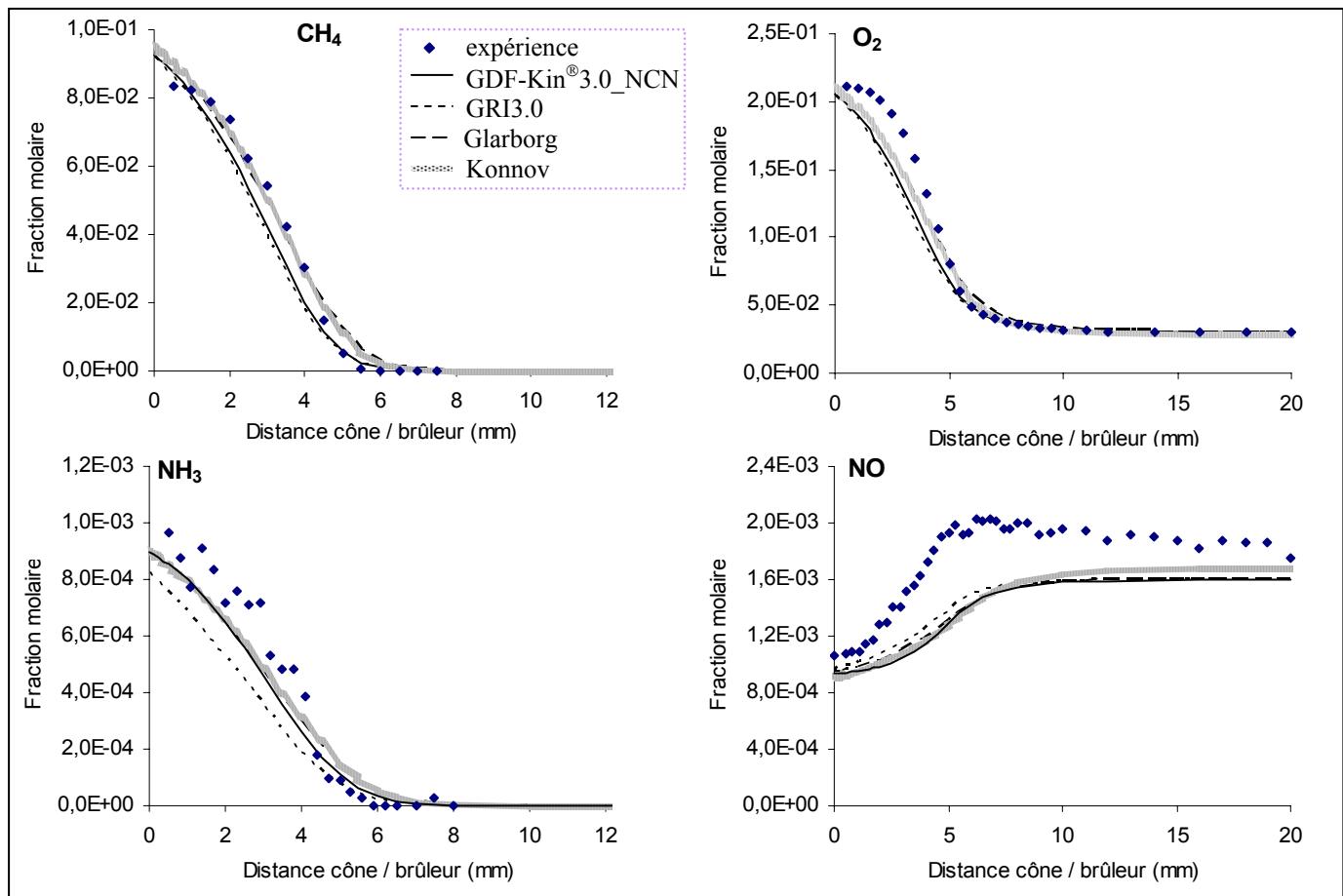


Figure III.19. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du méthane, de l'oxygène moléculaire, de l'ammoniac et du monoxyde d'azote obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$.

Le méthane et l'ammoniac sont totalement consommés à environ 6 mm du brûleur. Les quatre modèles reproduisent bien les consommations de CH_4 , O_2 et NH_3 . Cependant, comme on l'avait déjà noté pour la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$, les mécanismes tendent à sous-estimer NH_3 au brûleur d'environ 15%. On constate une augmentation de l'ordre de 1000 ppm de la fraction molaire du monoxyde d'azote NO entre le brûleur et les gaz brûlés qui s'explique par l'oxydation complète de NH_3 en NO dans le front de flamme. L'accord expérience / modélisation est bon dans le cas de NO aussi bien au brûleur que dans les gaz

brûlés. Cependant des différences non négligeables sont observées au niveau du gradient de température (distance cône / brûleur comprise entre 3 et 8 mm). La réactivité de l'oxydation de NH_3 en NO prédicta par les mécanismes est plus lente que celle observée expérimentalement. De plus, dans les gaz brûlés, la fraction molaire de NO est sous-estimée de 100 à 150 ppm selon le mécanisme.

III. 6. 2. Les espèces intermédiaires

Les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires (**Figures III.20 et III.21**) sont globalement cohérents avec ceux obtenus dans les flammes $CH_4/O_2/N_2$, $CH_4/O_2/N_2/NO$ et $CH_4/O_2/N_2/NH_3$.

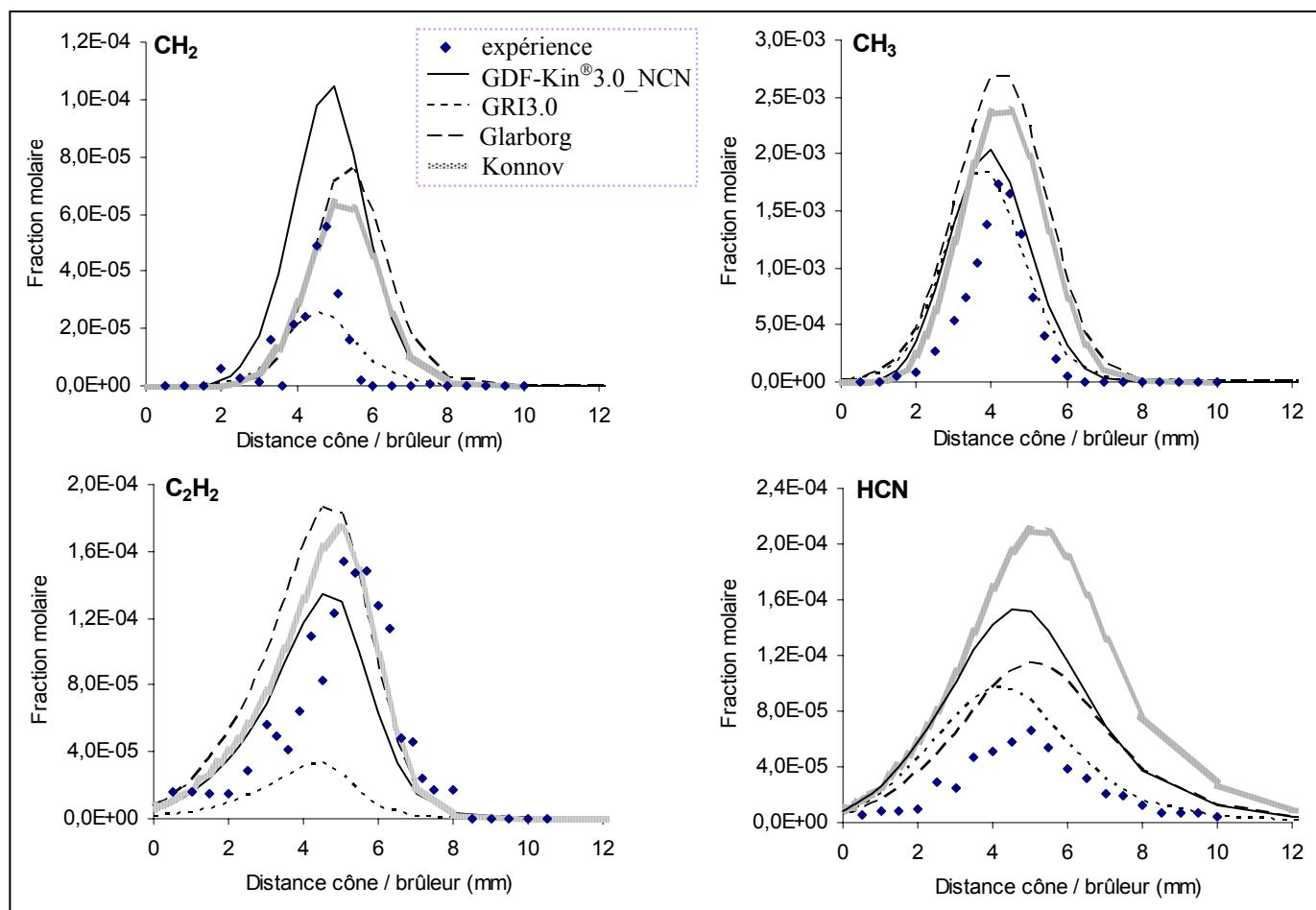


Figure III.20. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des radicaux méthylène, et méthyle, de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$.

En ce qui concerne l'acide cyanhydrique HCN (**Figure III.20**), la forme et la position des profils modélisés sont en bon accord avec l'expérience, mais la fraction molaire maximale est surestimée, d'un facteur compris entre deux et quatre selon les mécanismes. Les mécanismes GDF-Kin®3.0_NCN et Konnov prévoient dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ une

consommation importante de NO se traduisant par la formation d'une quantité de HCN plus conséquente. On peut donc supposer que le phénomène est similaire voire amplifié dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$, ce qui pourrait expliquer que ces deux mécanismes surestiment la formation de HCN.

Pour ce qui est des espèces intermédiaires hydrocarbonées (Figure III.21), la comparaison modélisation / expérience présente les mêmes particularités que celles mentionnées pour les flammes précédentes.

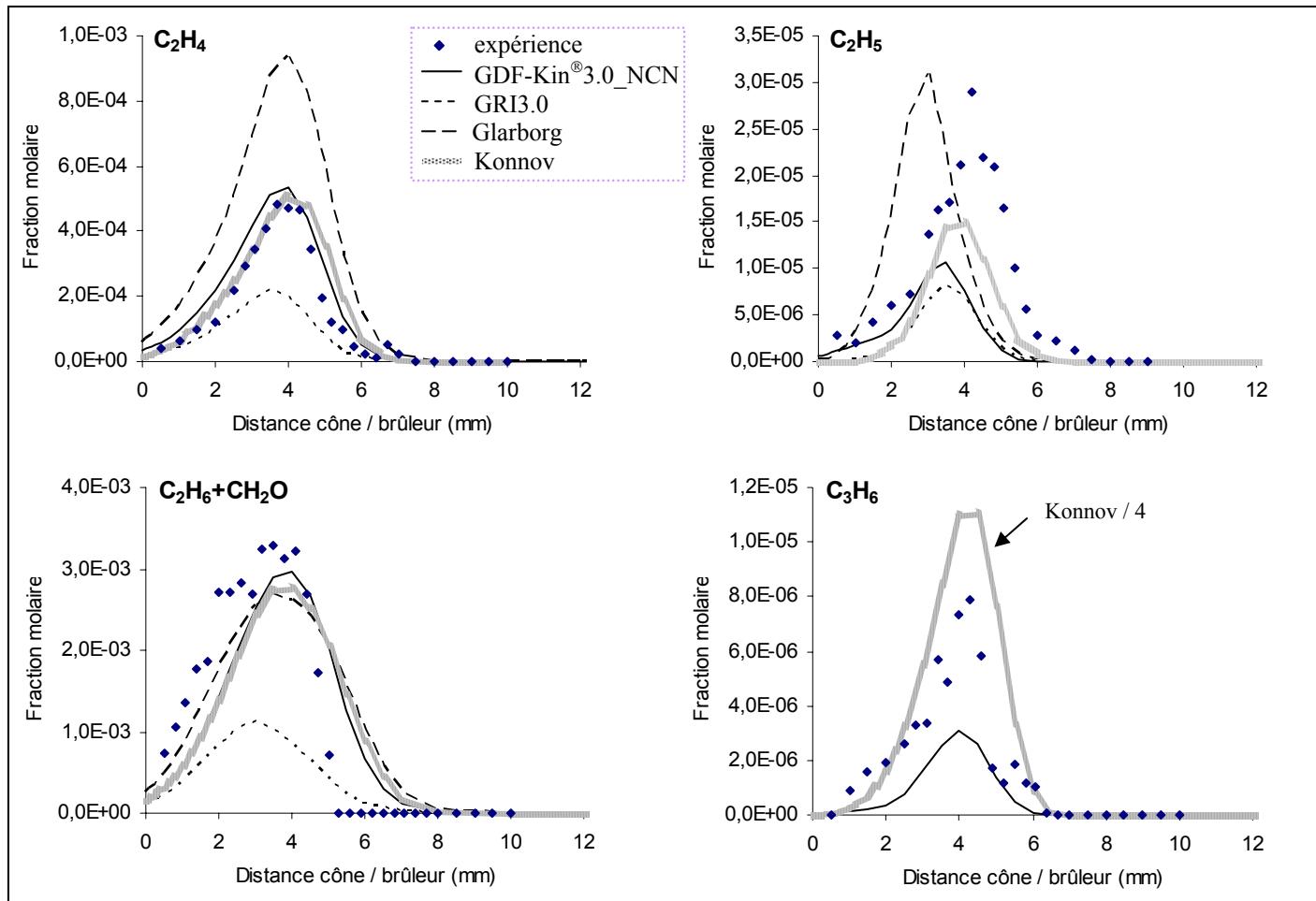


Figure III.21. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'éthylène, du radical éthyle, de l'éthane + formaldéhyde et du propène obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$.

III. 6. 3. Les espèces labiles H, O et OH

La Figure III.22 présente les profils de fraction molaire des espèces H, O et OH obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$. Les mêmes remarques peuvent être faites que pour les autres flammes.

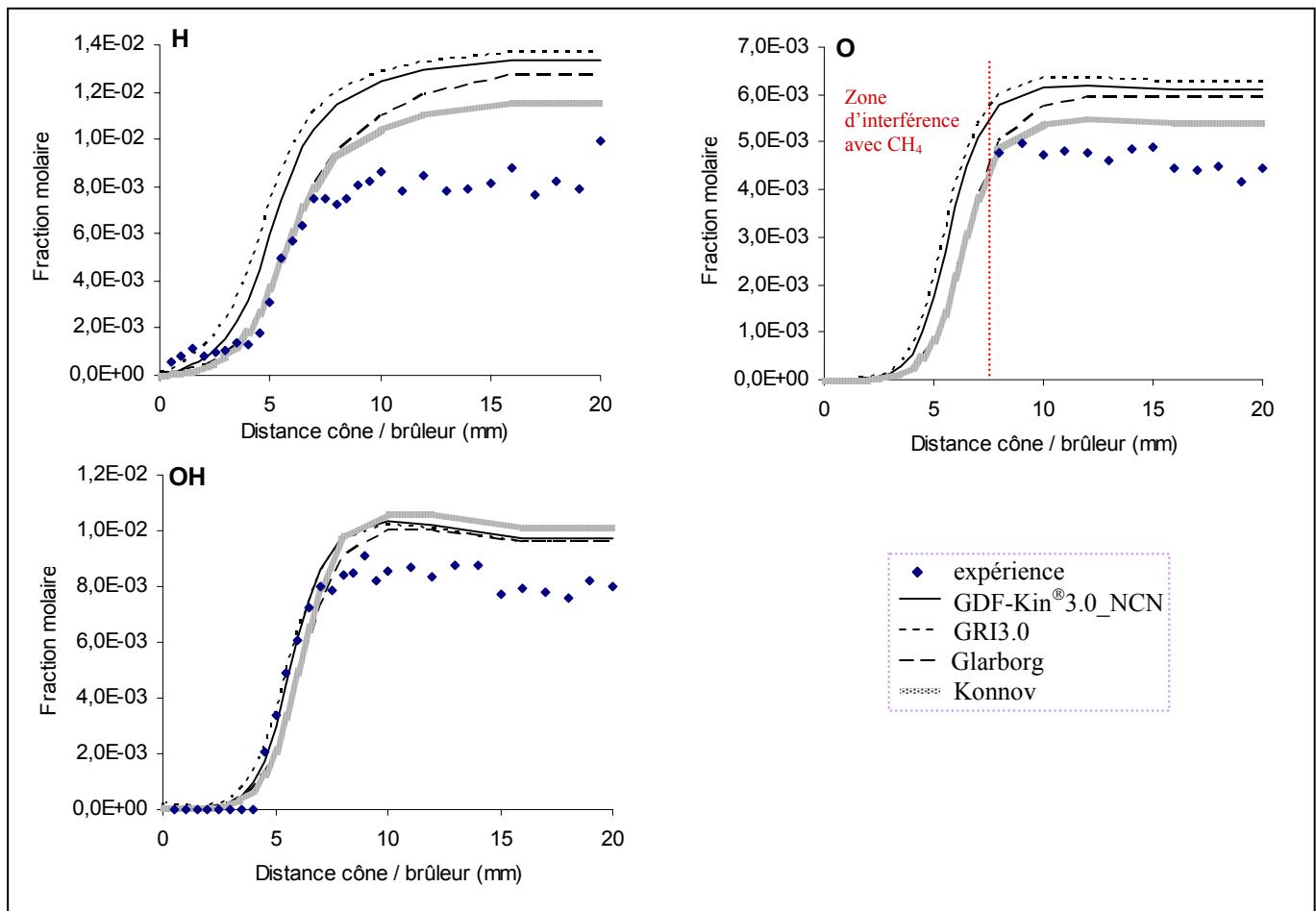


Figure III.22. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène atomique, de l'oxygène atomique et du radical hydroxyle obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$.

III. 6. 4. Les produits

Les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des espèces majoritaires H_2 , H_2O , CO et CO_2 sont comparés sur la **Figures III.23**. Globalement, ces profils de fraction molaire sont bien reproduits par les quatre mécanismes.

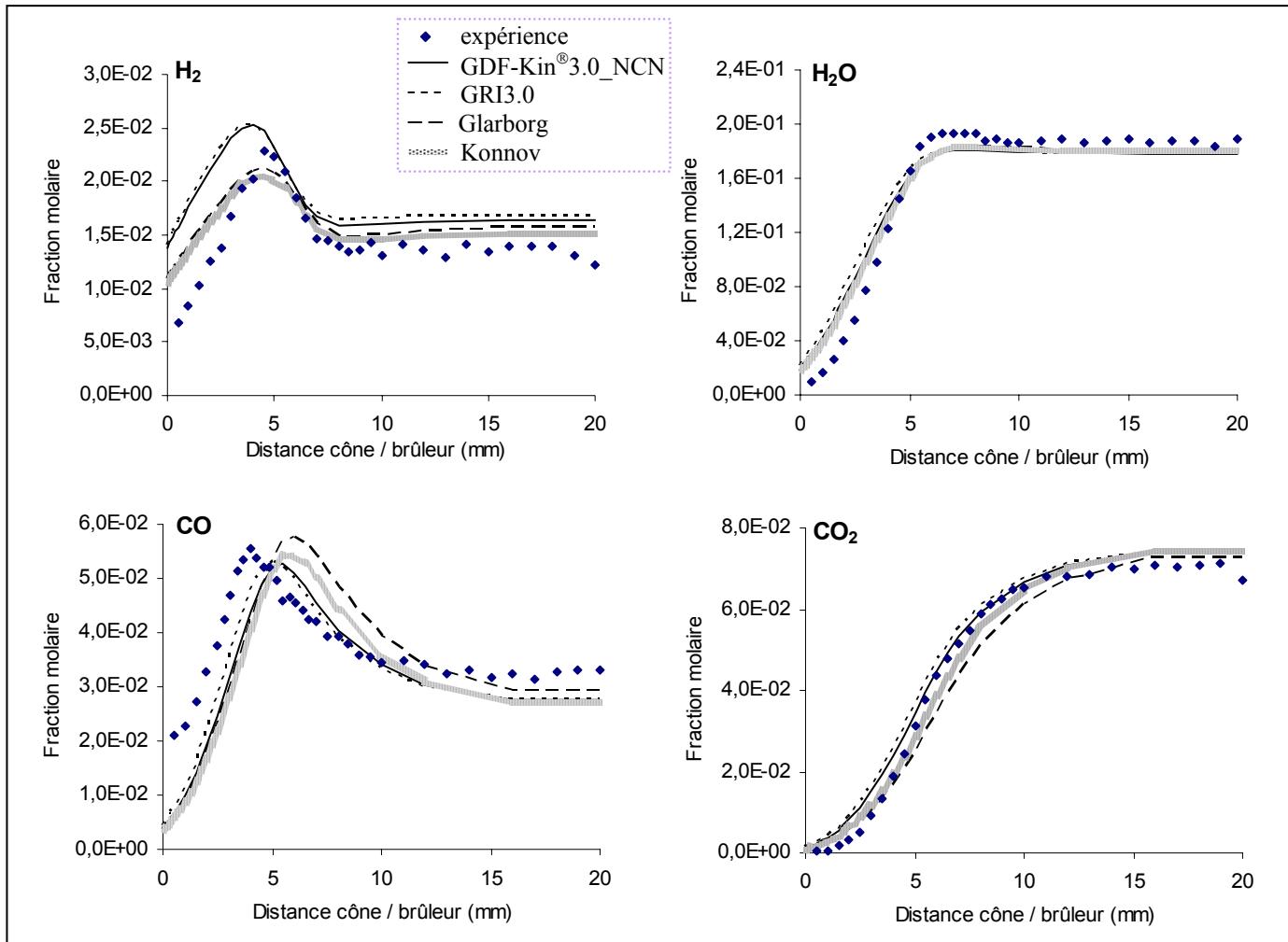


Figure III.23. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène moléculaire, de l'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$.

III. 6. 5. Conclusion

La flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ présente l'avantage de rassembler dans un seul système réactif les espèces chimiques NO, CH_i ($i = 0, 1, 2$ et 3) et NH_i ($i = 0, 1, 2$ et 3), espèces qui sont directement impliquées dans les processus de recombustion avancée des oxydes d'azote. Le second avantage est que cette flamme permet d'étudier ce système dans un grand domaine de température compris entre 500 K et 1900 K.

Expérimentalement, nous constatons que l'ensemencement de la flamme méthane / air / NO avec NH_3 ne conduit pas une diminution de la quantité de NO. En effet, aucune interaction dans ce sens entre les quantités de NH_3 et de NO ajoutées initialement au milieu réactionnel n'a été mise en évidence. Au contraire, l'ammoniac introduit dans le prémélange est totalement consommé et génère une quantité de monoxyde d'azote NO qui s'ajoute à sa

quantité initiale. L'introduction en prémélange de l'ammoniac dans une flamme peut alors être assimilée à celle d'un composé azoté dont l'oxydation conduit à la formation de NO.

Les profils de toutes les espèces, autres que HCN et NO, ne font pas apparaître de modification significative de la structure de la flamme de référence méthane / air liée à l'ensemencement avec à la fois du monoxyde d'azote et de l'ammoniac.

Les mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN, GRI3.0, Glarborg et Konnov conduisent à un accord expérience / modélisation globalement satisfaisant.

III. 7. Discussion sur la comparaison expérience / modélisation obtenue pour les espèces impliquées dans les procédés de réduction de NO

Dans ce troisième chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus lors de l'analyse de la structure de quatre flammes de type $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ en les comparant à ceux issus de la modélisation. Pour cela, quatre mécanismes cinétiques ont été testés, chacun d'eux constituant une référence dans le domaine de l'oxydation des hydrocarbures légers et de la chimie de l'azote. Si on regarde les résultats obtenus pour toutes les espèces, autres que NO, NH_3 , HCN, CH et dont nous rediscuterons par la suite, l'accord est globalement très satisfaisant. Cependant, certains problèmes et différences ont été mis en évidence, tels que la surestimation systématique des fractions molaires des espèces labiles O, H et OH dans les gaz brûlés, l'incertitude des mécanismes quant à la prédiction du radical CH_2 , ainsi que des désaccords ponctuels pour certaines espèces hydrocarbonées intermédiaires en C_2 ou C_3 .

En ce qui concerne les espèces clés NO, NH_3 , HCN, CH, CH_2 et CH_3 , il est intéressant de revenir plus en détail sur les résultats obtenus. Le **Tableau III.4** regroupe les fractions molaires maximales calculées par les différents mécanismes dans le cas du radical CH ; elles sont de l'ordre de quelques ppm (entre 1 et 3 ppm). Pour un mécanisme donné, les valeurs maximales de CH calculées dans chaque flamme sont similaires. La modélisation des quatre flammes à l'aide des quatre mécanismes ne met donc pas en évidence de variation significative de la concentration maximale de CH induite par l'ensemencement de la flamme de méthane avec NO et/ou NH_3 . Même si ce résultat était attendu, nous n'avons pas pu le vérifier expérimentalement du fait de la faible concentration de CH. Enfin, on peut noter qu'il n'y a pas de différence entre les prédictions de CH avec les deux versions du mécanisme GDF-Kin[®]3.0.

Fraction molaire de CH (ppm)	$CH_4/O_2/N_2$ maximum	$CH_4/O_2/N_2/NO$ maximum	$CH_4/O_2/N_2/NH_3$ maximum	$CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ maximum
expérience	---	---	---	---
GDF-Kin [®] 3.0_NCN	2,9	2,9	2,9	3,0
GDF-Kin [®] 3.0_HCN	2,9	2,9	2,9	3,0
GRI3.0	3,7	3,9	3,8	3,8
Glarborg	1,3	1,4	1,4	1,4
Konnov	1,8	1,9	1,9	1,8

Tableau III.4. Fractions molaires maximales de CH modélisées avec les différents mécanismes.

De même, le **Tableau III.5** regroupe les fractions molaires maximales expérimentales et modélisées du radical CH_2 ; elles sont comprises entre 25 et 100 ppm. Pour un mécanisme donné, les valeurs maximales de CH_2 sont similaires dans les quatre flammes ; comme pour CH, aucune différence n'est observée entre les prédictions des deux versions de GDF-Kin[®]3.0. Globalement, la fraction molaire expérimentale maximale de CH_2 est en bon accord avec les valeurs modélisées, et plus particulièrement avec celles prédites par les mécanismes Konnov et Glarborg.

Fraction molaire de CH_2 (ppm)	$CH_4/O_2/N_2$ maximum	$CH_4/O_2/N_2/NO$ maximum	$CH_4/O_2/N_2/NH_3$ maximum	$CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ maximum
expérience	62	68	63	56
GDF-Kin [®] 3.0_NCN	101	103	104	104
GDF-Kin [®] 3.0_HCN	101	103	104	104
GRI3.0	25	27	26	26
Glarborg	72	75	77	76
Konnov	62	66	64	64

Tableau III.5. Fractions molaires maximales de CH_2 (expérience et modélisation).

Le **Tableau III.6** regroupe les fractions molaires maximales expérimentales et modélisées du radical CH_3 ; les quantités prédites sont comprises entre 1800 et 2700 ppm. Pour un mécanisme donné, les valeurs maximales de CH_3 obtenues dans les quatre flammes sont également similaires. Il n'y a aucune différence entre les deux versions de GDF-Kin[®]3.0. Globalement, la fraction molaire expérimentale maximale de CH_3 est en bon accord avec la modélisation et notamment avec les mécanismes GRI3.0 et GDF-Kin[®]3.0.

Fraction molaire de CH₃ (ppm)	CH₄/O₂/N₂ maximum	CH₄/O₂/N₂/NO maximum	CH₄/O₂/N₂/NH₃ maximum	CH₄/O₂/N₂/NO/NH₃ maximum
expérience	1580	1590	1690	1740
GDF-Kin [®] 3.0_NCN	2020	2000	2010	2040
GDF-Kin [®] 3.0_HCN	2020	2000	2010	2040
GRI3.0	1850	1830	1890	1840
Glarborg	2640	2720	2730	2680
Konnov	2370	2350	2430	2380

Tableau III.6. Fractions molaires maximales de CH₃ (expérience et modélisation).

Les trois espèces CH, CH₂ et CH₃ jouent un rôle important dans les processus de recombustion de NO. La capacité d'un mécanisme à reproduire de manière satisfaisante ces processus est donc étroitement liée à son aptitude à prédire l'évolution de la concentration de ces trois espèces. Pour les quatre flammes, on peut noter que les prédictions des mécanismes sont plutôt satisfaisantes, même si le mécanisme GRI3.0 sous estime d'un facteur deux la formation de CH₂.

Le profil de consommation de l'ammoniac a été mesuré dans les flammes ensemencées CH₄/O₂/N₂/NO/NH₃ et CH₄/O₂/N₂/NH₃. Les valeurs de NH₃ mesurées au brûleur sont comparées avec celles modélisées dans le Tableau III.7. Les mécanismes tendent systématiquement à sous-estimer la quantité de NH₃ au niveau du brûleur d'environ 15%. Ces différences peuvent s'expliquer par l'importance d'une ou plusieurs réactions de consommation de NH₃ à proximité du brûleur, c'est à dire à basse température (≈ 500 K) et en condition particulièrement oxydante. L'analyse des vitesses élémentaires permettra d'identifier les processus cinétiques impliqués dans cette zone de la flamme.

Fraction molaire de NH₃ (ppm)	CH₄/O₂/N₂/NH₃ au brûleur	CH₄/O₂/N₂/NO/NH₃ au brûleur	CH₄/O₂/N₂ maximum (d, mm)	CH₄/O₂/N₂/NO maximum (d, mm)
expérience	990	965	-----	-----
GDF-Kin [®] 3.0_NCN	894	897	0,043 (1,75 mm)	39 (1,5 mm)
GDF-Kin [®] 3.0_HCN	894	897	0,040 (1,75 mm)	39 (1,5 mm)
GRI3.0	842	828	0,003 (4 mm)	1,2 (4 mm)
Glarborg	898	894	0,001 (4 mm)	3,6 (1 mm)
Konnov	900	896	0,002 (4,5 mm)	1,2 (1,75 mm)

Tableau III.7. Fractions molaires de NH₃ maximales et au brûleur (expérience et modélisation).

Dans le cas des flammes non ensemencées en ammoniac, $CH_4/O_2/N_2$ et $CH_4/O_2/N_2/NO$, le **Tableau III.7** regroupe également les fractions molaires maximales de NH_3 obtenues par modélisation, bien que cette espèce n'a pas pu être mesurée dans ces deux flammes à cause de sa trop faible quantité. Il est également intéressant de noter que, d'après la modélisation, l'ensemencement de la flamme de méthane en NO induit une importante augmentation de la quantité de NH_3 dans le front de flamme. Cette augmentation est beaucoup plus marquée dans le cas du mécanisme Glarborg (augmentation d'un facteur 4000). L'augmentation de NH_3 lors de l'ensemencement avec NO est directement liée à la recombustion de NO dans le front de flamme. En effet la voie réactionnelle qui gère la recombustion de NO fait intervenir directement les espèces NH_i selon le processus $NO \rightarrow HCN \rightarrow NH_i \rightarrow N_2$. Ce processus de recombustion a été mis en évidence expérimentalement (de l'ordre de 10%) et a été reproduit par les quatre mécanismes. La position du maximum de NH_3 est variable suivant les flammes et les mécanismes.

Fraction molaire de HCN (ppm)	$CH_4/O_2/N_2$ maximum	$CH_4/O_2/N_2/NO$ maximum	$CH_4/O_2/N_2/NH_3$ maximum	$CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ maximum
expérience	---	29	63	66
GDF-Kin [®] 3.0_NCN	1,1	93	82	153
GDF-Kin [®] 3.0_HCN	1,9	94	82	154
GRI3.0	0,9	37	81	96
Glarborg	0,3	50	83	114
Konnov	0,9	122	106	209

Tableau III.8. Fractions molaires maximales de HCN (expérience et modélisation).

En ce qui concerne l'acide cyanhydrique HCN, les fractions molaires maximales mesurées et modélisées sont regroupées dans le **Tableau III.8**. L'expérience met clairement en évidence une augmentation de HCN entre la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ et les flammes $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ et $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$. Par contre, aucune différence significative n'est observée entre les flammes $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ et $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$. On peut donc penser que dans ces deux flammes, c'est l'ensemencement en NH_3 qui « régule » la production de HCN. Cette constatation est surprenante si on considère que la production de HCN dans ces flammes est étroitement liée à l'oxydation de NH_3 d'une part, et à la recombustion de NO d'autre part. Le fait de considérer que l'ensemencement en NH_3 inhibe le processus de recombustion de NO pourrait permettre d'expliquer cette observation expérimentale.

Cependant aucun des mécanismes ne reproduit ce phénomène. Au contraire, tous les mécanismes (à part GRI3.0 où une légère augmentation est observée) prédisent une augmentation importante de HCN entre les flammes CH₄/O₂/N₂/NH₃ et CH₄/O₂/N₂/NO/NH₃. L'analyse des voies réactionnelles relatives à HCN devrait permettre d'expliquer la cinétique mise en jeu.

Les fractions molaires expérimentales et modélisées du monoxyde d'azote NO sont comparées dans le **Tableau III.9**. Dans le cas des deux flammes de méthane ensemencées avec l'ammoniac NH₃, le monoxyde d'azote NO augmente de l'ordre de 1000 ppm entre le brûleur et les gaz brûlés. Cette augmentation correspond à l'oxydation totale de NH₃ en NO dans le front de flamme. La flamme de méthane ensemencée uniquement avec 1000 ppm de NO présente un profil à peu près plat tout au long de la flamme. Cependant, une consommation de NO dans la zone réactionnelle de l'ordre de 10% a été observée. Cette consommation est bien reproduite par les mécanismes (valeurs minimales dans le **Tableau III.9**). Dans l'ensemble un bon accord est obtenu entre l'expérience et les cinq mécanismes pour les quatre flammes étudiées.

NO	CH ₄ /O ₂ /N ₂ GB	CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO			CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃		CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NH ₃	
		Brûleur	Minimum	GB	Brûleur	GB	Brûleur	GB
expérience	7,5	847	770	946	1060	1856	10	950
GDF-Kin [®] 3.0_NCN	8,7	916	807	932	942	1597	33	841
GDF-Kin [®] 3.0_HCN	9,3	916	809	932	942	1597	33	842
GRI3.0	6,7	940	863	932	972	1598	52	841
Glarborg	3,3	937	889	950	957	1603	34	829
Konnov	5,1	898	811	940	922	1669	32	866

Tableau III.9. Fractions molaires de NO (expérience et modélisation).

IV. ANALYSE CINETIQUE DE LA FORMATION ET DE LA CONSOMMATION DE NO

Lorsque le mécanisme détaillé utilisé est validé suite à un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et la modélisation, une analyse cinétique du mécanisme peut être effectuée.

L'analyse cinétique est basée sur le calcul des vitesses de chacune des réactions, vitesses qui évoluent selon la position dans la flamme. Il est donc intéressant de définir leur rôle dans les différentes zones de la flamme. La méthode consiste à calculer les vitesses des différentes réactions chimiques et à étudier leur influence sur la formation et/ou la consommation de l'espèce étudiée. A partir de cette étude, il est possible de mettre en évidence dans le mécanisme, les chemins réactionnels principaux relatifs à l'évolution de l'espèce considérée.

L'analyse a été faite dans le cas de la formation et de la consommation du monoxyde d'azote dans les quatre flammes étudiées. Nous avons analysé deux mécanismes, GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0. Les chemins réactionnels principaux de formation et de consommation de NO ont été mis en évidence.

IV. 1. Cas de la flamme CH₄/O₂/N₂

Les schémas réactionnels de formation et de consommation de NO obtenus dans la flamme CH₄/O₂/N₂ et établis à partir des deux mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0 sont présentés respectivement sur les **Figures III.24 et III.25**. Seules les espèces chimiques les plus importantes ont été représentées. De la même façon, seules les réactions contribuant à plus de 1% de la formation ou de la consommation globale des espèces ont été prises en compte. Les pourcentages écrits en vert qui apparaissent à coté des espèces chimiques correspondent aux contributions de chaque voie réactionnelle à la formation de ces espèces. De même les pourcentages écrits en rouge correspondent au processus de consommation. Les différents pourcentages de formation ou de consommation d'une espèce donnée ont été calculés en prenant en compte les valeurs maximales des vitesses. Les chemins réactionnels qui apparaissent en pointillés constituent des chemins de moindre importance par rapport à ceux représentés en traits pleins. Enfin, si on prend comme exemple le cas de la flamme CH₄/O₂/N₂, la voie réactionnelle principale qui explique la formation de NO est mise en évidence en faisant apparaître les espèces clés en bleu. Cette procédure est utilisée pour les quatre flammes.

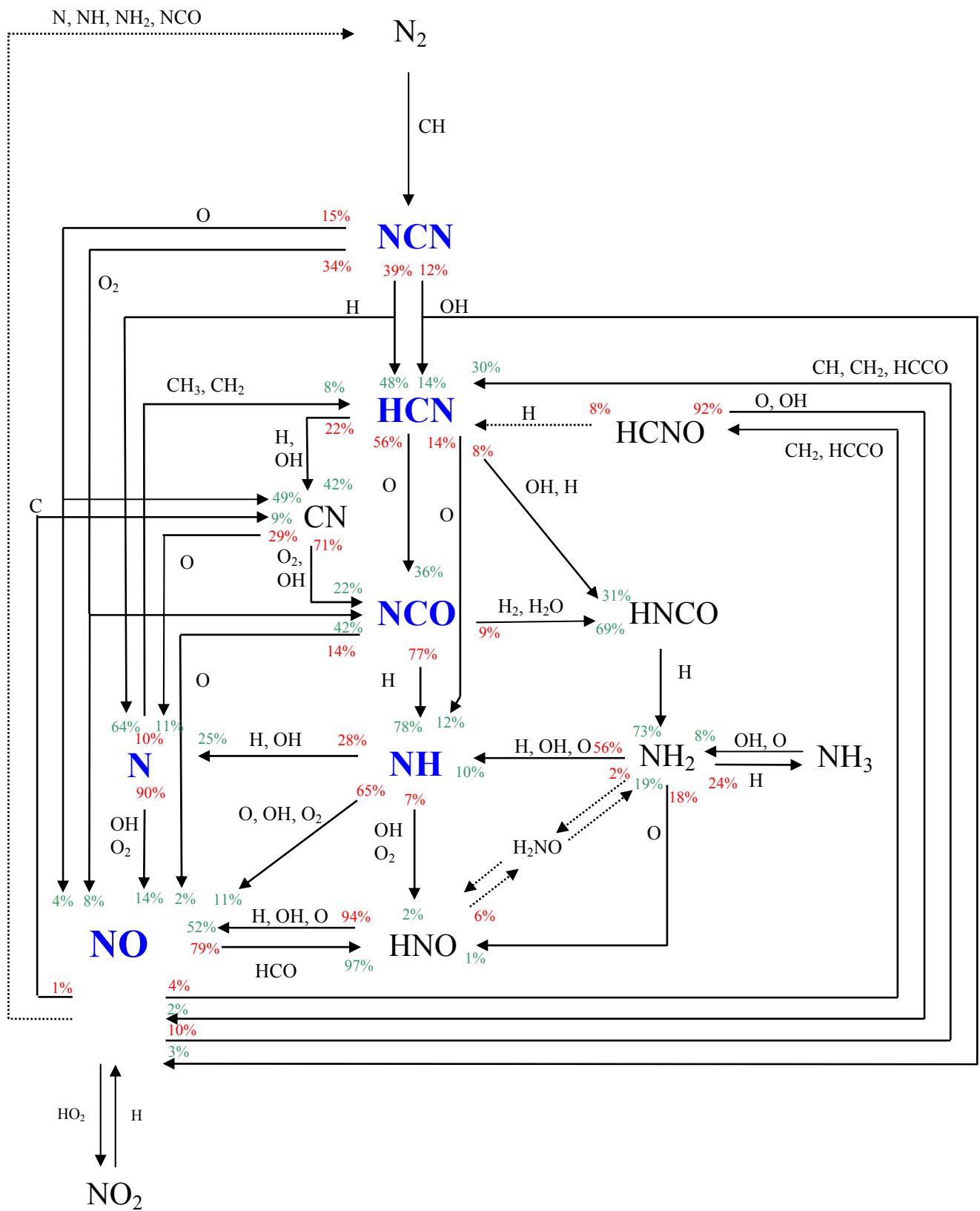


Figure III.24. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO :
Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - Mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN.

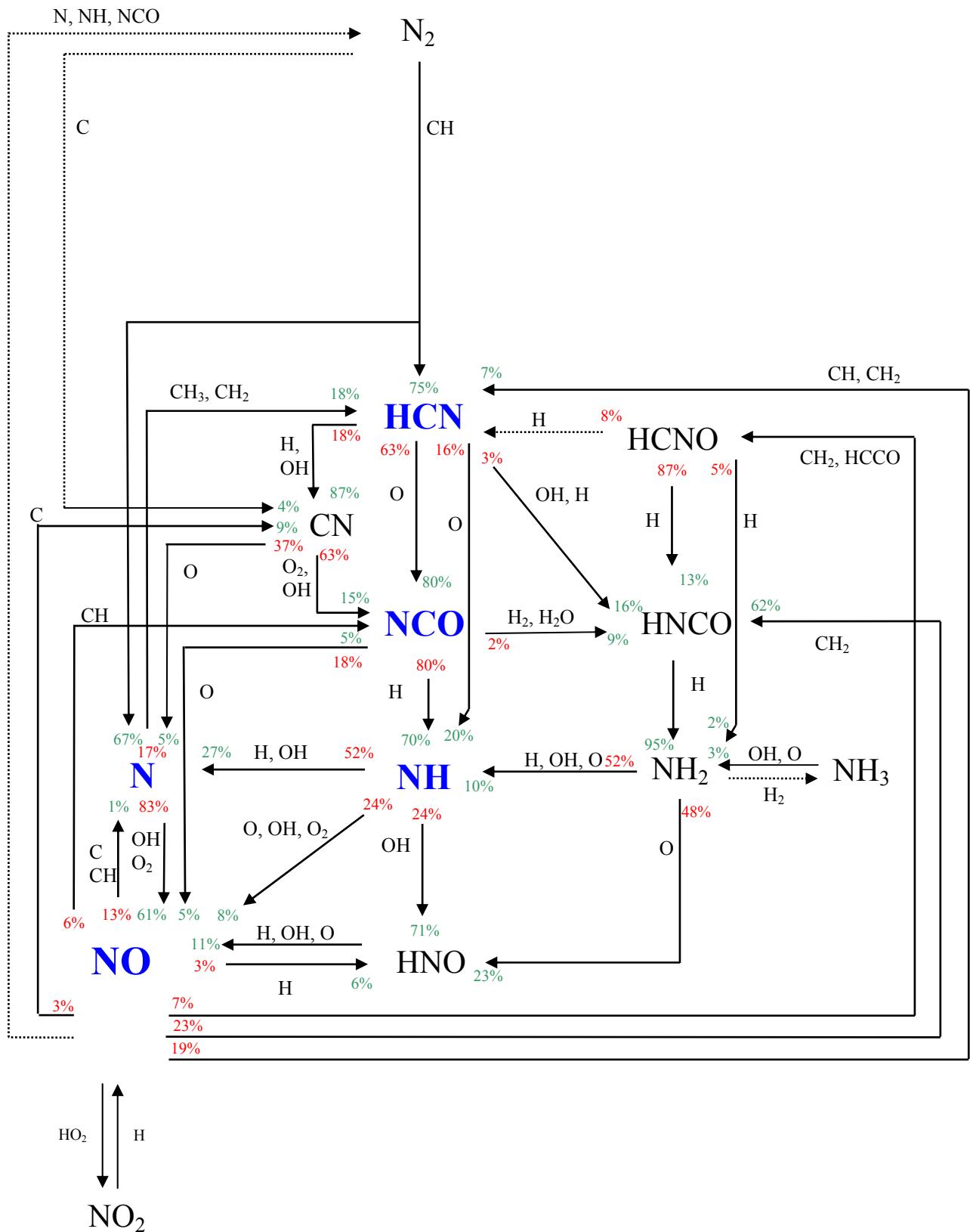


Figure III.25. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ – Mécanisme GRI3.0.

Dans la flamme méthane / air, le NO formé est essentiellement du NO-précoce. Pour les quatre mécanismes testés, la contribution des autres voies de formation est inférieure à 3%. Les chemins réactionnels conduisant à la formation de NO dans le cas des deux mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0 ont été simplifiés et sont présentés sur la **Figure III.26**.

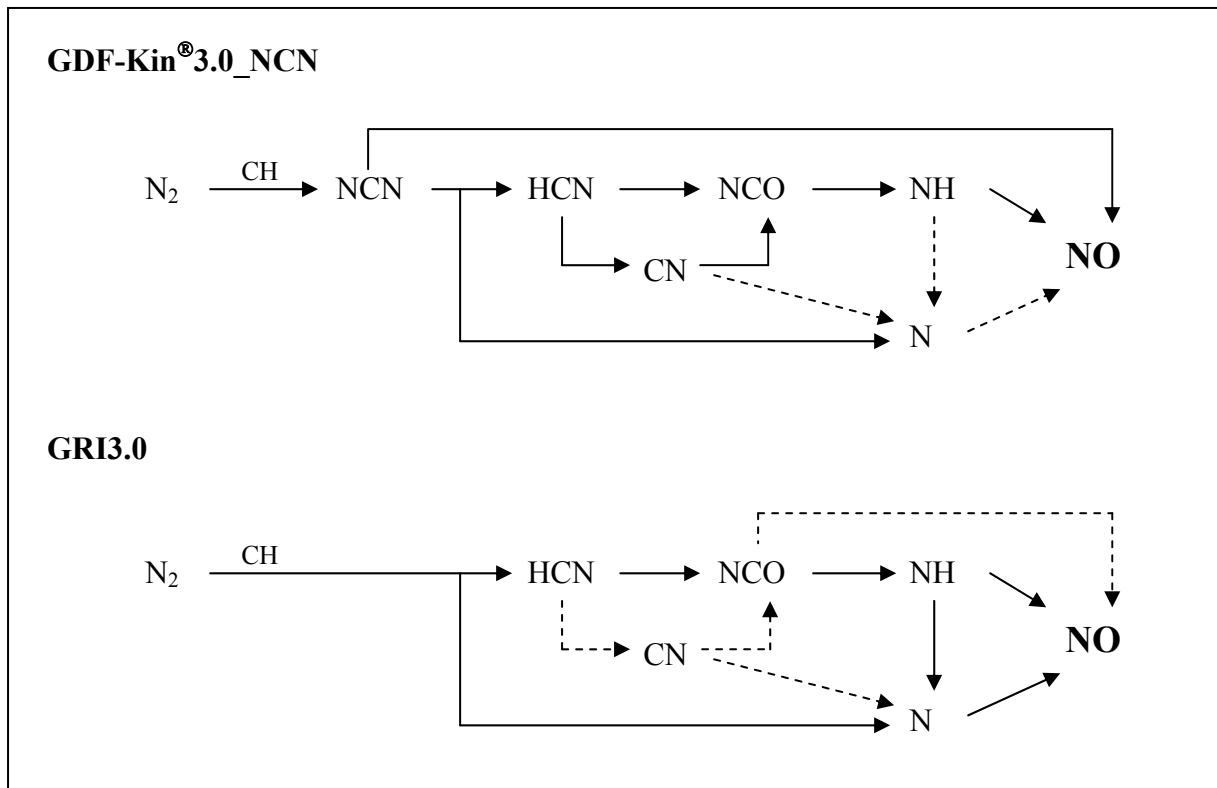


Figure III.26. Schémas réactionnels simplifiés de formation de NO dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$.

Sans faire une analyse détaillée de la chimie de formation de NO prise en compte dans ces deux mécanismes, quatre points peuvent être mis en avant :

- ① La réaction d'initiation du mécanisme du NO-précoce diffère entre les deux schémas cinétiques. Dans le cas du GDF-Kin[®]3.0_NCN, la réaction $CH + N_2$ mène à la formation de $NCN + H$ alors qu'avec GRI3.0 on aboutit à la formation de $HCN + N$.
- ② Le rôle de NCN dans le cas du mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN est d'autant plus important qu'il contribue à la formation directe de NO via les réactions $NCN + O$, $NCN + O_2$ et $NCN + OH$. D'autre part, NCN contribue fortement à la formation de HCN , qui ensuite mène à la formation de NO.
- ③ L'azote atomique ne joue pas le même rôle dans les deux mécanismes. Dans le cas du mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN, N est essentiellement formé à partir de NCN et dans une moindre mesure via NH et CN . Il contribue seulement à hauteur de 14% à la formation

globale de NO. Dans le cas du GRI3.0, son rôle est plus important. Il est formé directement par la réaction $CH + N_2$, et, comme pour GDF-Kin[®]3.0_NCN, dans une moindre mesure via CN. Par contre, la contribution de NH à la formation de N est beaucoup plus marquée dans GRI3.0, puisque c'est la voie principale de consommation de NH. Ceci explique que l'azote atomique contribue à environ 60% de la formation totale de NO dans le cas du mécanisme GRI3.0.

④ Enfin, la quantité totale de NO prédicta par les deux mécanismes diffère de 30% : 6,7 ppm pour GRI3.0 ; 8,7 ppm pour GDF-Kin[®]3.0_NCN et 7,5 ppm pour l'expérience. Cette différence est directement liée aux constantes de vitesses choisies dans les mécanismes pour la réaction d'initiation $CH + N_2$: $k = 5,1 \times 10^{11} \exp(-13600/RT) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ pour GDF-Kin[®]3.0_NCN et $k = 3,12 \times 10^9 T^{0,88} \exp(-20130/RT) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ pour GRI3.0. Pour ces deux mécanismes, la vitesse maximale d'initiation du NO-précoce est obtenue à environ 6 mm du brûleur, soit à une température d'environ 1600 K (**Figure III.27**). A cette position dans la flamme, si on considère également que les concentrations de CH calculées par les deux mécanismes GRI3.0 et GDF-Kin[®]3.0_NCN sont respectivement de 3,7 ppm et de 2,9 ppm, on retrouve la différence de 30% sur la prédition de NO par les deux mécanismes.

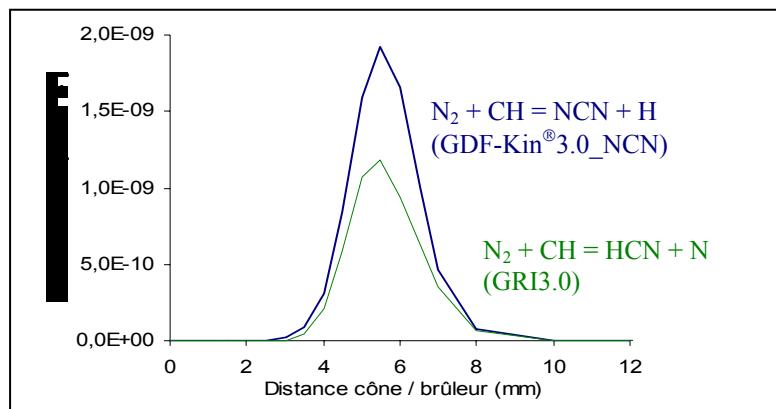


Figure III.27. Evolution des réactions de formation de NCN et de HCN : Flamme $CH_4/O_2/N_2$ – Mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN, GRI3.0.

IV. 2. Cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$

Les deux schémas réactionnels de formation et de consommation de NO obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ sont présentés sur les **Figure III.28 et III.29**.

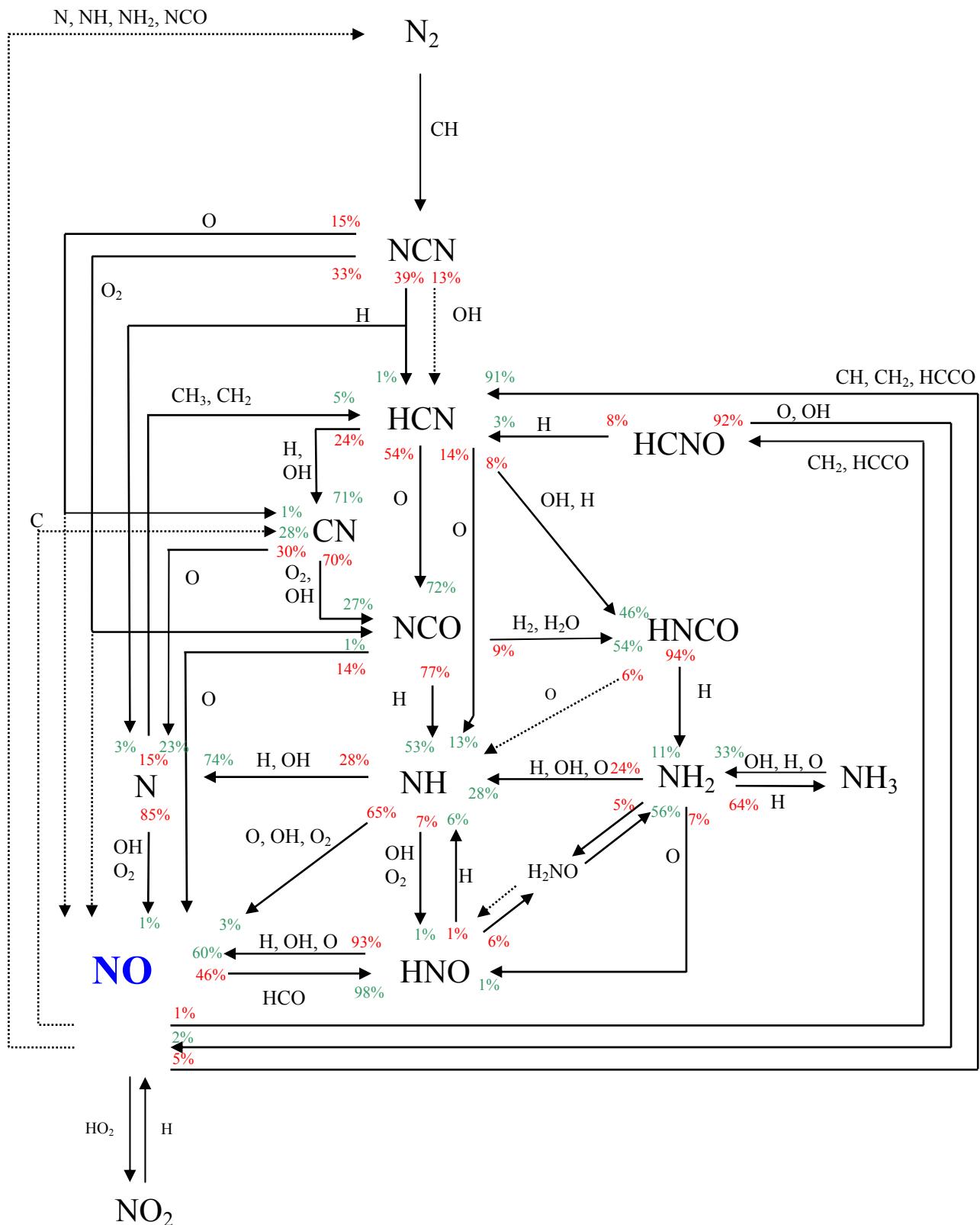


Figure III.28. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ - Mécanisme GDF-Kin® 3.0 NCN.

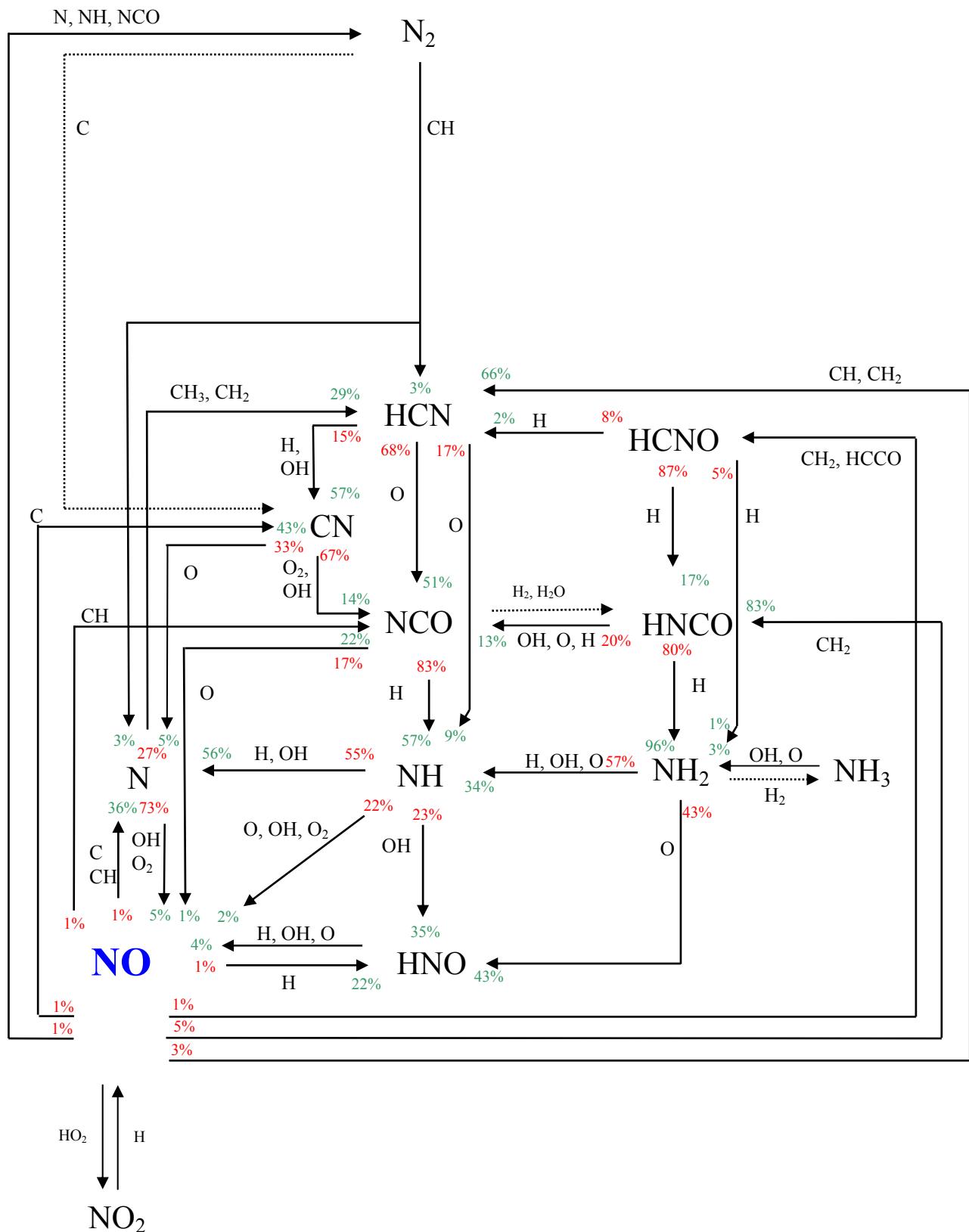


Figure III.29. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanisme GRI3.0.

Résultats obtenus avec le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN

Sur le profil de NO mesuré expérimentalement (**Figure III.9**), on constate une consommation de l'ordre de 10% dans le front de flamme, consommation très bien reproduite par le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN. Pour ce mécanisme, la quantité de NO consommée dans la zone réactionnelle de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ est due au processus de recombustion par attaque des fragments hydrocarbonés CH_i et plus particulièrement CH et CH_2 . La voie réactionnelle principale de consommation de NO dans le front de flamme se résume à la séquence $NO + (CH_2, CH) \rightarrow HCN$ (**Figure III.28**). Dans nos conditions expérimentales, HCN ainsi formé est ensuite consommé via le mécanisme du NO-précoce et génère donc à nouveau du monoxyde d'azote :



On retrouve donc la quantité initiale de NO, environ 1000 ppm, dans les gaz brûlés.

La **Figure III.30** présente, les vitesses des principales réactions de consommation de NO qui conduisent à la formation de HCN. Ce sont les réactions avec les radicaux CH et CH_2 qui jouent les rôles les plus importants.

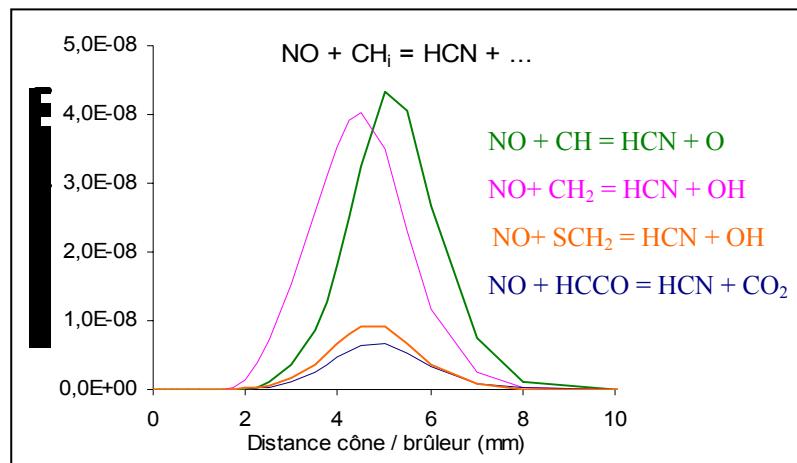


Figure III.30. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN.

Une autre voie de consommation de NO mène à la formation de HCNO. Ce processus de consommation, moins important que le précédent (facteur deux) est principalement lié aux réactions $NO + CH_2 = HCNO + H$ et $NO + HCCO = HCNO + CO$. Le carbone atomique contribue également à la consommation de NO dans le front de flamme via la réaction $NO + C = CN + O$. Son importance relative est dix fois moindre que celle des voies réactionnelles du type $NO + (CH, CH_2)$. L'évolution des vitesses de ces trois réactions est présentée sur la **Figure III.31**.

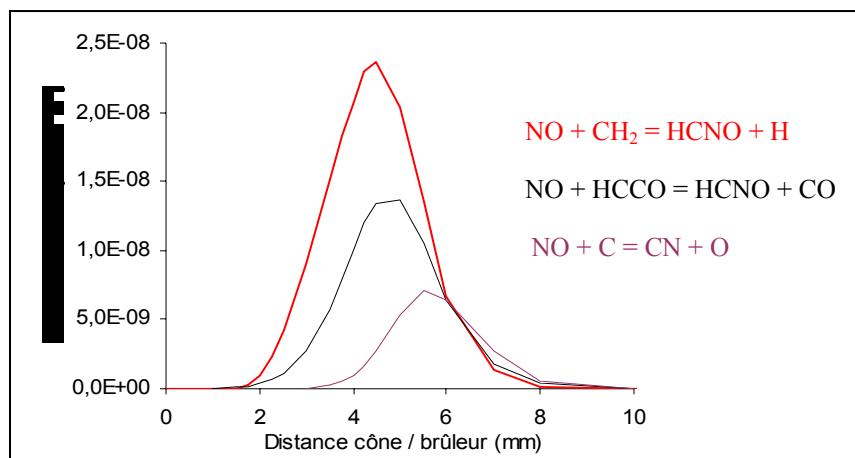


Figure III.31. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCNO et CN : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN.

En parallèle à ces réactions de réduction de NO, deux équilibres s'établissent dans les premiers millimètres au dessus du brûleur. Un équilibre partiel est d'abord établi entre les espèces NO et NO_2 par le biais des réactions $NO + HO_2 = NO_2 + OH$, $NO + O + M = NO_2 + M$ et $NO_2 + H = NO + OH$, qui présentent des vitesses importantes et du même ordre de grandeur (**Figure III.32**). Le profil de vitesse de la dernière réaction est cependant décalé de quelques mm vers le front de flamme par rapport à celui des deux premières réactions.

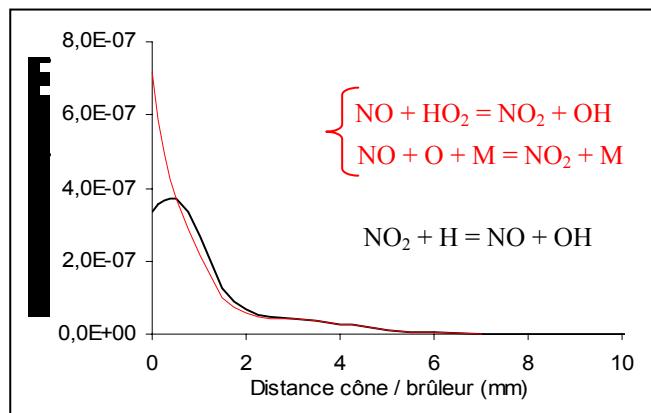


Figure III.32. Vitesse des réactions de formation et de consommation de NO_2 : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN.

Dans le front de flamme, un équilibre est établi entre les espèces NO et HNO par le biais de la réaction $NO + HCO = HNO + H$ et des réactions du type $HNO + (H, OH, O) = NO + (H_2, H_2O, OH)$ qui présentent des vitesses importantes et du même ordre de grandeur (**Figure III.33**).

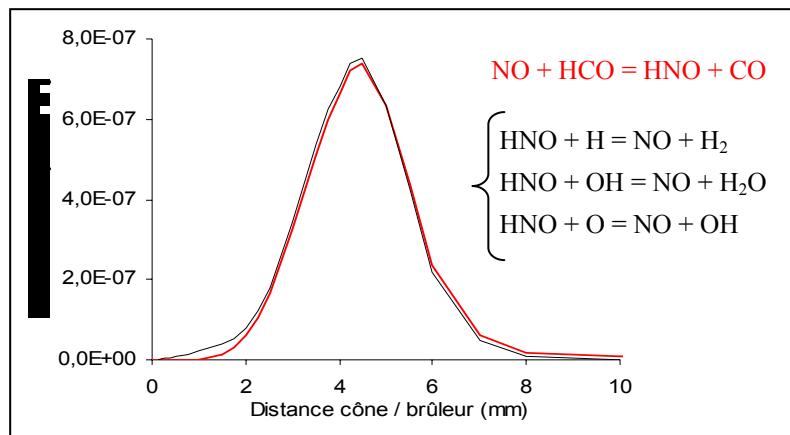


Figure III.33. Vitesse des réactions de formation et de consommation de HNO : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN.

Un dernier point peut être abordé et concerne les réactions de réduction de NO lors d'interactions NO/ NH_i . En effet, les voies réactionnelles mises en jeu dans la SNCR, c'est-à-dire les réactions entre NO et les radicaux NH_i , permettent la réduction effective de NO en N_2 . La formation de N_2 peut être directe ou indirecte via la formation de N_2O qui se décompose ensuite en N_2 sous l'attaque d'un atome d'hydrogène (**Figure III.34**).

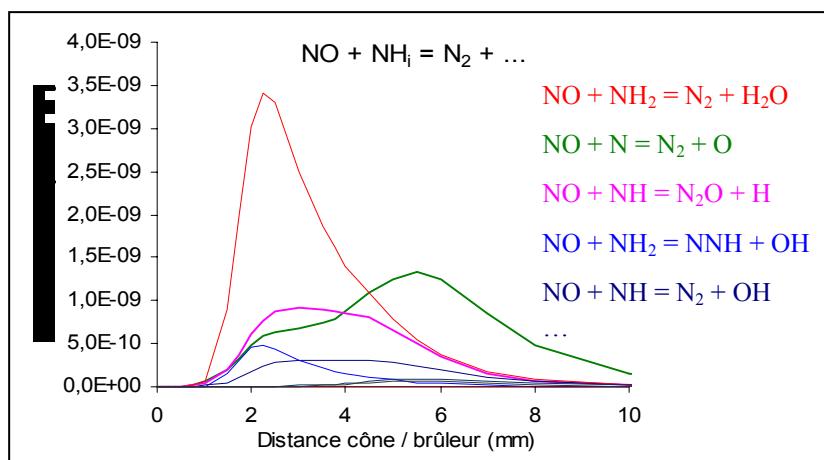
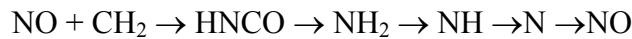


Figure III.34. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N_2 : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ – Mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN.

La contribution de ces réactions à la réduction globale de NO reste cependant négligeable par rapport aux réactions de recombustion. On peut estimer que le processus de réduction de NO via les réactions de recombustion induit une consommation de 100 ppm dans le front de flamme, contre seulement 5 ppm par SNCR.

Résultats obtenus avec le mécanisme GRI3.0

Dans le cas du mécanisme GRI3.0 (**Figure III.29**), la quantité de NO consommé dans le front de flamme est également principalement due au processus de recombustion par attaque des fragments hydrocarbonés CH_i et plus particulièrement CH_2 et CH . Deux grandes voies de consommation de NO peuvent être mises en évidence dans le front de flamme :



Comme avec le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN, on retrouve dans les gaz brûlés la quantité initiale de NO.

Avec le mécanisme GRI3.0, c'est la réaction $CH_2 + NO = HNCO + H$ qui joue un rôle prépondérant dans le processus de consommation de NO dans la zone réactionnelle (**Figure III.35**).

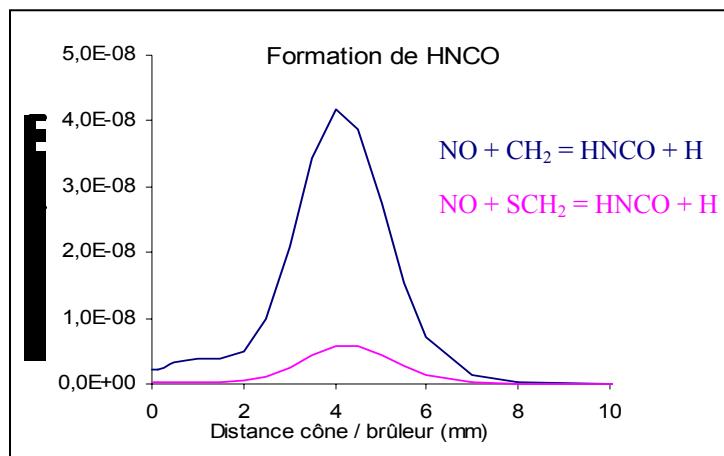


Figure III.35. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HNCO : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanisme GRI3.0.

Contrairement à ce qui avait été constaté avec le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN, les réactions de réduction conduisant à la formation de HCN ne sont pas prépondérantes avec le mécanisme GRI3.0 puisqu'elles ne contribuent qu'à 30% de la réduction de NO contre 45% pour celles qui mènent à la formation de HNCO.

La **Figure III.36** présente les vitesses des réactions de consommation de NO qui forment HCN. C'est la réaction avec le radical CH qui joue le rôle le plus important.

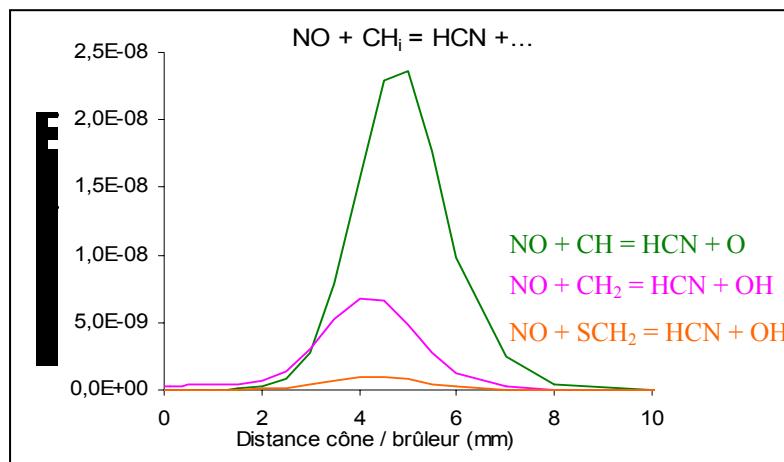


Figure III.36. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanisme GRI3.0.

Parmi les réactions non négligeables de consommation de NO, il est nécessaire de considérer les réactions entre NO et C et celles qui forment HCNO. Les profils d'évolution de ces vitesses sont présentés sur la **Figure III.37**. La contribution de cette voie de réduction à la consommation totale de NO est proche de 25%.

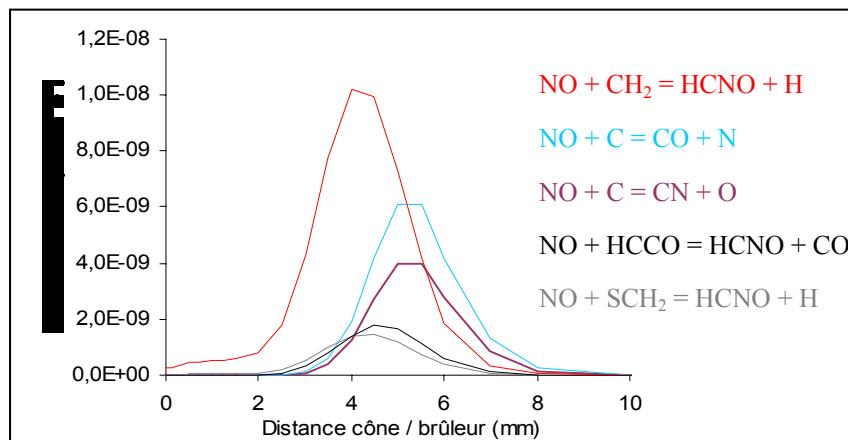


Figure III.37. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de CN, CO et HCNO : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanisme GRI3.0.

Au voisinage du brûleur, comme pour le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN, un équilibre est établi entre les espèces NO et NO_2 par le biais des réactions d'oxydation $NO + HO_2 = NO_2 + OH$, $NO + O + M = NO_2 + M$ et $NO_2 + H = NO + OH$ qui présentent des vitesses du même ordre de grandeur (**Figure III.38**).

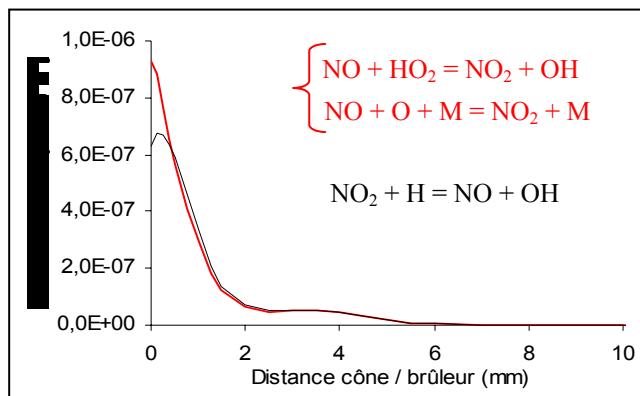


Figure III.38. Vitesse des réactions de formation et de consommation de NO_2 : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanisme GRI3.0.

Les réactions mises en jeu dans la SNCR sont également prises en compte dans le mécanisme GRI3.0 et contribuent à 10% de la consommation totale de NO dans le front de flamme. Les profils d'évolution des vitesses des réactions impliquées sont présentés sur la **Figure III.39**. Les réactions $NO + NH_2$ ne sont pas prises en compte dans le mécanisme GRI3.0. De ce fait les réactions prépondérantes sont ici différentes de celles mises en évidence dans le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN. Ainsi la réaction $NO + N = N_2 + O$ est la réaction principale de la SNCR dans nos conditions expérimentales.

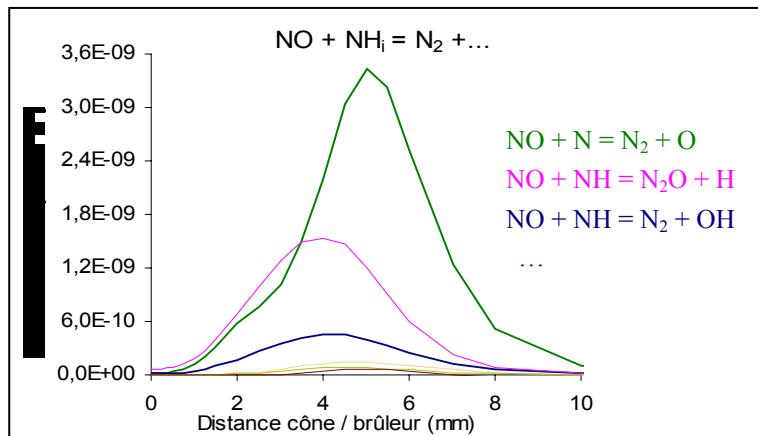


Figure III.39. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N_2 : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanisme GRI3.0.

Principales différences entre les mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0 dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$.

Pour simplifier cette comparaison, nous avons regroupé dans le **Tableau III.10** les vitesses et les contributions des principales voies réactionnelles gérant la réduction du NO dans le front de flamme, et ceci pour les deux mécanismes. Les réactions communes aux deux

mécanismes apparaissent en rouge, celles qui sont spécifiques à GDF-Kin[®]3.0_NCN apparaissent en bleu et en vert dans le cas du GRI3.0.

Vitesse totale (mol/cm ³ /s) ($\times 10^8$)	NO+CH _i →HCN	NO+CH _i →HNCO	NO+...→HCNO...	NO+NH _i →N ₂ +...	
	NO+CH=HCN+O NO+CH ₂ =HCN+OH NO+SCH ₂ =HCN+OH NO+HCCO=HCN+CO ₂	NO+CH ₂ =HNCO+H NO+SCH ₂ =HNCO+H	NO+CH ₂ =HCNO+H NO+HCCO=HCNO+CO NO+C=CN+O NO+C=CO+N NO+SCH ₂ =HCNO+H	NO+NH ₂ =N ₂ +H ₂ O NO+NH ₂ =NNH+OH NO+N=N ₂ +O NO+NH=N ₂ O+H NO+NH=N ₂ +OH	
GDF-Kin [®] 3.0_NCN	14,7	9,5 65%	/	4,5 31%	0,7 4%
GRI3.0	11	3 27%	4,5 41%	2,4 22%	1,1 10%
		Recombustion HCN	Voie HNCO	Recombustion autre	SNCR

Tableau III.10. Vitesses et contributions des principales voies de réduction de NO : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ – Mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN ; GRI3.0.

Ainsi, d'un point de vue cinétique, la principale différence entre les deux mécanismes concerne tout d'abord la réaction $NO + CH_2 = HNCO + H$ qui, dans le mécanisme GRI3.0, joue un rôle prépondérant dans le processus de consommation de NO. Cependant, cette réaction n'est pas prise en compte dans le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN, de même que la réaction $NO + C = CO + N$. Au contraire, la réaction $NO + HCCO = HCN + CO_2$, ainsi qu'une des réactions les plus importantes de la SNCR, $NO + NH_2 = N_2 + H_2O$, ne sont pas prises en compte dans le mécanisme GRI3.0 ; de plus, l'équilibre entre les espèces NO et HNO n'est pas établi dans le front de flamme.

Nous présentons sur la **Figure III.40**, pour les deux mécanismes, la somme des vitesses des réactions de consommation de NO qui conduisent à la formation de HCN. Une différence d'un facteur proche de trois est observée, ce qui est en accord avec les prédictions présentées précédemment (**Tableau III.9**). De plus la concentration maximale de l'acide cyanhydrique HCN prédite par GDF-Kin[®]3.0_NCN (94 ppm) est plus élevée que celle obtenue avec le GRI3.0 (37 ppm).

Le processus de recombustion est initié par la rupture de la liaison N=O suite à l'attaque des radicaux hydrocarbonés (y compris HCCO). Certaines de ces réactions ne conduisent pas à une rupture de la liaison N=O mais à la formation de HCNO. Dans le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN, un équilibre partiel est établi entre HCNO et NO, une grande partie de HCNO (92%) donne du NO par réactions avec O et OH, l'autre partie de

HCNO (8%) conduit effectivement à HCN par réaction avec H. Dans le cas du mécanisme GRI3.0, HCNO réagit uniquement avec H pour donner HNCO (87%), HCN (8%) et NH₂ (5%).

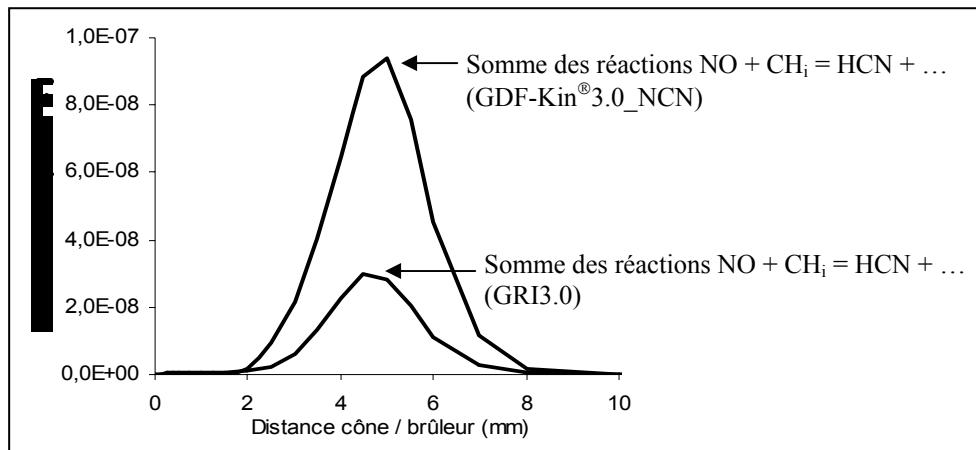


Figure III.40. Somme des vitesses des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanismes GDF-Kin®3.0_NCN, GRI3.0.

Pour les deux mécanismes, dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$, nous avons présenté la somme des vitesses des réactions mises en jeu dans la SNCR (**Figure III.41**).

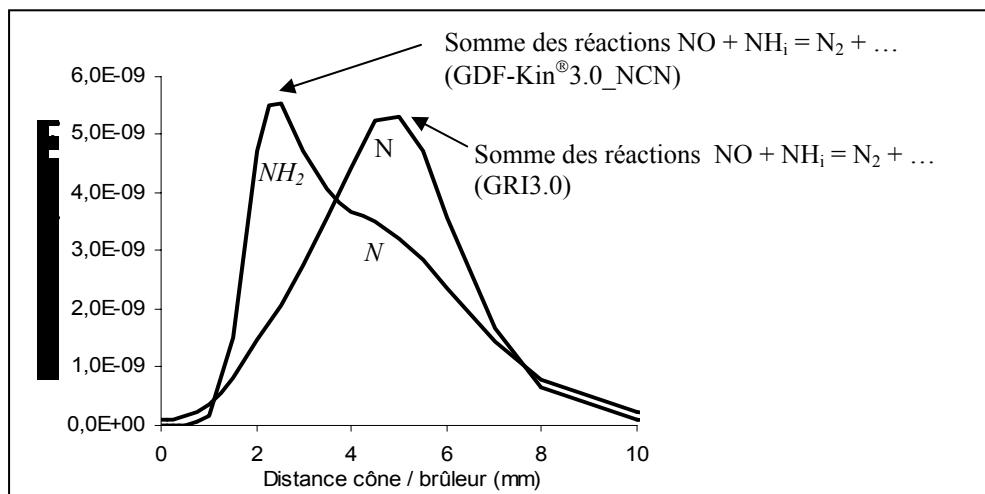


Figure III.41. Somme des vitesses des réactions de SNCR menant à la formation de N_2 : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - Mécanismes GDF-Kin®3.0_NCN, GRI3.0.

Nous n'avons pas observé de différence significative d'un point de vue quantitatif entre les deux mécanismes (**Figure III.41**). La principale différence concerne la forme et la position des profils de vitesse. Ainsi, dans le cas du mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN, les réactions de SNCR (principalement NO + NH₂) se produisent entre 1 et 10 mm au dessus du brûleur avec un maximum marqué à 2 mm. Dans le cas du mécanisme GRI3.0, la fenêtre spatiale pour la SNCR (principalement NO + N) est identique à celle de GDF-Kin®3.0_NCN, mais le maximum est décalé à 5,5 mm au dessus du brûleur. Ces maximums de vitesse sont en

relation avec la position de la concentration maximale des NH_i impliqués dans les réactions. Ainsi avec GDF-Kin[®]3.0_NCN, les voies principales sont $NO + NH_2$, $NO + NH$ et $NO + N$. Les fractions molaires maximales des espèces NH_2 , NH et N sont respectivement localisées à 3 mm, 5 mm et 6 mm du brûleur, en accord avec les vitesses maximales. De la même façon, pour le mécanisme GRI3.0, la voie principale est $NO + N$. La fraction molaire maximale de N est localisée à 5,5 mm du brûleur, ce qui correspond à la vitesse maximale.

Lien HCN / NO dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$

Expérimentalement, nous avons mis en évidence une consommation de NO de l'ordre de 10% dans la zone réactionnelle de cette flamme. Cette consommation est également reproduite par les mécanismes, l'accord étant très satisfaisant avec Konnov et GDF-Kin[®]3.0_NCN.

Dans la zone réactionnelle de la flamme, l'attaque de NO est dominée par les réactions avec CH_2 , CH , et HCO , même si l'importance de ces voies réactionnelles varie d'un mécanisme à l'autre. Ainsi, dans le mécanisme Konnov, ces réactions conduisent majoritairement à la formation de HCN tandis que HNO est le produit majoritaire pour les mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et Glarborg. Enfin, HNCO est l'espèce intermédiaire principale du processus de recombustion du mécanisme GRI3.0.

Pour plus de clarté, les principales réactions de consommation de NO dans la zone réactionnelle de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ dans le cas des mécanismes Konnov, GDF-Kin[®]3.0_NCN, Glarborg et GRI3.0 sont regroupées dans le **Tableau III.11**. Leur importance relative est déterminée à partir de leurs vitesses maximales. Nous avons reporté aussi bien les réactions de recombustion de NO que celles impliquées dans le processus SNCR. Pour chaque processus, les contributions les plus importantes à la réduction globale de NO apparaissent en vert. Les contributions propres à chacun des deux sous – mécanismes apparaissent en bleu.

Logiquement, dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ les réactions de recombustion de NO sont largement majoritaires par rapport à celles de la SNCR puisqu'elles contribuent à plus de 95% de la consommation totale de NO. Pour cette raison, nous ne parlerons par la suite que des réactions de réduction de NO qui font intervenir les espèces CH_i .

Contribution à la consommation de NO	Konnov	GDF-Kin® 3.0_NCN	Glarborg	GRI3.0
Mécanisme de recombustion (total)	98,28%	95,59%	97,27%	95,69%
NO + CH = HCN + O	9,6% (10%)	28,3% (29%)	9,0% (9%)	17,7% (18%)
NO + CH = NCO + H	1,85%	/	3,57%	7,00%
NO + CH = HCO + N	/	/	6,40%	10,6% (11%)
NO + CH = CN + OH	0,19%	/	/	/
NO + CH = CO + NH	1,09%	/	/	/
NO + CH ₂ = HCN + OH	0,85%	26,3% (27%)	29,1% (30%)	5,14%
NO + SCH ₂ = HCN + OH	42,9% (43%)	5,85%	6,33%	0,73%
NO + CH ₂ = HCNO + H	9,1% (9%)	15,4% (16%)	17,0% (17%)	7,68%
NO + SCH ₂ = HCNO + H	/	/	/	1,12%
NO + CH ₂ = NH ₂ + CO	1,72%	/	/	/
NO + CH ₂ = H ₂ CN + O	3,03%	/	/	/
NO + HCCO = HCN + CO ₂	2,71%	4,34%	6,86%	/
NO + HCCO = HCNO + CO	9,0% (9%)	8,9% (9%)	3,09%	1,36%
NO + C = CN + O	0,42%	4,68%	2,80%	3,01%
NO + C = CO + N	0,59%	/	3,92%	4,59%
NO + CH ₂ = HNCO + H	1,56%	/	/	31,4% (33%)
NO + SCH ₂ = HNCO + H	/	/	/	4,33%
NO + SCH ₂ = NO + CH ₂	/	/	3,96%	/
NO + CH ₃ = HCN + H ₂ O	1,88%	0,92%	2,58%	0,88%
NO + CH ₃ = H ₂ CN + OH	0,26%	0,92%	2,57%	0,10%
NO + CH ₃ (M) = CH ₃ NO (M)	11,43%	/	/	/
Mécanisme de SNCR (total)	1,72%	4,41%	2,73%	4,31%
NO + N = N ₂ + O	1,1% (63%)	0,9% (20%)	1,6% (60%)	2,6% (60%)
NO + NH = N ₂ O + H	0,3% (17%)	0,6% (13%)	0,6% (21%)	1,2% (27%)
NO + NH = N ₂ + OH	0,05%	0,2% (5%)	0,2% (6%)	0,3% (8%)
NO + NH = NNH + O	0,03%	/	/	0,05%
NO + NH ₂ = NNH + OH	0,04%	0,3% (7%)	0,04%	/
NO + NH ₂ = N ₂ + H ₂ O	0,1% (4%)	2,2% (50%)	0,1% (5%)	/
NO + NH ₂ = N ₂ O + H ₂	≈0%	0,01%	/	/
NO + NCO = N ₂ O + CO	0,06%	0,06%	0,09%	0,11%
NO + NCO = N ₂ + CO ₂	0,07%	0,05%	0,06%	0,07%
NO + NNH = N ₂ + HNO	≈0%	0,09%	0,01%	/

Tableau III.11. Contribution relative des réactions de recombustion de NO et de SNCR dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ (les contributions les plus importantes à la réduction globale de NO apparaissent en vert, les contributions propres à chacun des deux sous – mécanismes apparaissent en bleu).

L'analyse du **Tableau III.11** permet de faire ressortir d'une part les principales voies d'initiation du processus de réduction de NO, et d'autre part les principaux produits formés (**Tableau III.12**).

① Réactions d'initiation :	Konnov :	NO + SCH ₂
	GRI3.0 :	NO + CH ₂
	Glarborg :	NO + CH ₂
	GDF-Kin [®] 3.0_NCN :	{ NO + CH NO + CH ₂
② Produits formés :	Konnov :	HCN puis HCNO
	GRI3.0 :	HNCO puis HCN puis (HCO, HCNO)
	Glarborg :	HCN puis HCNO
	GDF-Kin [®] 3.0_NCN :	HCN puis HCNO

Tableau III.12. Réactions d'initiation et produits formés dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$.

L'une des principales différences entre les quatre mécanismes concerne la nature des produits formés à l'issue de l'attaque initiale de NO (**Tableau III.13**). Selon les mécanismes Konnov, GDF-Kin[®]3.0_NCN et Glarborg, l'acide cyanhydrique HCN est le produit majoritaire issu des voies réactionnelles NO + CH_i. Par contre GRI3.0 favorise la formation de l'acide isocyanique HNCO devant HCN, N et d'autres espèces comme NCO et CN.

Produits formés	Konnov	GDF-Kin [®] 3.0_NCN	Glarborg	GRI3.0
HCN	58%	66%	54%	24,4%
HCNO	18%	24%	20,1%	10,2%
NCO	2%	/	3,6%	7%
CN	0,6%	4,9%	2,9%	3,1%
HNCO	1,6%	/	/	35,7%
HCO	/	/	6,4%	10,6%

Tableau III.13. Principales espèces formées par les voies réactionnelles du type NO + CH_i.

IV. 3. Cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$

Les schémas réactionnels de consommation de NH₃ et de formation / consommation de NO obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ sont présentés sur les **Figures III.42** et **III.43**. Ces schémas permettent de mieux comprendre l'oxydation totale de NH₃ en NO, observée expérimentalement.

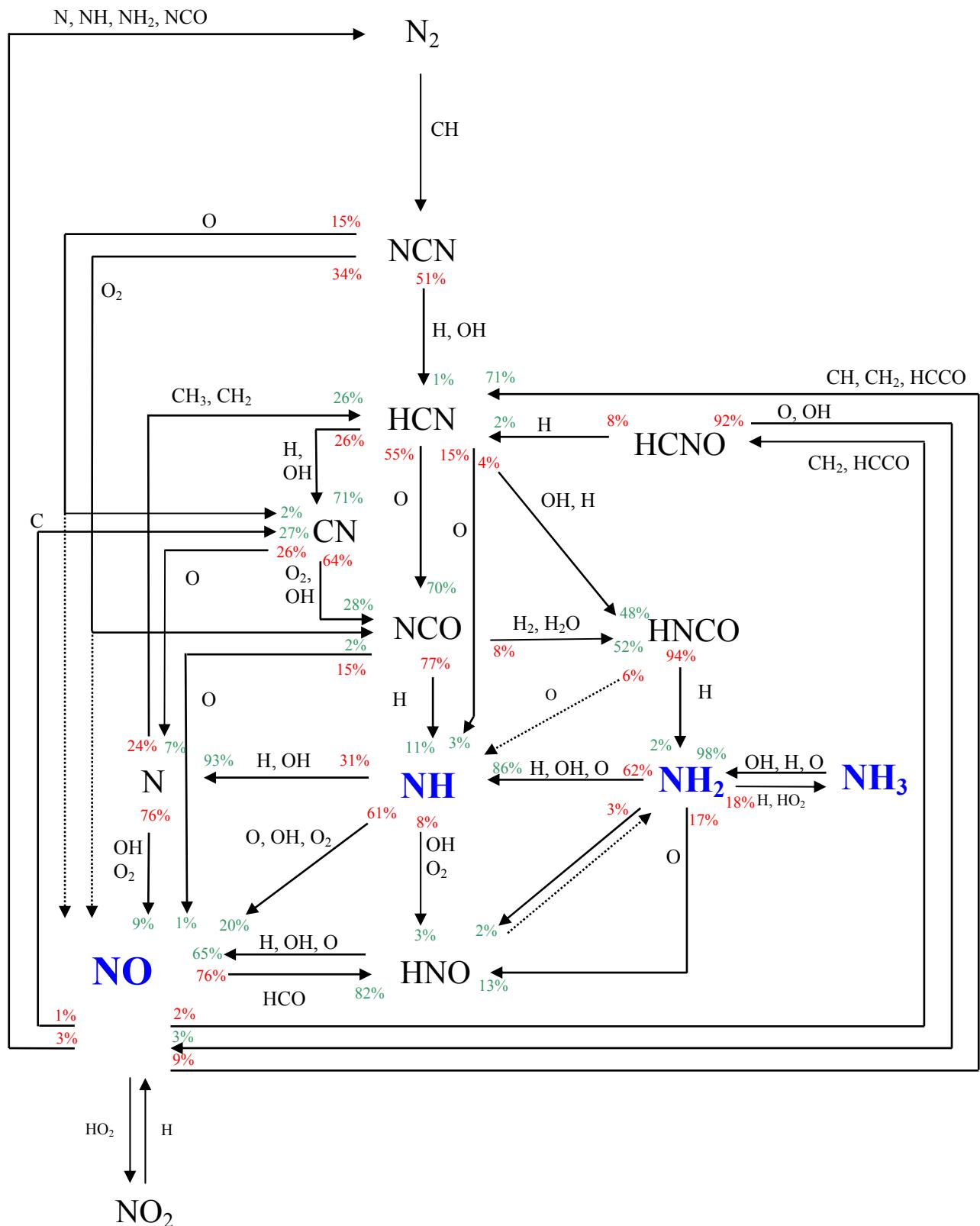


Figure III.42. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ - Mécanisme GDF-Kin® 3.0 NCN.

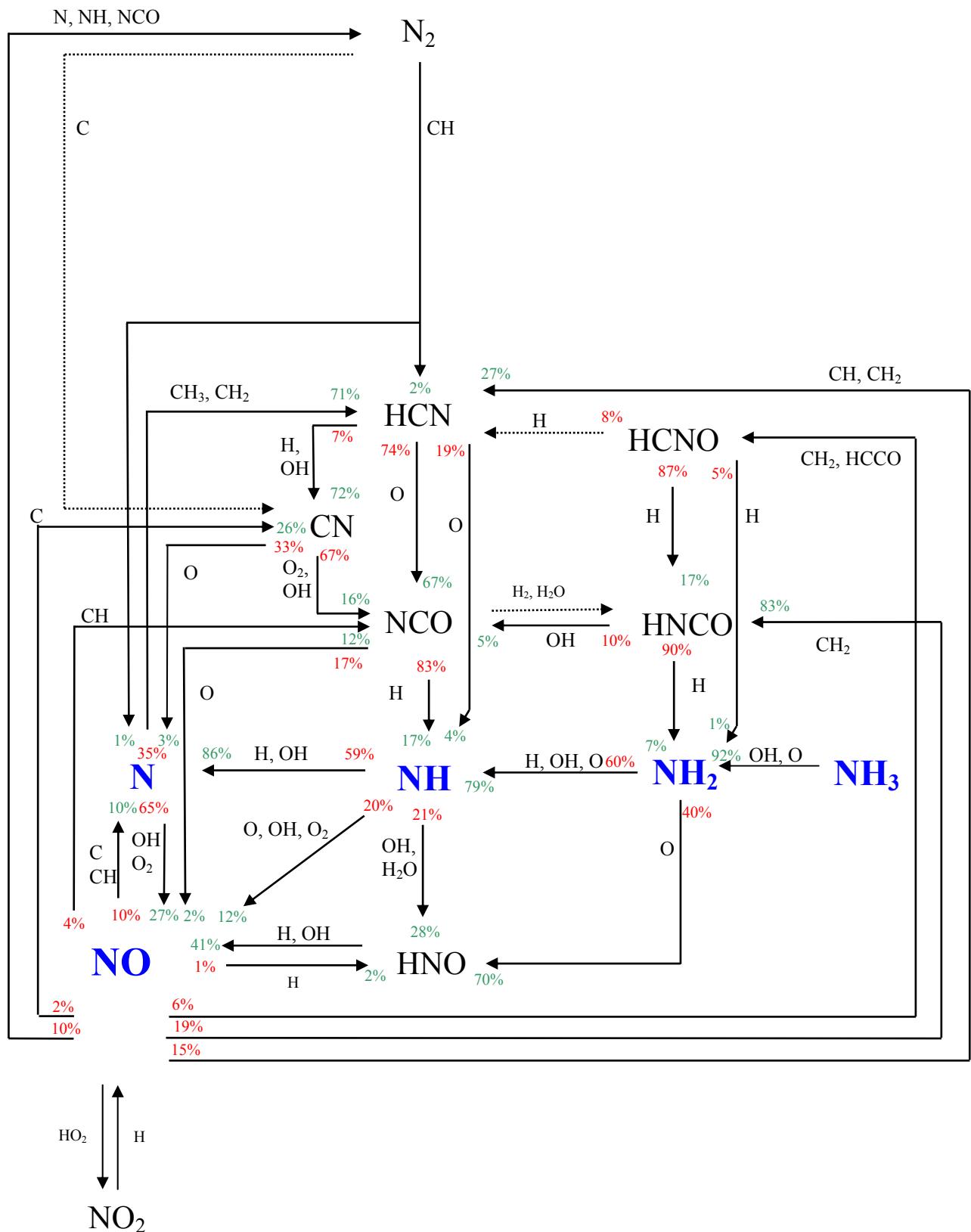
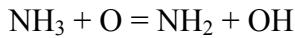
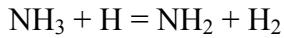
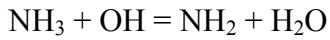


Figure III.43. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ - Mécanisme GRI3.0.

Dans cette flamme, avec le mécanisme GDF-Kin[®]3.0 NCN, la voie d'oxydation de NH₃ est la suivante : NH₃ → NH₂ → NH → NO. Avec le mécanisme GRI3.0, la formation de NO implique un intermédiaire supplémentaire, l'atome d'azote, selon le schéma NH₃ → NH₂ → NH → N → NO. Cela avait déjà été souligné dans la flamme méthane / air.

La comparaison entre l'expérience et la modélisation avait mis en évidence une sous-estimation par les mécanismes d'environ 15% de NH₃ au brûleur. Pour expliquer ce phénomène, nous avons comparé les vitesses de consommation de NH₃ en ciblant sur les processus se produisant à proximité du brûleur. Il s'avère que la consommation de NH₃ au brûleur conduit directement à NH₂ via les réactions suivantes, et ceci pour les quatre mécanismes :



Globalement, la consommation de NH₂ conduit principalement à la formation de NH suivant les réactions NH₂ + H = NH + H₂ et NH₂ + OH = NH + H₂O. Comme cité précédemment, l'initiation de ce processus conduit d'une part à la formation d'intermédiaires NH_i et d'autre part à la formation de NO. L'autre problème était la sous-estimation par les mécanismes de la quantité résiduelle de NO dans les gaz brûlés des flammes CH₄/O₂/N₂ ensemencées avec de l'ammoniac ; ce phénomène est directement lié à l'oxydation de NH₃ qui finalement génère un milieu réactionnel riche en NO et NH_i et dans une zone de température propice à la SNCR. Ainsi, en amont du front de flamme des systèmes CH₄/O₂/N₂/NH₃ et CH₄/O₂/N₂/NO/NH₃, la température et les concentrations de NO et des NH_i sont telles que les réactions du type NO + NH_i se produisent et forment N₂, même si leurs vitesses restent faibles. De ce fait, une partie de l'azote introduit sous forme de NO et NH₃ se transforme en N₂ et induit une diminution globale de NO dans les gaz brûlés, de l'ordre de 100 ppm par rapport à la valeur attendue. Ce phénomène n'est pas observé expérimentalement, même si cette différence est proche des incertitudes expérimentales liées aux méthodes analytiques.

La **Figure III.44** présente les voies réactionnelles principales mises en jeu dans la SNCR pour la flamme CH₄/O₂/N₂/NH₃. La vitesse maximale est obtenue avec la réaction NO + NH₂ = N₂ + H₂O à 4,5 mm du brûleur (à 2,25 mm du brûleur dans le cas de la flamme CH₄/O₂/N₂/NO). La vitesse de cette réaction a presque triplé par rapport à la flamme CH₄/O₂/N₂/NO.

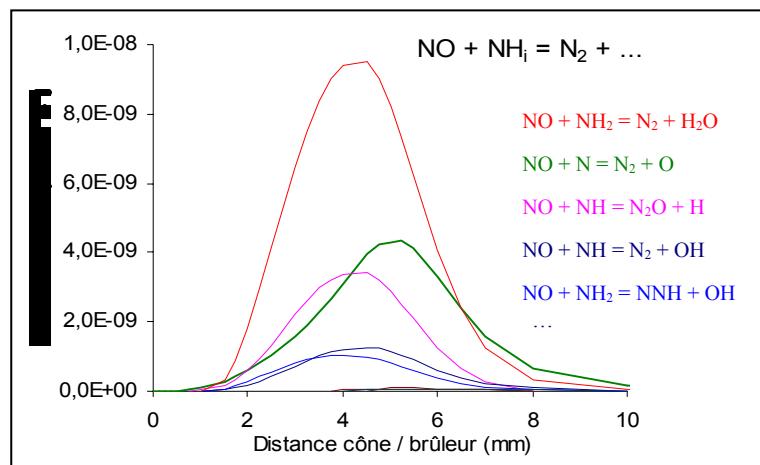


Figure III.44. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N_2 : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ - Mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN.

La **Figure III.45** présente les voies réactionnelles mises en jeu dans la SNCR dans le cas du mécanisme GRI3.0.

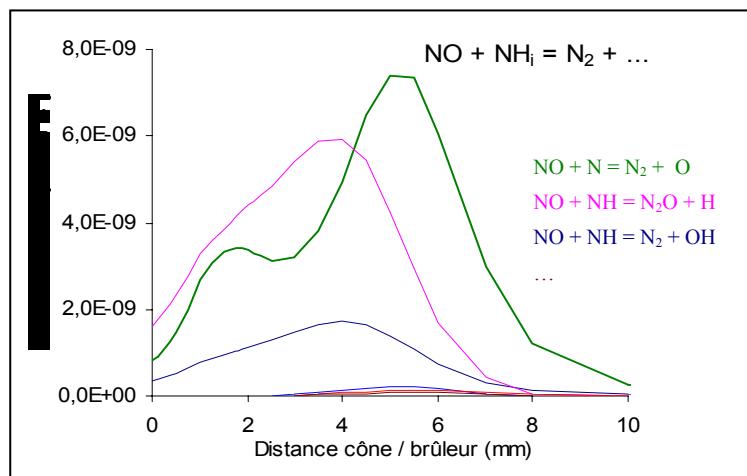


Figure III.45. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N_2 : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ - Mécanisme GRI3.0.

La vitesse maximale est obtenue pour la réaction $NO + N = N_2 + O$ à 5,5 mm du brûleur (**Figure III.45**) ; elle a doublé par rapport à la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ à cause de la quantité d'azote atomique nettement supérieure (environ trois fois plus). Il est également important de souligner qu'au brûleur la vitesse de formation de N_2 n'est pas nulle, ce qui explique en partie la consommation de NH_3 au brûleur et d'autres fragments NH_i ainsi que leur transformation en azote moléculaire. Une autre particularité des réactions $NO + N = N_2 + O$ et $NO + NH = N_2O + H$ est que leur profil fait apparaître deux maxima, le maximum étant beaucoup plus marqué pour la première réaction. Ce type de profil est en lien avec les profils de fraction molaire de N et NH. En effet, le profil de N fait apparaître deux pics à 2 mm et 5,5 mm, ce qui est cohérent avec la forme du profil de vitesse de la réaction

$NO + N = N_2 + O$. Dans le cas de l'espèce NH , son profil de fraction molaire est très large et donc à l'origine de la forme du profil de vitesse de la réaction $NO + NH = N_2O + H$. La même remarque peut être faite pour la réaction $NO + NH = N_2 + OH$, même si le phénomène est moins marqué.

Pour analyser l'importance du sous - mécanisme de recombustion dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$, nous présentons sur la **Figure III.46**, dans le cas des deux mécanismes, la somme des vitesses des réactions de consommation de NO qui conduisent à la formation de HCN . Une différence d'un facteur trois environ est observée entre les prédictions. Cependant, nous n'avons pas constaté de différences entre les concentrations maximales de l'acide cyanhydrique HCN prédites par GDF-Kin[®]3.0_NCN et par GRI3.0 dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$.

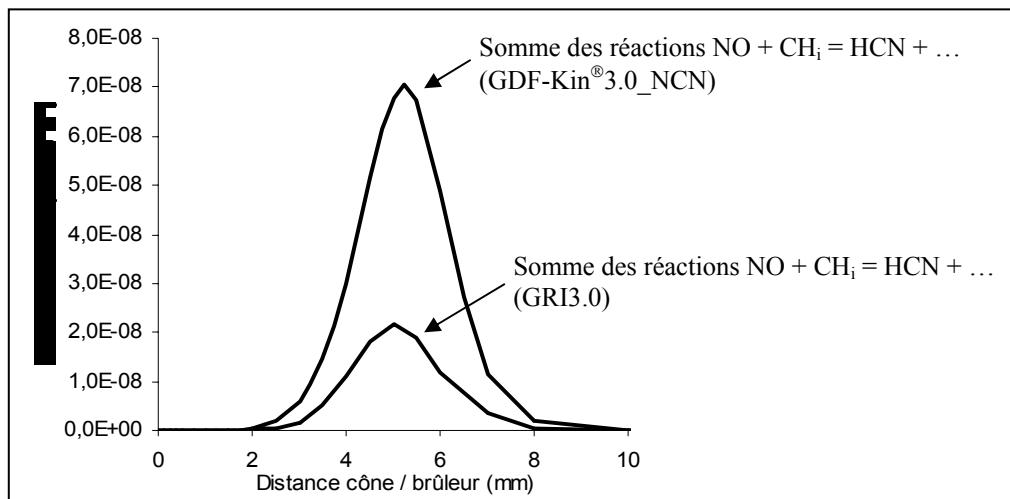
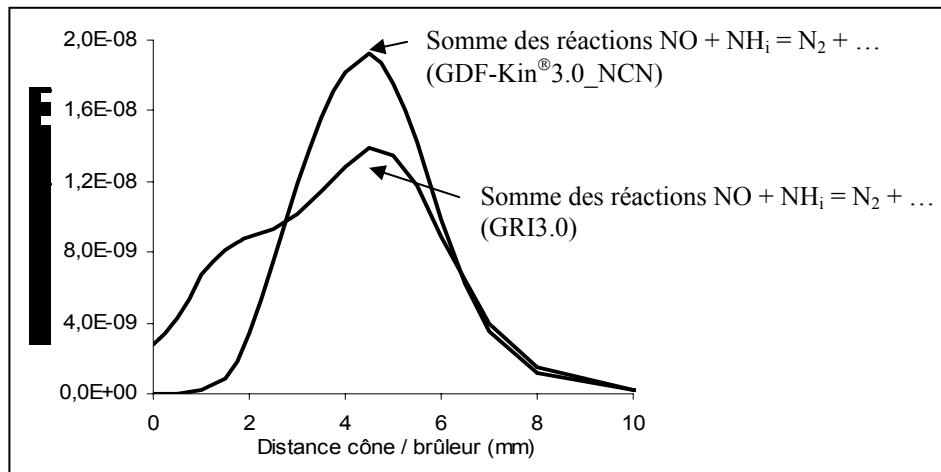
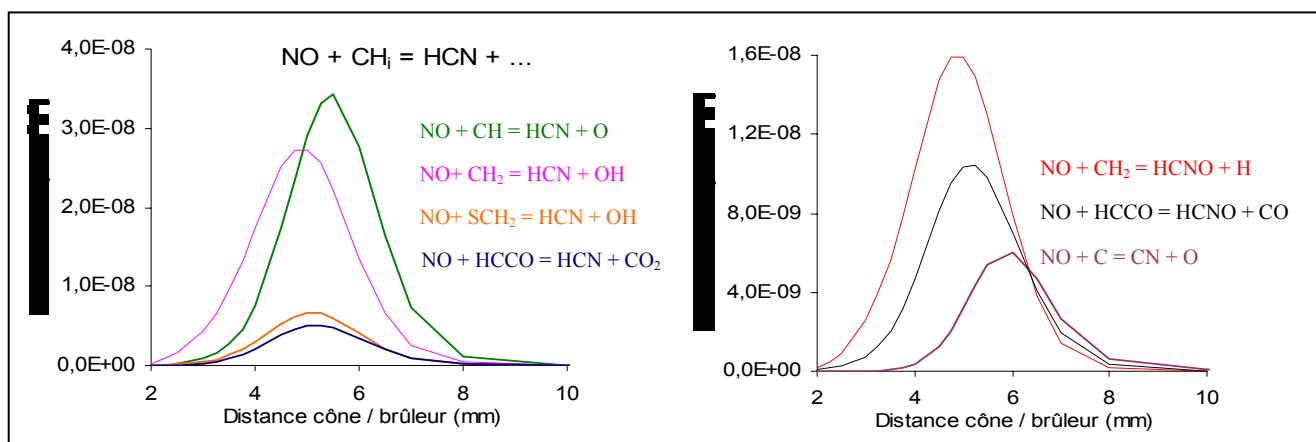


Figure III.46. Somme des vitesses des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ - Mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN, GRI3.0.

Nous présentons également la somme des vitesses des réactions mises en jeu dans la SNCR dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ (**Figure III.47**). Nous avons observé des différences entre les deux mécanismes pour cette réduction effective de NO en N_2 . Au brûleur la somme des vitesses des réactions de consommation de NO conduisant à la formation de N_2 dans le cas du mécanisme GRI3.0 n'est pas nulle. De plus, les vitesses maximales de consommation de NO sont différentes entre les deux mécanismes (30% supérieure avec GDF-Kin[®]3.0_NCN).



D'une manière analogue à la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$, la **Figure III.48** présente, dans le cas du mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN, les vitesses des principales réactions de consommation de NO qui conduisent à la formation de HCN, CN et HCNO.



Globalement, toutes les vitesses sont inférieures à celles de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ (différences de 20% à 30%).

Dans le cas du mécanisme GRI3.0, la réaction $CH_2 + NO = HNCO + H$ joue un rôle prépondérant dans le processus de consommation de NO dans la zone réactionnelle (**Figure III.49**). Environ 20% du NO consommé conduit à la formation de HNCO, alors que la vitesse de cette réaction est deux fois plus faible que dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$.

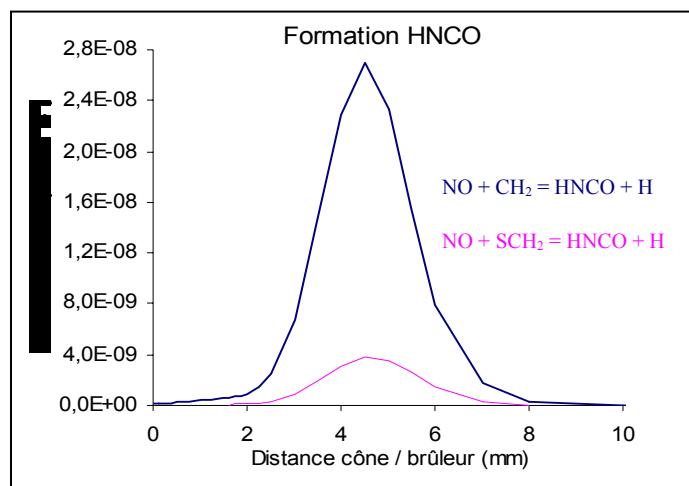


Figure III.49. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HNCO : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ - Mécanisme GRI3.0.

Les vitesses de formation de HCN, HCNO, CO et CN via la voie de consommation de NO avec les radicaux CH_i et HCCO, ont diminué de 30% par rapport à la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ (**Figure III.50**).

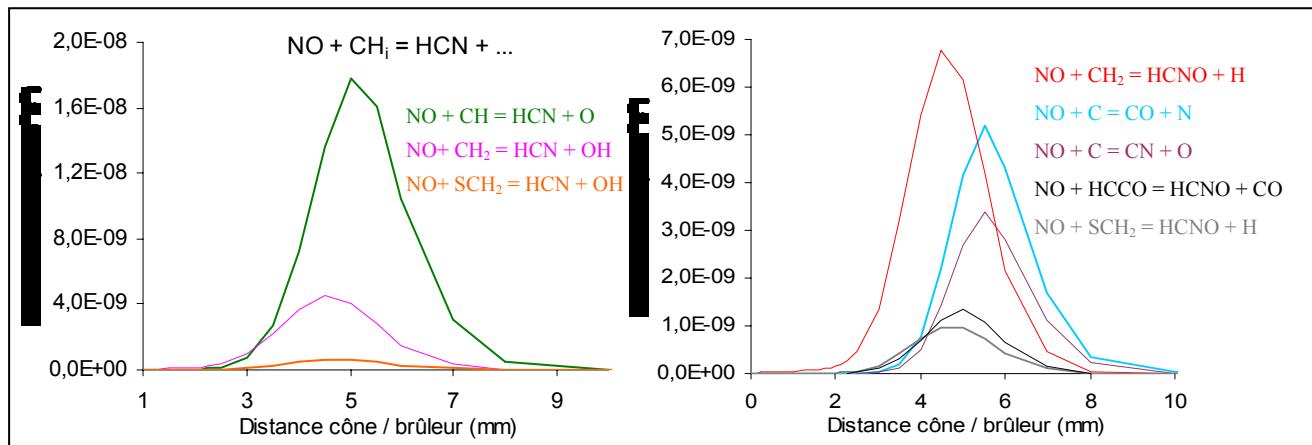


Figure III.50. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN, HCNO, CO et CN : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ - Mécanisme GRI3.0.

IV. 4. Cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$

Les deux schémas réactionnels de consommation de NH_3 et de formation / consommation de NO obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ sont présentés sur les **Figures III.51 et III.52**.

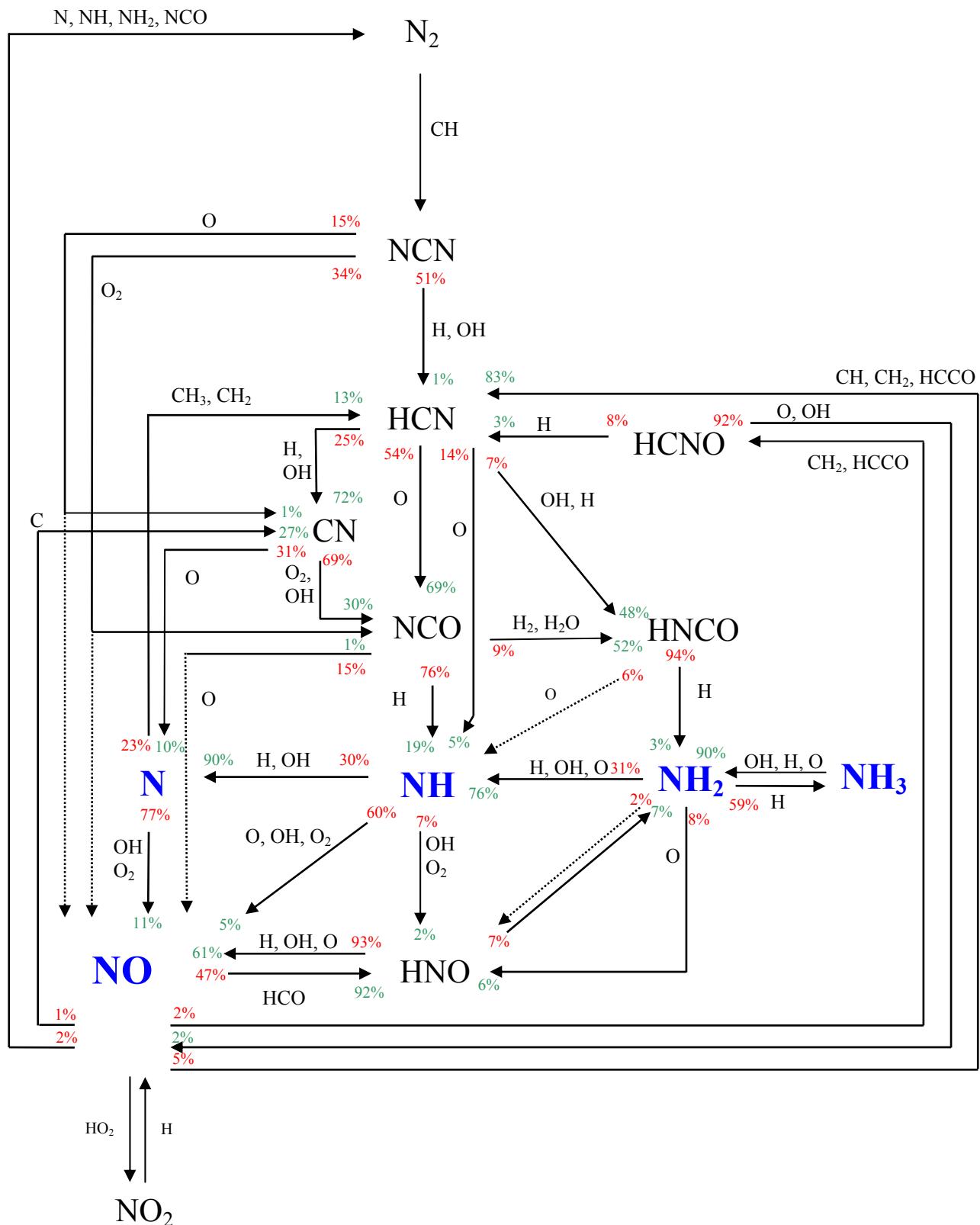


Figure III.51. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$ - Mécanisme GDF-Kin[®]3.0 NCN.

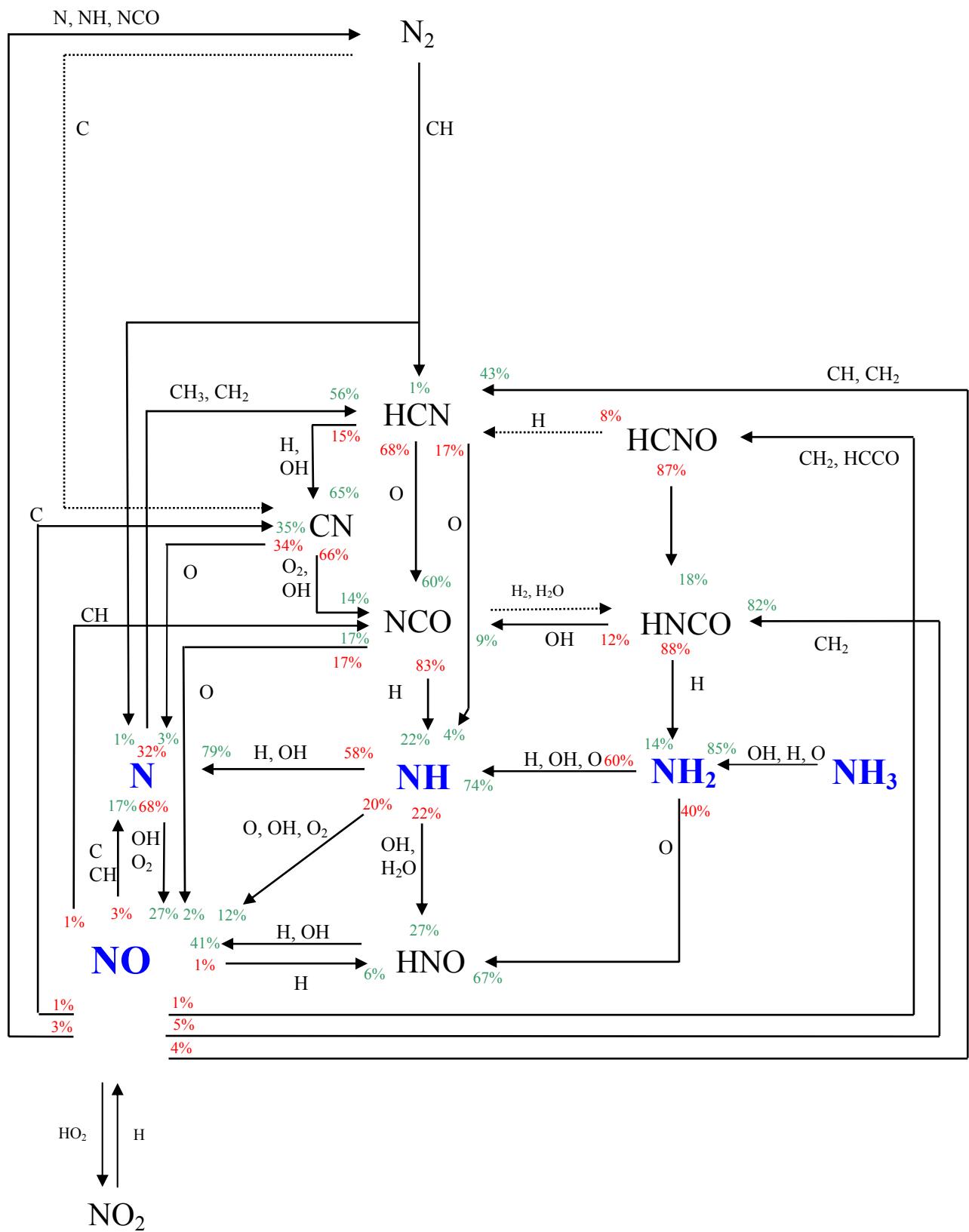


Figure III.52. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$ - Mécanisme GRI3.0.

La voie d'oxydation principale de NH_3 est semblable à celle mise en évidence dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$: $NH_3 \rightarrow NH_2 \rightarrow NH \rightarrow NO$ dans le cas du mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN, et $NH_3 \rightarrow NH_2 \rightarrow NH \rightarrow N \rightarrow NO$ dans le cas du mécanisme GRI3.0.

La comparaison modélisation / expérience avait également mis en évidence un désaccord au niveau de la consommation de NH_3 au brûleur et de la quantité résiduelle de NO dans les gaz brûlés. Comme dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$, on note une rapide consommation de NH_3 au brûleur suivie par une consommation de NO en amont du front de flamme via le mécanisme de la SNCR.

Résultats obtenus avec le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN

La **Figure III.53** présente, les réactions de recombustion de NO conduisant notamment à la formation de HCN dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$. Globalement, nous constatons que les vitesses des réactions de recombustion sont deux fois plus élevées dans la flamme $CH_4/O_2/NO/NH_3$ que dans les deux flammes méthane / air ensemencées soit avec NO soit avec NH_3 . Il en est de même pour la consommation de NO qui conduit à HCNO et CN. Ces observations sont la conséquence de la concentration de NO qui augmente d'environ deux entre les deux systèmes réactifs.

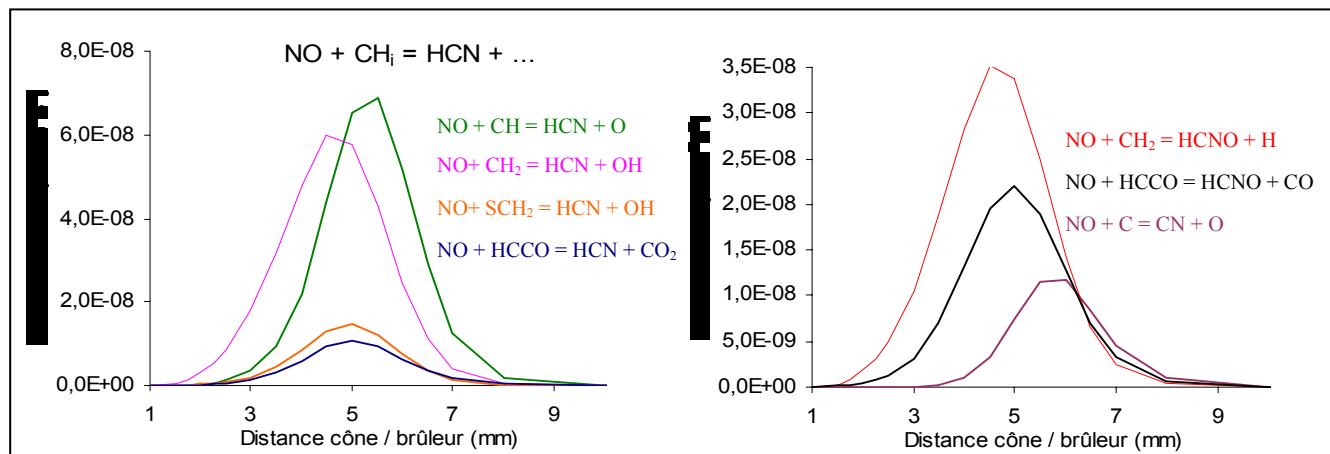


Figure III.53. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation du HCN, HCNO et CN : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ - Mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN.

Pour ce qui est des réactions impliquées dans la SNCR (**Figure III.54**), la vitesse de la réaction principale $NO + NH_2 = N_2 + H_2O$ a augmenté d'un facteur 2,5 par rapport à la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$. Sa vitesse maximale est obtenue à 3,5 mm du brûleur, contre 2,5 mm pour la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ et 4,5 mm pour la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$.

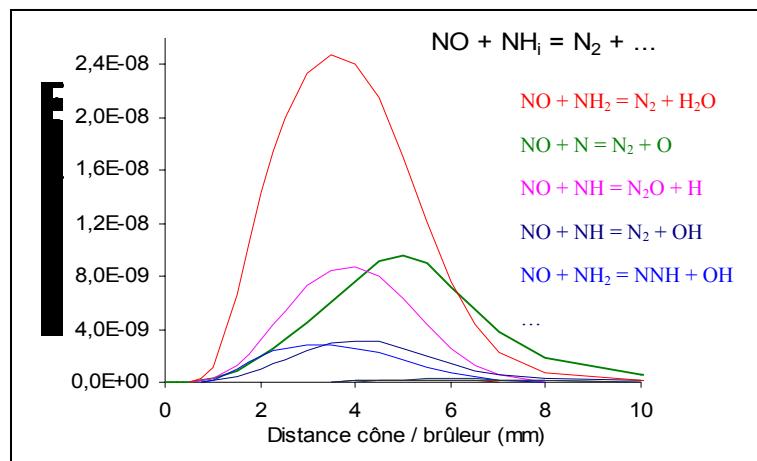


Figure III.54. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N_2 : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ - Mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN.

Résultats obtenus avec le mécanisme GRI3.0

Une étude détaillée, semblable aux précédentes, a été menée avec le mécanisme GRI3.0 (**Figures III.55 - III.57**). La vitesse de la formation de HNCO (**Figure III.55**) a doublé entre les flammes $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ et $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$, par contre elle est quasiment identique à celle obtenue dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$.

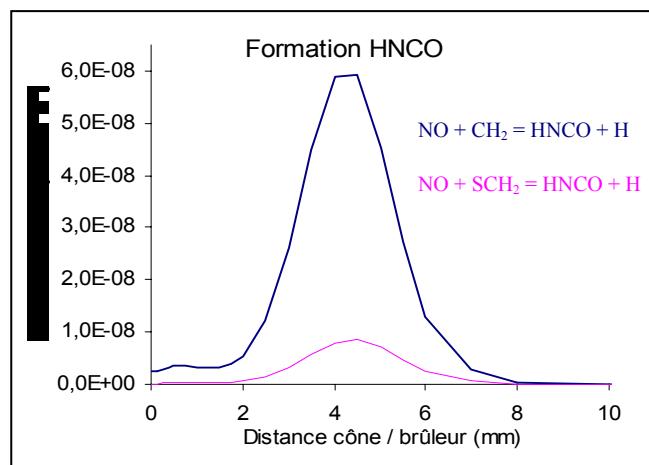


Figure III.55. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HNCO : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ - Mécanisme GRI3.0.

Les vitesses de formation de HCN, HCNO, CO et CN, via la voie de consommation de NO avec les radicaux CH_i et $HCCO$, ont également doublé par rapport à la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ (**Figure III.56**). Comme dans le cas de GDF-Kin[®]3.0_NCN, nous constatons également que les vitesses des réactions de recombustion sont deux fois plus élevées dans cette flamme que dans les flammes $CH_4/O_2/N_2/NO$ et $CH_4/O_2/N_2/NH_3$, phénomène lié à la concentration de NO qui est plus grande (augmentation d'un facteur deux).

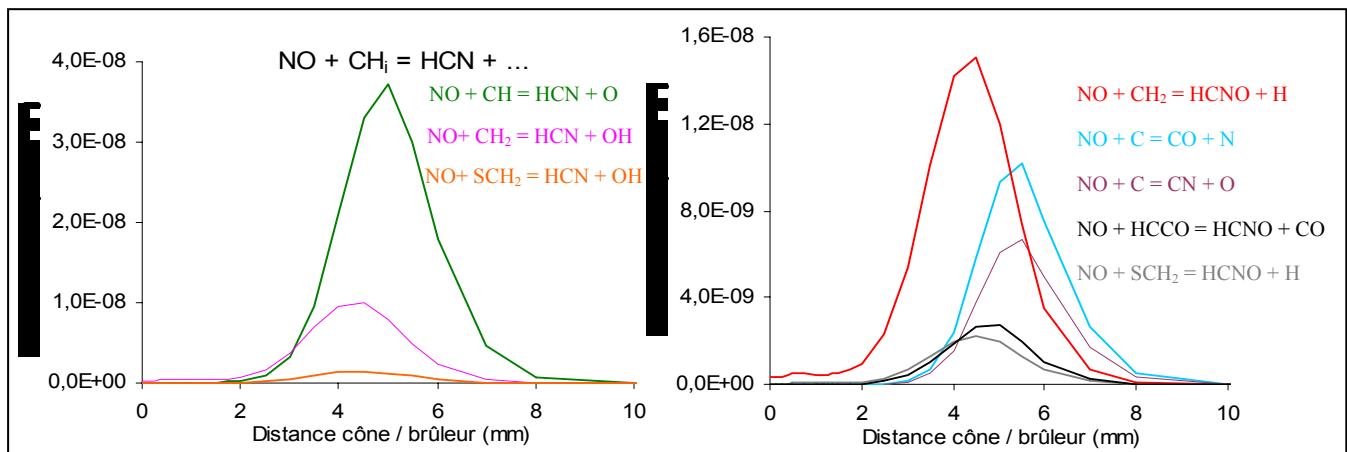


Figure III.56. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation du HCN, HCNO, CO et CN : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$ - Mécanisme GRI3.0.

La Figure III.57 présente les voies réactionnelles mises en jeu dans pendant la « Réduction Sélective Non Catalytique ».

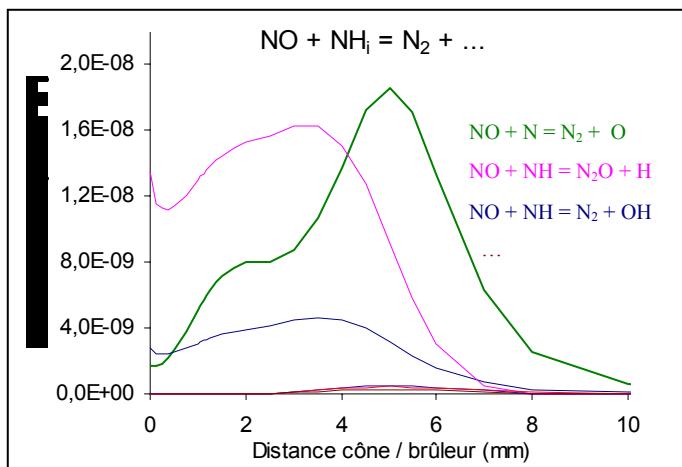


Figure III.57. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N_2 : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$ - Mécanisme GRI3.0.

La vitesse maximale est obtenue avec la réaction $\text{NO} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{O}$ à 5 mm du brûleur ; elle a doublé entre la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ et la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$ à cause d'une quantité double de NO et non comme précédemment à cause de l'augmentation de la quantité d'azote atomique (pas de différence significative entre les deux flammes). Il faut aussi souligner qu'au brûleur la vitesse de formation de N_2 n'est pas nulle, ce qui explique en partie la consommation de NH_3 au brûleur et d'autres fragments NH_i ainsi que leur transformation en azote moléculaire. Une autre particularité des réactions $\text{NO} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{O}$ et $\text{NO} + \text{NH} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$ est que leurs profils font apparaître deux maxima. Cette forme du profil d'évolution de vitesse est à mettre en lien avec le profil de fraction molaire de NO.

Nous présentons sur la **Figure III.58**, la somme des vitesses des réactions de consommation de NO qui conduisent à la formation de HCN et ceci pour les deux mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0. Une différence d'un facteur trois environ est observée, le processus de recombustion étant nettement plus marqué avec le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN. De plus, la concentration maximale de l'acide cyanhydrique HCN prédicta par GDF-Kin[®]3.0_NCN est nettement plus élevée que celle obtenue avec GRI3.0 dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ (**Figure III.20**). Cette observation est donc cohérente avec les résultats obtenus précédemment.

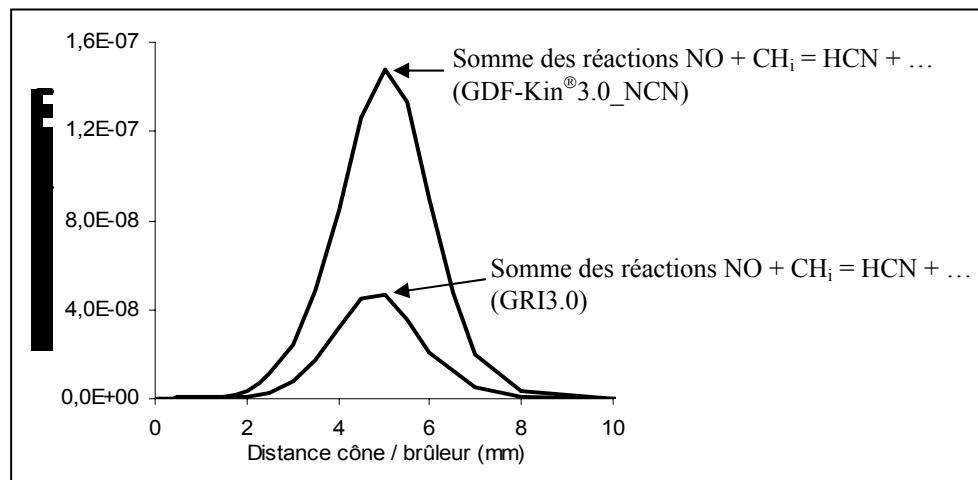


Figure III.58. Somme des vitesses des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ - Mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN, GRI3.0.

De plus, nous présentons la somme des vitesses des réactions mises en jeu dans le processus de SNCR dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ et ceci pour les deux mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0 (**Figure III.59**).

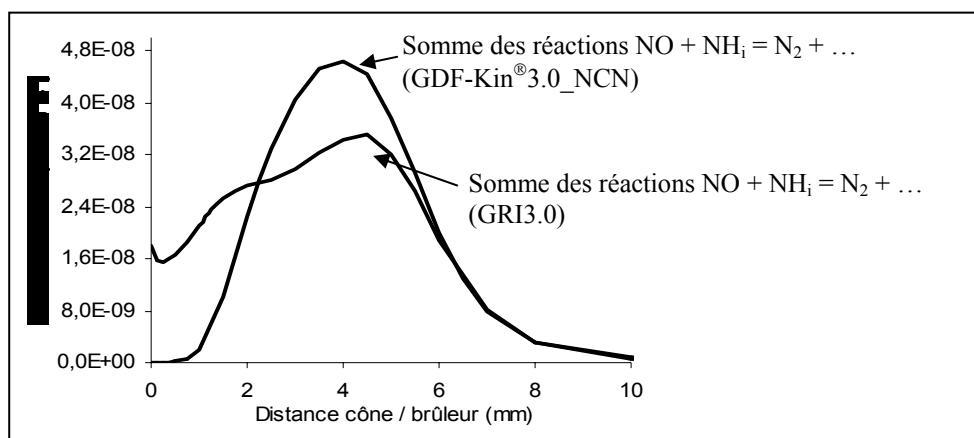


Figure III.59. Somme des vitesses des réactions de SNCR menant à la formation de N_2 : Flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ - Mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN, GRI3.0.

Nous avons observé une différence de l'ordre de 30% pour cette réduction effective de NO en N_2 suivant les mécanismes (**Figure III.59**). Le maximum de la somme des vitesses de consommation de NO menant à N_2 prédit par GDF-Kin[®]3.0_NCN est plus élevé que celui obtenu avec le GRI3.0. De plus, au brûleur, la somme des ces vitesses n'est pas nulle dans le cas du mécanisme GRI3.0, ce qui explique une consommation rapide de NH_3 dans cette zone de la flamme.

Prédictions de HCN dans le cas des flammes ensemencées

En ce qui concerne l'acide cyanhydrique HCN, l'expérience met clairement en évidence une augmentation de HCN entre la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ et les flammes $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ et $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$. Par contre, aucune différence significative n'est observée expérimentalement entre les flammes $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ et $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$. Hormis GRI3.0, les mécanismes montrent une importante augmentation de HCN entre les flammes $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ et $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$.

Les **Tableaux III.14 à III.17** présentent les voies principales de formation de HCN obtenues avec les quatre mécanismes testés. La première correspond au processus de recombustion de NO, la seconde est l'oxydation de NH_3 et la dernière est liée au mécanisme du NO-précoce.

Dans le cas du mécanisme Konnov, une légère diminution de HCN est mise en évidence entre les flammes $CH_4/O_2/N_2/NO$ et $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ (**Tableau III.14**). Dans ces flammes, l'acide cyanhydrique est produit majoritairement par la voie de recombustion de NO, avec les espèces CH_i (SCH_2 , CH_2) et HCCO. La voie de formation de HCN via N qui réagit avec CH_3 est minoritaire.

Formation HCN	$CH_4/O_2/N_2$	$CH_4/O_2/N_2/NO$	$CH_4/O_2/N_2/NH_3$	$CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$
Expérience	-----	29 ppm	63 ppm	66 ppm
X_{HCN} (Konnov)	0,9 ppm	122	106	209
Recombustion de NO	0,2 ppm (27%)	115 ppm (94%)	76 ppm (72%)	167 ppm (80%)
Oxydation NH_3	---	---	21 ppm (20%)	25 ppm (12%)
NO-précoce	0,6 ppm (63%)	1 ppm (1%)	1 ppm (1%)	2 ppm (1%)

Tableau III.14. Fractions molaires de HCN expérience et modèle (mécanisme Konnov) et les contributions (%) des différents sous mécanismes (recombustion de NO, oxydation de NH_3 et NO-précoce).

Dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$, on retrouve une quantité de HCN deux fois plus importante que dans les deux autres flammes ensemencées. La voie de formation privilégiée

reste la recombustion de NO, ce qui est observé avec le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN (Tableau III.15).

Formation HCN	$CH_4/O_2/N_2$	$CH_4/O_2/N_2/NO$	$CH_4/O_2/N_2/NH_3$	$CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$
Expérience	-----	29 ppm	63 ppm	66 ppm
X_{HCN} (GDF-Kin [®] 3.0_NCN)	1,1 ppm	93 ppm	82 ppm	153 ppm
Recombustion de NO	0,4 ppm (38%)	92 ppm (99%)	60 ppm (73%)	132 ppm (86%)
Oxydation NH_3	---	---	21 ppm (25%)	20 ppm (13%)
NO-précoce	0,7 ppm (61%)	1 ppm (1%)	1 ppm (1%)	1 ppm (1%)

Tableau III.15. Fractions molaires de HCN expérience et modèle (mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN) et les contributions (%) des différents sous mécanismes (recombustion de NO, oxydation de NH_3 et NO-précoce).

Cependant avec le mécanisme Glarborg (Tableau III.16), HCN est produit majoritairement via la voie de recombustion de NO uniquement dans les flammes ensemencées en NO, $CH_4/O_2/N_2/NO$ et $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$. Par contre dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$, la formation de HCN est majoritaire via l'oxydation de NH_3 .

Formation HCN	$CH_4/O_2/N_2$	$CH_4/O_2/N_2/NO$	$CH_4/O_2/N_2/NH_3$	$CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$
Expérience	-----	29 ppm	63 ppm	66 ppm
X_{HCN} (Glarborg)	0,3 ppm	50 ppm	83 ppm	114 ppm
Recombustion de NO	0,05 ppm (17%)	47 ppm (94%)	31 ppm (37%)	64 ppm (56%)
Oxydation NH_3	---	---	47 ppm (57%)	43 ppm (38%)
NO-précoce	0,2 ppm (69%)	1 ppm (2%)	1 ppm (1%)	1 ppm (1%)

Tableau III.16. Fractions molaires de HCN expérience et modèle (mécanisme Glarborg) et les contributions (%) des différents sous mécanismes (recombustion de NO, oxydation de NH_3 et NO-précoce).

Avec le mécanisme GRI3.0 (Tableau III.17), les quantités de HCN sont peu différentes entre les flammes $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ et $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$. Ceci laisse à penser que c'est la présence de NH_3 qui « régule » la formation de HCN (70% de formation de HCN via l'oxydation de NH_3 pour la flamme $CH_4/O_2/N_2/NH_3$ et 56% pour la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$). Dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$, la formation de HCN est due à la voie de recombustion de NO, qui est répartie entre la formation directe (66%) via NO (avec CH et CH_2) et la formation de HCN via l'atome d'azote mais qui a été formé via la recombustion de NO. L'atome d'azote ainsi formé réagit avec CH_3 et CH_2 (29%), ce qui représente environ 95% de la voie de recombustion de NO, le reste étant produit par la réaction $N_2 + CH = HCN + N$.

Formation HCN	$CH_4/O_2/N_2$	$CH_4/O_2/N_2/NO$	$CH_4/O_2/N_2/NH_3$	$CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$
Expérience	-----	29 ppm	63 ppm	66 ppm
X_{HCN} (GRI3.0)	0,9 ppm	37 ppm	81 ppm	96 ppm
Recombustion de NO	0,2 ppm (21%)	35 ppm (95%)	21 ppm (26%)	41 ppm (43%)
Oxydation NH_3	---	---	57 ppm (70%)	54 ppm (56%)
NO-précoce	0,66 ppm (73%)	1 ppm (3%)	2 ppm (2%)	1 ppm (1%)

Tableau III.17. Fractions molaires de HCN expérience et modèle (mécanisme GRI3.0) et les contributions (%) des différents sous mécanismes (recombustion de NO, oxydation de NH_3 et NO-précoce).

IV. 5. Conclusion de l'analyse cinétique de la formation et de la consommation de NO

L'analyse des voies réactionnelles principales des mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0 a permis d'établir les schémas cinétiques de consommation de NH_3 ainsi que de formation et de consommation de NO dans les quatre flammes du type $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$ étudiées. On constate que dans la flamme de méthane non ensemencée, la majorité du monoxyde d'azote produit provient du mécanisme du NO-précoce. Dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$, on retrouve les réactions de recombustion de NO dans le front de flamme. Même si ces réactions ne présentent pas des vitesses très élevées, elles contribuent, selon les mécanismes testés, à une consommation de NO pouvant atteindre 10%, phénomène mis en évidence expérimentalement. En ce qui concerne les deux flammes contenant de l'ammoniac, nous retrouvons sur les schémas réactionnels les voies d'oxydation complète de NH_3 qui conduisent à la formation de NO. D'autre part, dans ces flammes, la contribution des réactions impliquées dans la SNCR au processus de consommation de NO a pu être mise en évidence.

Pour un mécanisme donné, les réactions « importantes » présentées sont globalement les mêmes quelque soit la flamme. L'importance des réactions de recombustion et de la SNCR augmente d'une flamme à l'autre de la façon suivante $CH_4/O_2/N_2 < CH_4/O_2/N_2/NO < CH_4/O_2/N_2/NH_3 < CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$. On constate donc que la Réduction Sélective Non Catalytique joue un rôle plus important dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO/NH_3$.

V. CONCLUSION

L'objectif de ce travail a d'abord été d'acquérir des données expérimentales sur la structure des flammes de méthane ensemencées avec le monoxyde d'azote et/ou l'ammoniac. Dans ce but nous avons établi les profils de fraction molaire des espèces moléculaires, radicalaires et atomiques en couplant les techniques d'analyse par cône / Faisceau Moléculaire / Spectrométrie de Masse (FM/SM) et la spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). La sensibilité de l'IRTF nous a notamment permis de mesurer le profil de fraction molaire de NO dans la flamme de méthane de référence non ensemencée en NO.

Les profils de température mesurés par thermocouple en présence du cône de prélèvement ont également été présentés. Nous constatons que l'ajout de monoxyde d'azote et/ou d'ammoniac n'a pas d'effet sur la température de la flamme de référence méthane / air.

Les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces analysées ont été comparés avec ceux obtenus par modélisation. Le profil de température mesuré a été introduit comme donnée d'entrée pour la modélisation. Les mécanismes chimiques détaillés, utilisés avec leurs propres bases de données thermocinétiques et de transport GDF-Kin[®]3.0_NCN (**El Bakali et al., 2006**), GRI3.0 (**Smith et al., 1999**), Glarborg (**Glarborg et al., 1998**) et Konnov (**Konnov et al., 2005b**), ont été testés dans nos conditions expérimentales. Le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN, développé récemment au laboratoire, nous a servi de mécanisme de référence. L'accord modélisation / expérience est globalement satisfaisant pour les espèces clés telle que CH_2 , CH_3 , NH_3 , HCN et NO et cela pour chacun des mécanismes.

Pour les quatre flammes étudiées, une analyse détaillée des vitesses des réactions impliquées dans l'évolution des principales espèces azotées, nous a permis d'établir les chemins réactionnels responsables de la formation et de la réduction de NO impliqués dans les mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0. Il ressort de l'étude que les mécanismes prenant en compte la chimie de l'azote, disponibles dans la littérature, présentent beaucoup de différences quant aux principales réactions de recombustion de NO.

Pour chaque flamme ensemencée, nous avons analysé les contributions des réactions les plus importantes responsables de la réduction globale de NO, c'est-à-dire les réactions de recombustion de NO qui font intervenir les espèces de type CH_i (voies réactionnelles majoritaires) et les réactions de la SNCR qui font intervenir les espèces de type NH_i et qui conduisent à la formation de N_2 .

Dans nos conditions expérimentales, il s'avère que c'est le mécanisme GRI3.0 qui permet de reproduire avec la meilleure précision l'ensemble des observations expérimentales pour des espèces clés de la recombustion de NO, comme HCN par exemple.

Le mécanisme récemment développé au sein du laboratoire, le GDF-Kin[®]3.0_NCN est un mécanisme cinétique détaillé prédictif de la formation du NO dans les flammes basse pression, de méthane et de mélanges représentatifs du gaz naturel. Il a été validé en particulier sur les espèces qui sont impliquées dans les processus de recombustion, comme CH_3 , CH_2 et CH. Cependant, il n'a pas été validé en utilisant les mesures expérimentales d'espèces telles que HCN par exemple.

Il est certain que les résultats de la modélisation cinétique dépendent non seulement du mécanisme chimique utilisé mais aussi des données thermodynamiques qui interviennent notamment dans le calcul des constantes de vitesse inverses, souvent mal estimées. L'idéal serait d'utiliser une base de données thermodynamiques et de transport commune pour pouvoir comparer plus spécifiquement le schéma réactionnel et les paramètres cinétiques de différents mécanismes choisis.

CHAPITRE IV

***MISE EN ŒUVRE D'UN REACTEUR SEMI -PILOTE
POUR L'ETUDE DES PROCEDES
DE REDUCTION DES NO_x***

Ce chapitre décrit, d'une part la mise en œuvre d'un réacteur semi - pilote de recombustion, et d'autre part, les premiers tests de recombustion des NOx réalisés sur ce nouveau réacteur proche de la réalité industrielle. Suite à une étude de faisabilité que nous avons réalisée en 2004, il s'est avéré que le dispositif expérimental développé par **Schelb (2000)**, **Schöbel (2000)** et **Schöbel et al. (2001)** au DLR de Stuttgart correspondait bien à nos attentes. Son utilisation a déjà été validée par le DLR dans le cas d'études sur la recombustion des NOx et la dégradation thermique du benzène. Notre laboratoire a donc fait l'acquisition de ce dispositif pour réaliser une étude paramétrique, la plus proche possible des procédés industriels, de réduction des oxydes d'azote tels que la Recombustion, puis à plus long terme la SNCR et la Recombustion Avancée.

Le réacteur est constitué de deux zones distinctes. La première consiste en un brûleur à flamme plate de type Mc Kenna permettant de stabiliser une flamme support afin de générer des fumées. La seconde est une zone régulée en température, placée au-dessus du brûleur, type réacteur piston. Dans cette zone, il est possible d'étudier les processus de recombustion des NOx en injectant le combustible de recombustion ou l'agent de SNCR, et en utilisant une sonde de prélèvement pour l'analyse des gaz par couplage d'une cellule gaz à un spectromètre IRTF ou à l'aide d'analyseurs infrarouge commerciaux de CO, CO₂ et O₂.

Toutes les spécificités du réacteur semi-pilote doivent permettre de réaliser une étude expérimentale des processus cinétiques impliqués au cours de la mise en œuvre de techniques de réduction des NOx telles que la Recombustion, la SNCR et la Recombustion Avancée.

Le réacteur semi – pilote installé au laboratoire, a été testé en mode recombustion. Les profils de réduction de NO obtenus ont été comparés à ceux calculés à l'aide des mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN (**El Bakali et al., 2006**), GRI3.0 (**Smith et al., 1999**), Glarborg (**Glarborg et al., 1998**) et Konnov (**Konnov et al., 2005b**).

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre constituent une série d'expériences préliminaires permettant de tester et de valider le processus expérimental. Ainsi, certaines précautions doivent être prises quant à l'interprétation de ces résultats préliminaires. En effet, les mesures ont été réalisées qu'une seule fois et il sera donc nécessaire de les renouveler afin de les valider.

I. CARACTERISTIQUES DU REACTEUR SEMI - PILOTE MIS EN ŒUVRE POUR L'ETUDE PARAMETRIQUE DES PROCEDES DE DENITRIFICATION

I. 1. Description du dispositif

L'objectif initial était de disposer d'un outil expérimental « de laboratoire », le plus proche possible de la réalité industrielle, et permettant l'étude de la recombustion avancée des oxydes d'azote.

Le réacteur semi - pilote de laboratoire développé comprend deux parties :

- ① Un brûleur permettant de générer des gaz brûlés représentatifs des fumées émises par les installations industrielles ;
- ② Un dispositif consistant à reproduire une zone assimilable à un réacteur piston, situé en aval du brûleur par rapport à l'écoulement gazeux, permettant l'injection de gaz (méthane, gaz naturel, ammoniac,...), et au sein duquel des essais de réduction des NOx par recombustion peuvent être réalisés.

Ce dispositif expérimental est présenté sur la **Figure IV.1**. Il comprend :

- un brûleur à flamme plate (1),
- un réacteur pour le traitement des fumées (2) disposant :
 - d'un injecteur (3),
 - de treize accès pour le prélèvement des gaz ou le contrôle de la température (4),
 - de cinq corps chauffants indépendants (5),
 - de quarante sondes de température (6),
 - de thermocouples pour la mesure de la température des gaz (7),
 - d'une sonde permettant le prélèvement puis l'analyse des gaz (8).

La **Figure IV.2** présente les trois baies de ce dispositif : une baie d'alimentation des gaz du brûleur, la partie brûleur – réacteur et la baie d'analyse équipée d'analyseurs infrarouge de CO, CO₂ et O₂. Une ligne de transfert permet d'analyser les gaz prélevés soit au moyen de ses analyseurs, soit par spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF).

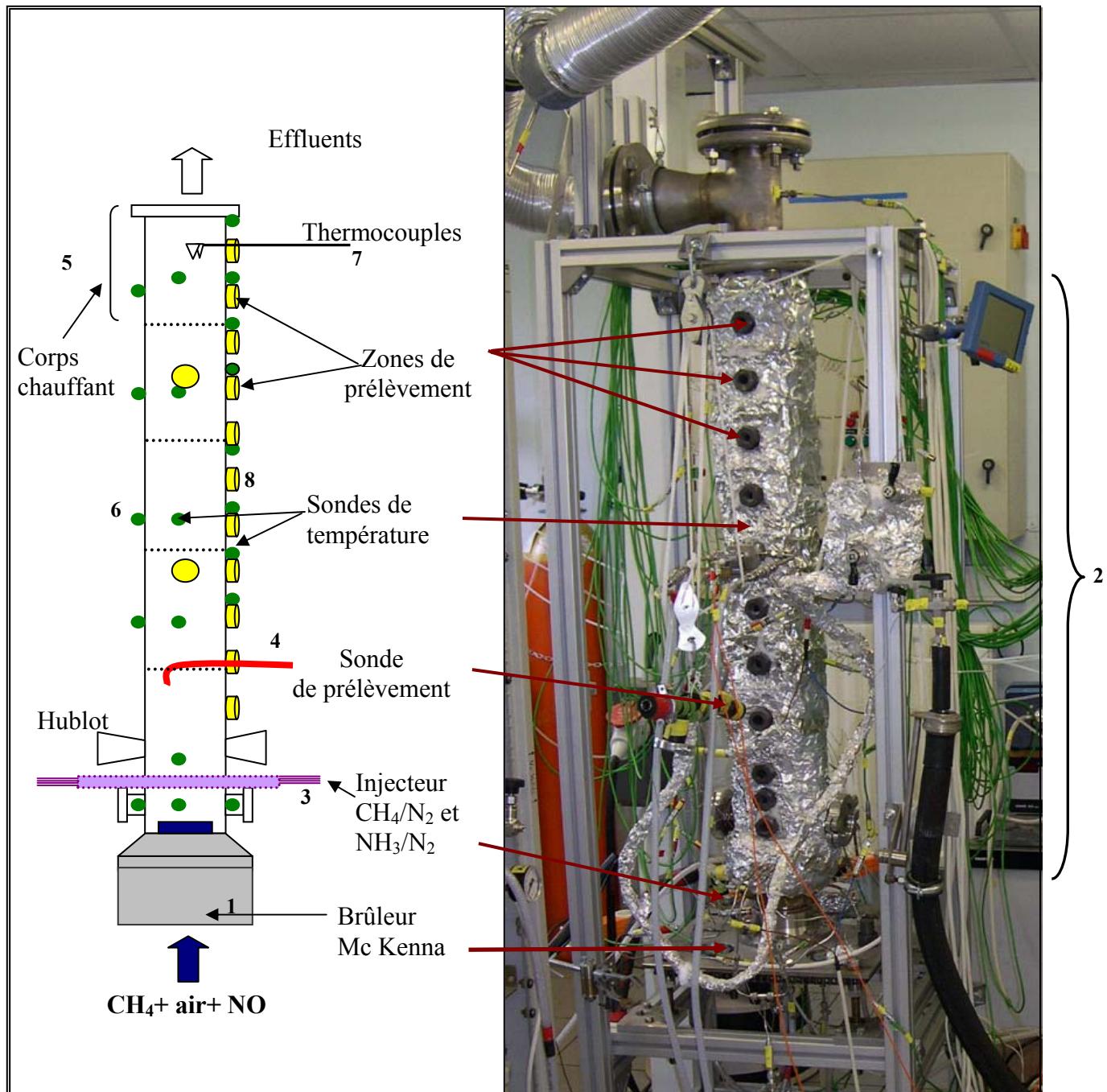


Figure IV.1. Schéma et photographie du réacteur semi – pilote permettant l'étude des procédés de dénitrification.

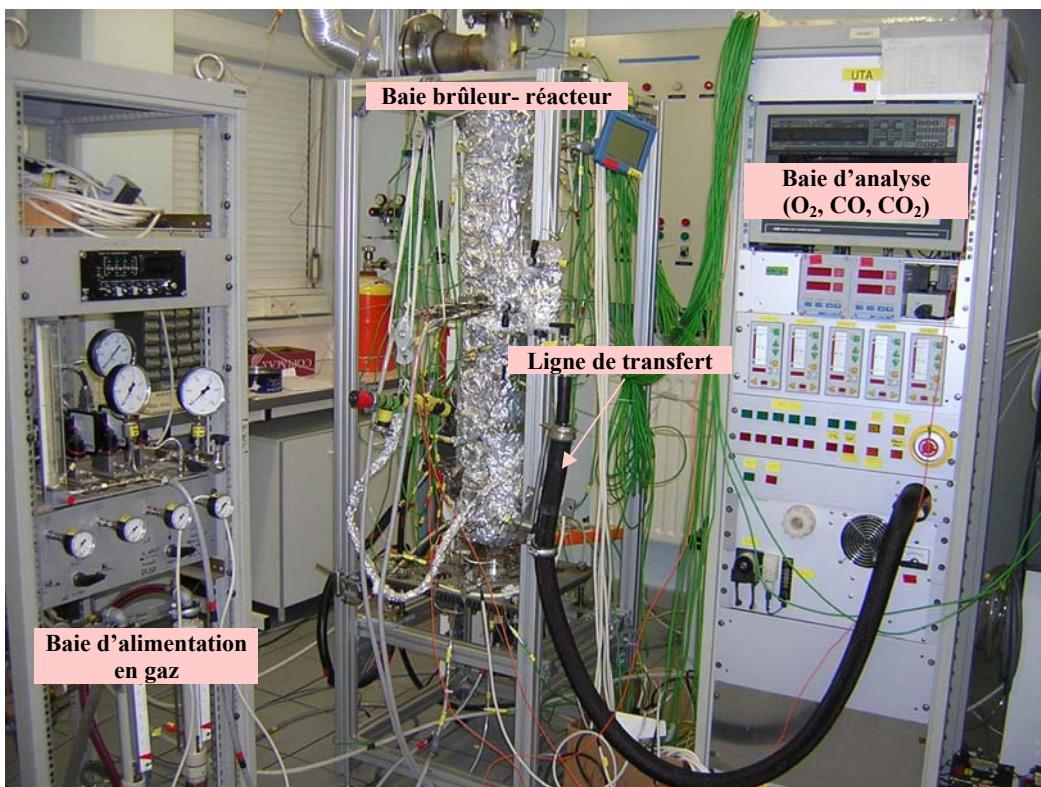


Figure IV.2. Photographie du dispositif expérimental complet.

I. 2. L'alimentation en gaz

Le prémélange combustible (CH_4) / comburant (O_2) / diluant (N_2) alimentant le brûleur, est obtenu en réglant les débits de méthane et d'air comprimé à l'aide de régulateurs de débit massique (MKS 1259CC) situés sur la baie d'alimentation de gaz. Ces régulateurs de débit ont été étalonnés au moyen d'un compteur à gaz de référence (Schlumberger) et par la méthode de détente décrite au chapitre II. Sur la même baie, sont également disposés un débitmètre de monoxyde d'azote pour l'ensemencement éventuel de la flamme, et les débitmètres permettant d'injecter N_2 , NH_3 et CH_4 lors des procédés de dénitrification.

I. 3. Le brûleur à flamme plate

Le mélange gazeux est ensuite dirigé vers un brûleur atmosphérique de type Mc Kenna (Figure IV.3). Le brûleur est formé d'un tube cylindrique en inox, surmonté d'un poreux de 6 cm de diamètre. Le brûleur est thermostaté à 75°C par un circuit d'eau permettant de stabiliser la flamme.

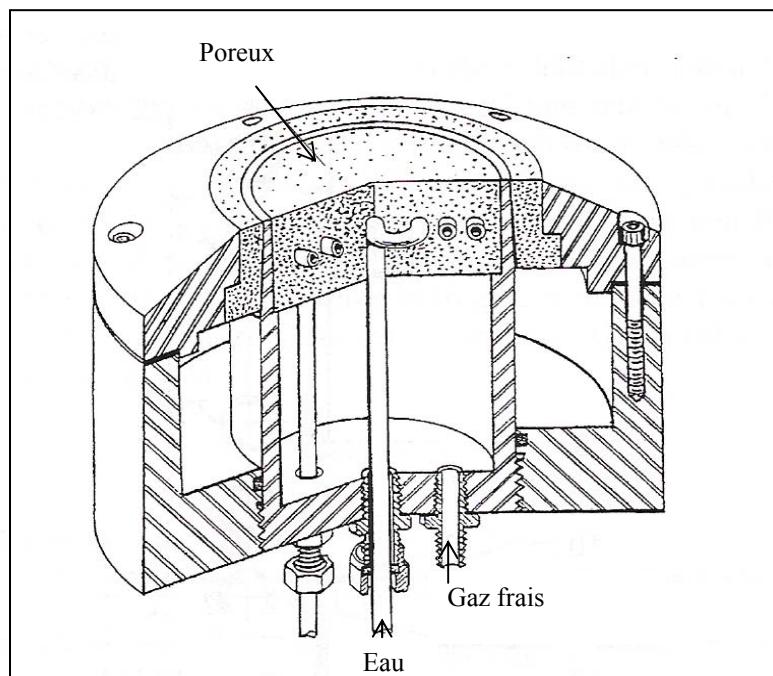


Figure IV.3. Représentation schématique du brûleur Mc Kenna.

Un détecteur (UV - visible) permettant de détecter la présence de la flamme est relié à la baie d'analyse et permet, en cas de problème, de couper automatiquement l'alimentation en combustible grâce à une électrovanne. L'allumage de flamme se fait au niveau du brûleur en introduisant une spirale chauffée par effet Joule.

Le brûleur à flamme plate constitue pour notre étude le foyer primaire. Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- une flamme mono – dimensionnelle laminaire est stabilisée à pression atmosphérique ;
- la richesse en combustible est inférieure à 1 ;
- la température des gaz brûlés est comprise entre 1200 K et 1700 K.

La quantité de NO directement produit par la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ étant insuffisante, nous avons volontairement ensemencé le prémélange d'alimentation du brûleur en NO afin de disposer de fumées caractérisées par une fraction molaire en NO de l'ordre de 1500 ppm.

I. 4. L'injecteur

L'injecteur est situé à la base de la zone réacteur et à 10 cm au dessus du brûleur. Ce type d'injecteur, développé par le DLR de Stuttgart, assure l'homogénéité du mélange et une faible perturbation de l'écoulement des gaz.

La **Figure IV.4** présente les différentes géométries des systèmes d'injection qui ont été testées au préalable par **Schelb (2000)**. L'homogénéité de l'injection est contrôlée en introduisant de l'acétone et en observant sa répartition par Fluorescence Induite par Laser quelques centimètres plus haut et dans le plan d'injection.

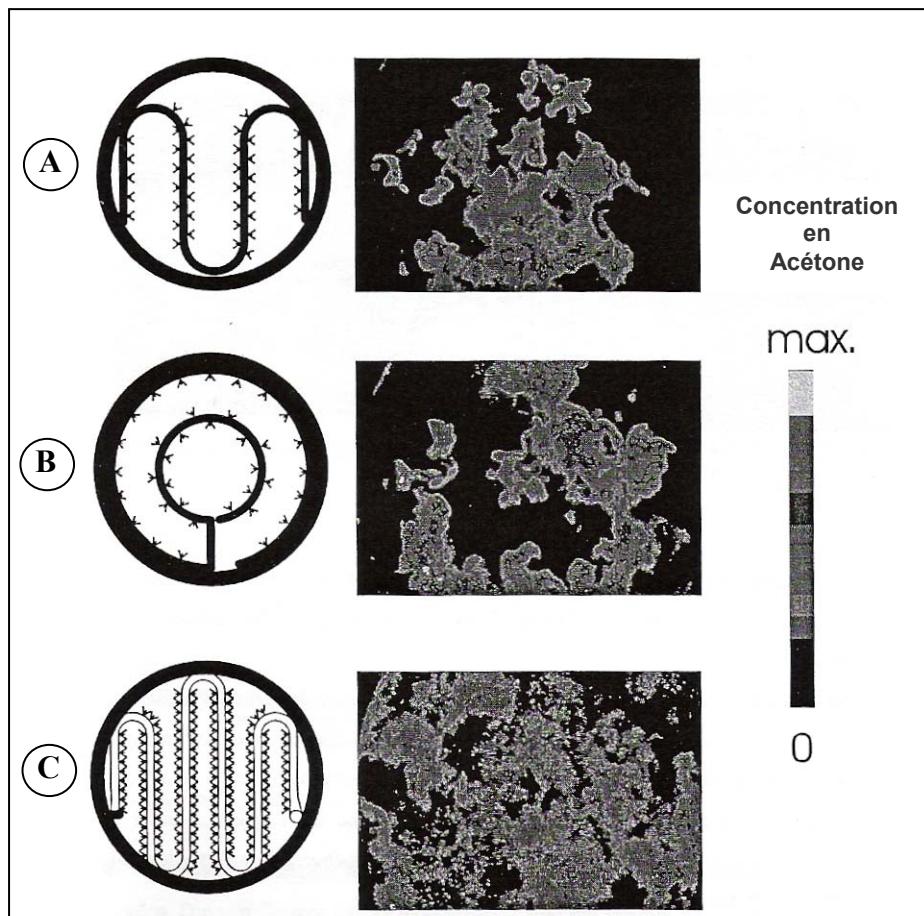


Figure IV.4. Différentes géométries d'injection testées (Schelb, 2000).

Parmi les trois modèles testés, la géométrie (C) permet d'obtenir une distribution en acétone la plus homogène. C'est cette géométrie qui a été retenue pour le développement de l'injecteur. Au dessus du foyer primaire, le dispositif développé permet l'injection d'un composé gazeux au moyen d'un système de buses (Figure IV.5) répondant aux exigences suivantes :

- la géométrie du système d'injection est telle que l'écoulement est faiblement perturbé ;
- le mélange généré est homogène ;
- le processus de mélange est rapide et il est terminé avant la mise en œuvre du processus chimique de réduction dans le réacteur ;
- aucun effet catalytique significatif à l'interface injecteur / gaz n'a été mis en évidence ;
- la tenue de l'injecteur vis-à-vis des contraintes thermiques et chimiques est bonne.

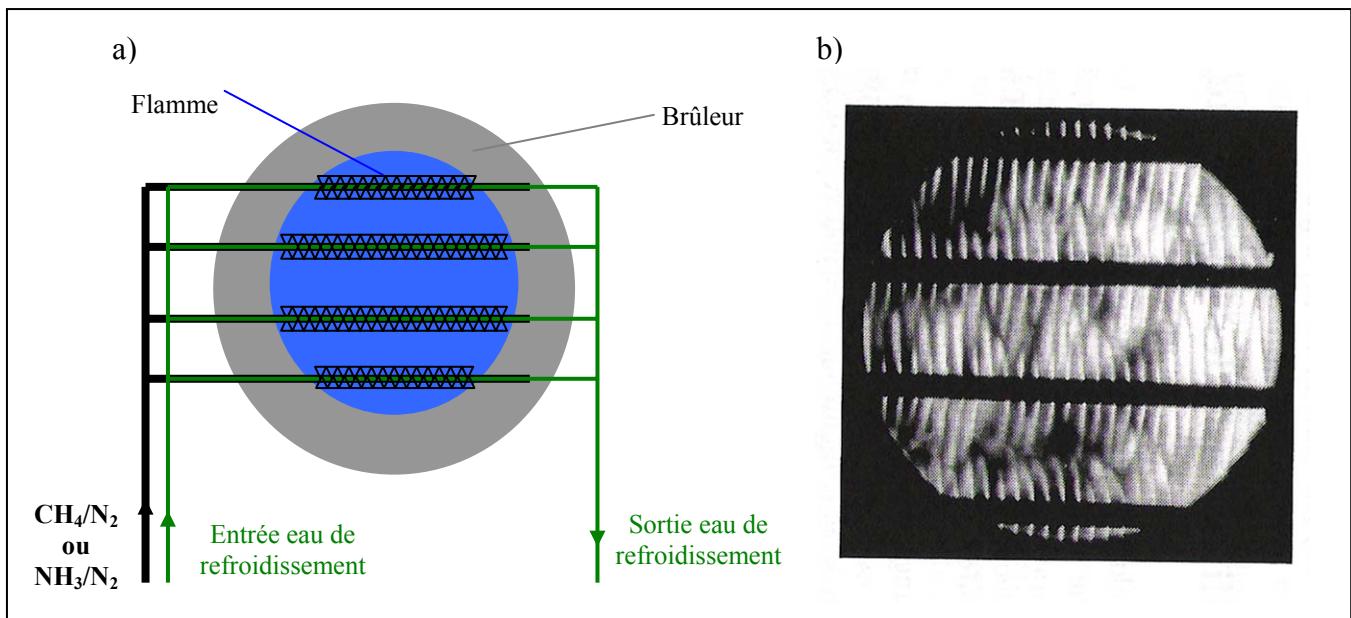


Figure IV.5. a) Représentation schématique du système d'injection développé par Schöbel et al. (2001)
b) Test d'homogénéité par visualisation de l'injection de propane.

Le système d'injection est constitué de quatre tubes parallèles de diamètre 3,2 mm refroidis par quatre tubes secondaires de même diamètre et soudés aux premiers, dans lesquels circule de l'eau régulée en température (**Figure IV.5 a**). Chacun des 4 tubes de l'injecteur comprend plusieurs orifices d'injection de diamètre 170 µm et espacés de 2 mm (**Schöbel et al., 2001**).

La visualisation des jets de propane présentée sur la **Figure IV.5 b** permet de contrôler l'homogénéité de l'injection. Ce test a été effectué, par le DLR, avec un débit de 1,5 L/min de propane et la prise de vue a été effectuée 2 cm au dessus de l'injecteur.

Le contrôle ponctuel de l'homogénéité peut se faire à tout moment en mesurant la concentration radiale d'une espèce chimique stable (CO et CO₂ par exemple) dans un plan perpendiculaire à l'axe du réacteur. La sonde de prélèvement possède en effet une mobilité radiale ajustable dans ce plan (paragraphe I.6). La **Figure IV.6** représente les profils de fraction molaire de CO obtenus par le DLR, dans les fumées (T = 853 K) d'une flamme CH₄/air en injectant un mélange C₂H₆/N₂ au niveau de l'injecteur. La mesure de CO a été effectuée radialement pour différents temps de séjour (0,65 s ; 1,04 s et 1,99 s) c'est-à-dire en introduisant la sonde de prélèvement au niveau de trois accès distincts du réacteur. Comme on peut le constater, la répartition radiale du monoxyde de carbone dans cette configuration est homogène.

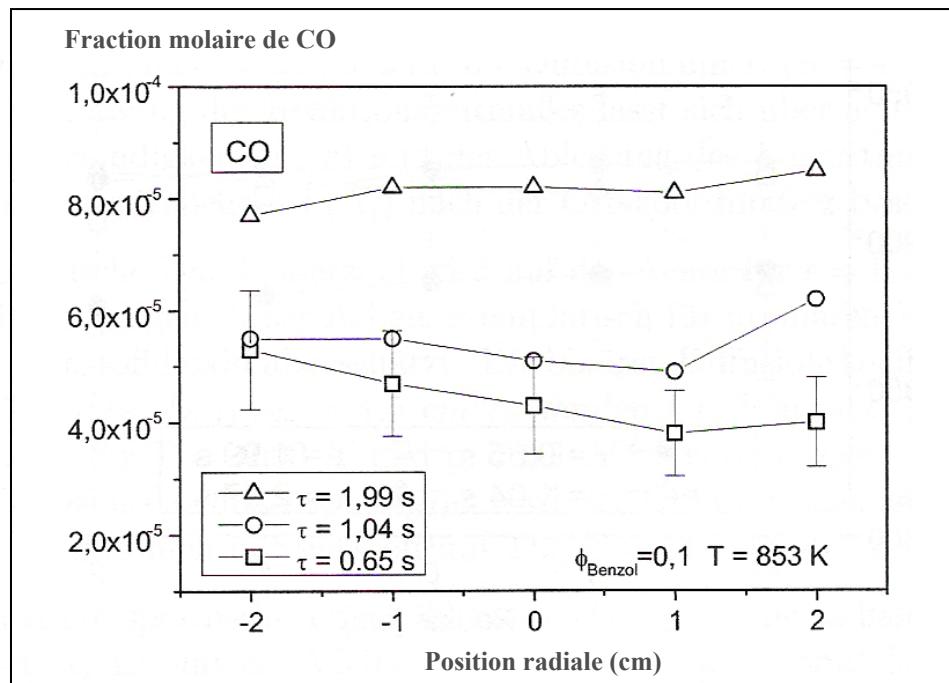


Figure IV.6. Profil de fraction molaire de CO dans la flamme CH₄/air (+C₂H₆/N₂) en fonction des différentes positions radiales de la sonde de prélèvement (Schöbel, 2000).

I. 5. Le réacteur

Le réacteur (Figure IV.7), placé au dessus du brûleur, est constitué d'un tube en inox de longueur un mètre et de diamètre interne 8,2 cm. Cinq corps chauffants indépendants entourent le tube et permettent de réguler la température des fumées. Pour une question de tenue thermique des matériaux, la température maximale du réacteur à ne pas dépasser est fixée à 1200 K. Le dispositif est équipé d'un système permettant de contrôler les phénomènes de dilatation dus aux températures élevées lors d'un cycle de chauffe. Un système de contre poids de 15 kg permet au réacteur de conserver son axe initial.

Le réacteur étant réglé en température, 40 sondes thermocouples de type K sont disposées à sa surface pour contrôler ce paramètre important. Ces températures sont visualisées et contrôlées en temps réel au moyen d'un ordinateur.

Le réacteur est également équipé de treize orifices filetés destinés à l'introduction de la sonde de prélèvement pour l'analyse d'échantillons gazeux, ainsi que d'un double thermocouple permettant la mesure de la température des gaz.

La paroi externe du réacteur est recouverte de laine de verre et d'un film d'aluminium afin de minimiser les pertes de chaleur.

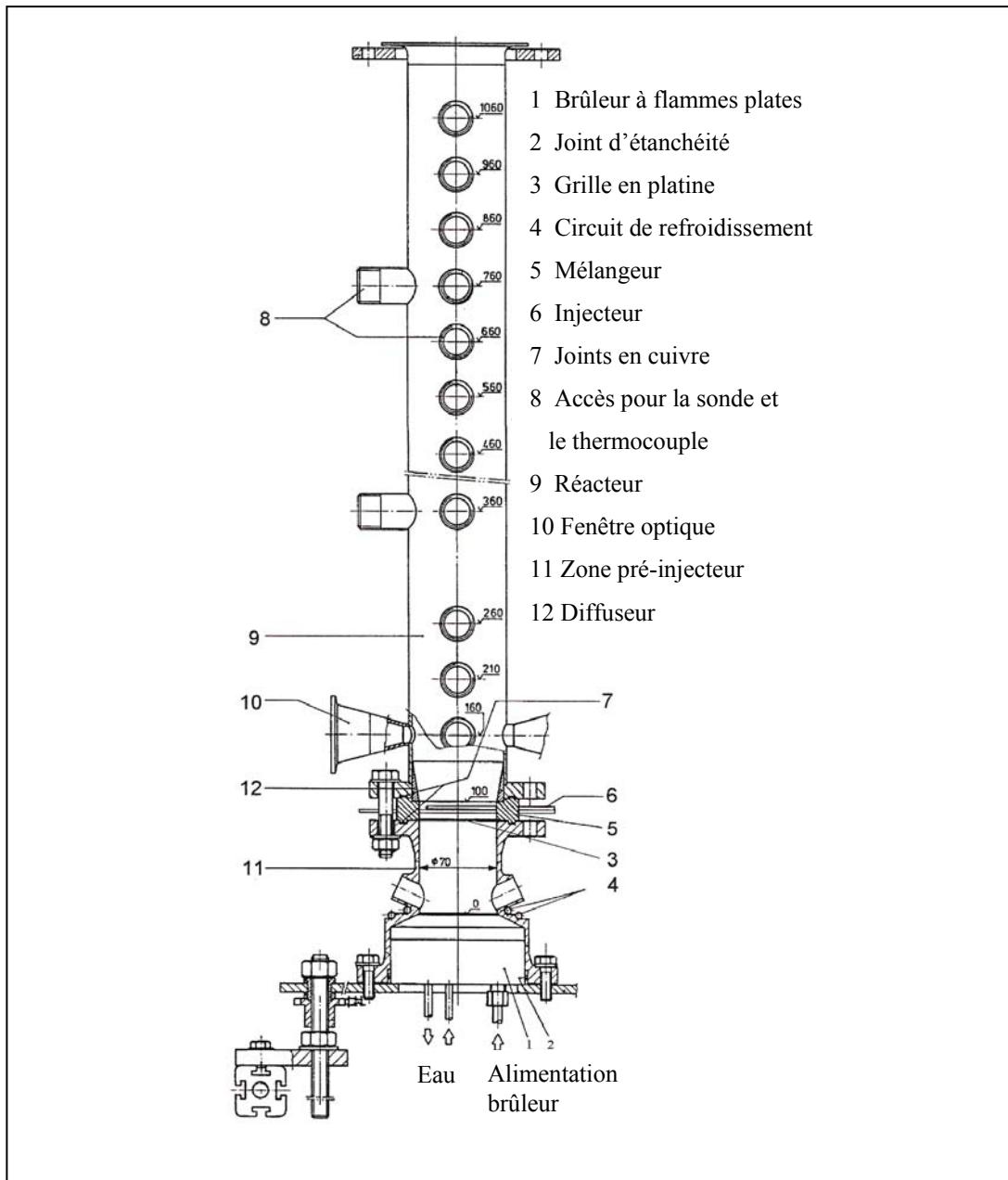


Figure IV.7. Représentation schématique de l'ensemble du dispositif (brûleur + réacteur).

I. 6. La sonde de prélèvement pour l'analyse des gaz

La sonde de prélèvement (**Figures IV.8 et IV.9**) est introduite horizontalement dans le réacteur au moyen de l'un des treize accès disponibles. L'orifice de prélèvement d'un diamètre de 2 mm est orienté vers le bas à contre sens de l'écoulement des gaz. La sonde est constituée de plusieurs parties métalliques soudées entre elles. Pour une meilleure tenue thermique, elle est refroidie par un circuit d'eau thermostatée à la température de 75°C. Les gaz prélevés par la sonde peuvent être ensuite analysés soit par spectroscopie IRTF, soit au moyen d'analyseurs infrarouge commerciaux de CO, CO₂ et O₂ (analyseurs ROSEMOUND OXYNOS 100 pour O₂ et BYNOS 100 pour CO₂ et CO).

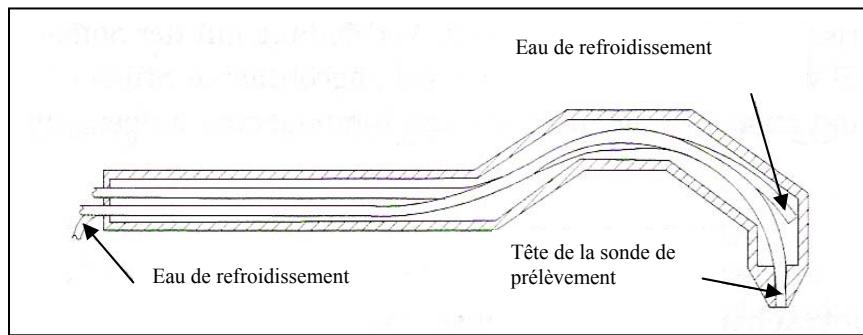


Figure IV.8. Schéma de la sonde de prélèvement.

La sonde de prélèvement est solidaire d'un système de connexion fileté pouvant facilement s'adapter aux différents accès du réacteur (Figure IV.9). Elle possède une mobilité radiale ajustable dans un plan perpendiculaire à l'axe du réacteur.



Figure IV.9. La sonde et son système de connexion.

La ligne de transfert qui permet le transport de l'échantillon gazeux vers les systèmes d'analyse est chauffée à 100°C. La seconde extrémité de cette ligne de transfert peut se connecter soit aux analyseurs Rosemount, soit à la cellule gaz couplée à l'IRTF.

I. 7. La mesure de la température des gaz

Un système de mesure de température peut être placé au niveau de chacun des 13 accès pour assurer le contrôle de la température des fumées. Il est composé de deux thermocouples Pt / Pt-10% Rh de tailles différentes (Figure IV.10). Le petit thermocouple est constitué de fils de diamètre $d = 0,1$ mm, alors que le plus gros est constitué de fils de diamètres $D = 0,5$ mm. Les fourches de ces deux thermocouples sont orientées à contre courant des fumées. Une céramique protège chacun des deux thermocouples et assure la jonction sur le support d'introduction.

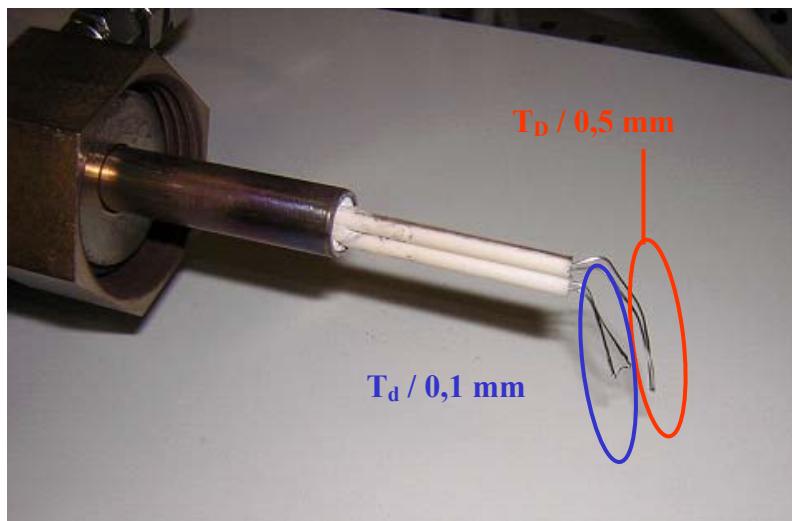


Figure IV.10. Photographie des deux thermocouples disposés sur leur support.

Les températures T_d et T_D mesurées par chacun des deux thermocouples permettent d'accéder à la température réelle des gaz (T) corrigée des pertes par radiation :

$$T = T_d + \frac{T_d - T_D}{\sqrt{\frac{D}{d}} \times \frac{T_D^4 - T_w^4}{T_d^4 - T_w^4} - 1} \quad (\text{relation 45})$$

Avec :

T : Température réelle des gaz ;

T_d : Température mesurée avec le thermocouple de petit diamètre ($d = 0,1$ mm) ;

T_D : Température mesurée avec le thermocouple de grand diamètre ($D = 0,5$ mm) ;

T_w : Température de la paroi du réacteur.

Le terme $\sqrt{\frac{D}{d}}$ correspond à un paramètre géométrique difficile à estimer car dépendant

du diamètre des deux soudures thermocouples. Les paramètres d et D sont respectivement les diamètres de soudure du petit et du gros thermocouple. Il est donc nécessaire de déterminer précisément la valeur de ce terme en utilisant une méthode de référence. Une phase d'étalonnage du système avec un autre mode de mesure de la température permet de déterminer leurs valeurs. Le terme $\sqrt{\frac{D}{d}}$ a été déterminé (au DLR) en comparant les mesures de

température de fumées obtenues au moyen de ces deux thermocouples avec celle mesurée par spectroscopie CARS (Coherent Anti – Stokes Raman Spectroscopy) dans dix sept flammes de référence (Figure IV.11).

Les caractéristiques des flammes de référence sont les suivantes :

- flammes 1 à 9 : flammes H₂/O₂/N₂ de richesse et de dilution différentes ;
- flammes 10 à 17 : flammes CH₄/O₂/N₂ de richesse et de dilution différentes.

Cette phase de calibrage a été réalisée au DLR de Stuttgart (**Schelb, 2000**). La comparaison

des différentes mesures a permis d'estimer la valeur de $\sqrt{\frac{D}{d}}$ à 2,7.

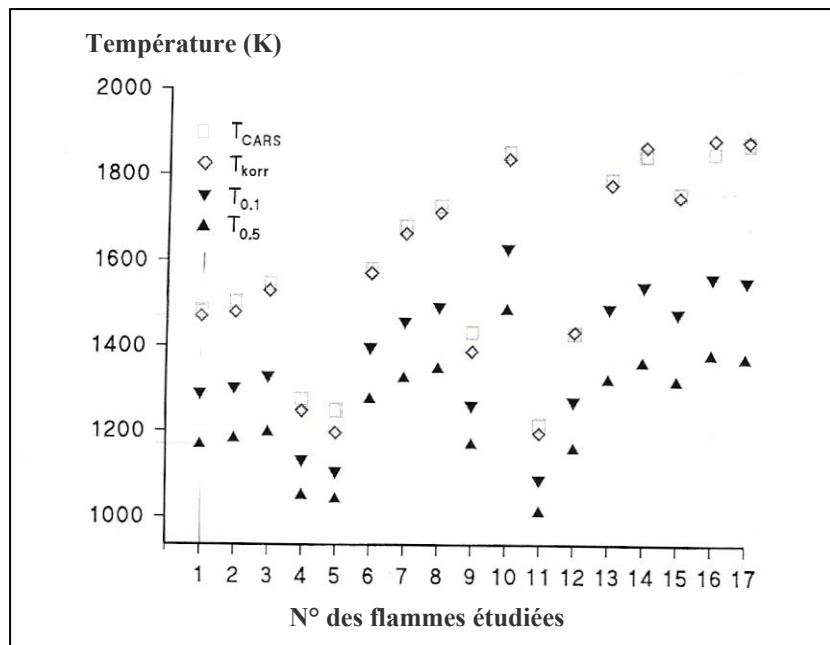


Figure IV.11. Comparaison des températures expérimentales mesurées par thermocouples avec celles obtenues par CARS (**Schelb, 2000**).

La **Figure IV.11** présente les mesures de températures de dix sept flammes de référence obtenues par CARS et par thermocouple. Les symboles correspondent à :

- T_{CARS} : température mesurée par CARS ;
- ▼ T_{0,1} : température mesurée par le thermocouple de petit diamètre ;
- ▲ T_{0,5} : température mesurée par le thermocouple de grand diamètre ;
- ◊ T_{korr} : température corrigée obtenue avec la relation (45) et en prenant $\sqrt{\frac{D}{d}} = 2,7$.

On peut noter que plus la température de la flamme est élevée, plus la différence entre les températures T_D et T_d est importante. Cette évolution logique est liée aux pertes par radiation qui peuvent être corrigées à l'aide de la relation (45).

La technique d'analyse CARS (Coherent Anti – Stokes Raman Spectroscopy) est une méthode de diagnostic optique pour, de façon non intrusive, mesurer la température et la concentration d'espèces chimiques dans une flamme.

II. PRINCIPAUX PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT

Le dispositif décrit précédemment permet d'étudier la recombustion des NOx en faisant varier différents paramètres de fonctionnement afin de contrôler leur influence sur le rendement de dénitrification. Ces différents paramètres sont brièvement présentés dans les paragraphes suivants.

II. 1. Concentration initiale en monoxyde d'azote

Il est possible de modifier la concentration initiale en NO dans la flamme support pour s'approcher le plus possible de la composition des fumées « industrielles ». Le dispositif permet d'ensemencer la flamme CH₄/air avec une quantité de monoxyde d'azote comprise entre 0 et 2000 ppm. Les différentes études menées sur les procédés de réduction des NOx ont montré que la quantité initiale de NO jouait un rôle important sur le rendement du procédé. D'une manière générale, plus la quantité en NO est importante, plus le rendement de dénitrification est élevé.

II. 2. Température des fumées

La température des fumées peut être modifiée en ajustant le débit du diluant (N₂) au niveau du brûleur. Elle peut être contrôlée à tout moment au moyen du système à double thermocouple présenté précédemment. La température des gaz est aussi régulée le long du réacteur par les cinq systèmes de chauffe indépendants. Le paramètre température des fumées est important car les procédés de dénitrification ne sont souvent efficaces que dans des fenêtres de température étroites. De plus, les cheminées industrielles qui permettent d'évacuer les fumées ne présentent que très rarement des zones de température stables en adéquation avec le procédé utilisé.

II. 3. Injection de l'agent de réduction

La quantité d'agent réducteur injecté (CH₄ et/ou NH₃) doit être ajustée, d'une part pour assurer un meilleur rendement de réduction des NOx, et d'autre part pour limiter les rejets excédentaires dans l'atmosphère. Dans nos conditions expérimentales, la quantité d'agent réducteur injecté varie entre 0 et 30 000 ppm. Comme pour l'alimentation du brûleur, il est possible de diluer l'agent réducteur dans de l'azote moléculaire.

II. 4. Temps de séjour

Le temps de séjour moyen correspond au temps mis par une molécule de gaz pour traverser le réacteur. Il est principalement fonction du débit d'alimentation du brûleur ainsi que de la température des fumées. Dans la configuration Recombustion, le dispositif permet de travailler avec des temps de séjour compris entre 0 et 7 s pour une distance (hauteur du réacteur) de 1 m (temps de séjour obtenu pour un débit total de 800 L/h avec une température des fumées de 1000 K).

II. 5. Richesse de la flamme

Un autre paramètre à prendre en compte est la richesse de la flamme. Pour le bon fonctionnement du procédé, la zone du foyer primaire doit présenter un faible excès d'air. Nous avons donc choisi de travailler avec une richesse de 0,8 ou de 0,9 afin de disposer d'une quantité résiduelle d'oxygène dans les fumées respectivement de 2,10% et 1,85%.

II. 6. Analyse de la composition des fumées

Grâce aux accès disponibles pour le prélèvement, disposés sur le réacteur, il est possible d'effectuer des prélèvements d'échantillons gazeux et donc de suivre l'évolution des concentrations des espèces clés telles que NO, NH₃, HCN, CH₄, CO, CO₂. Chacun des accès correspond à une hauteur par rapport au brûleur différente, et donc, dans des conditions stationnaires, à un temps de séjour moyen différent. Ainsi le suivi de l'évolution de la concentration des espèces correspond à un suivi en fonction du temps de séjour.

II. 7. Méthode d'analyse

Le dispositif est équipé d'une ligne de transfert permettant d'effectuer des analyses de gaz par spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). Cette technique permet, à partir des spectres obtenus et via une phase de calibrage, de déterminer la fraction molaire d'espèces telles que HCN, CH₄, NO, NH₃, CO et CO₂ (chapitre II - II.5).

La **Figure IV.12** présente le schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'analyse des gaz par IRTF. Le dispositif utilisé est similaire à celui mis en œuvre pour l'analyse des flammes de pré-mélange (chapitre II - II.5).

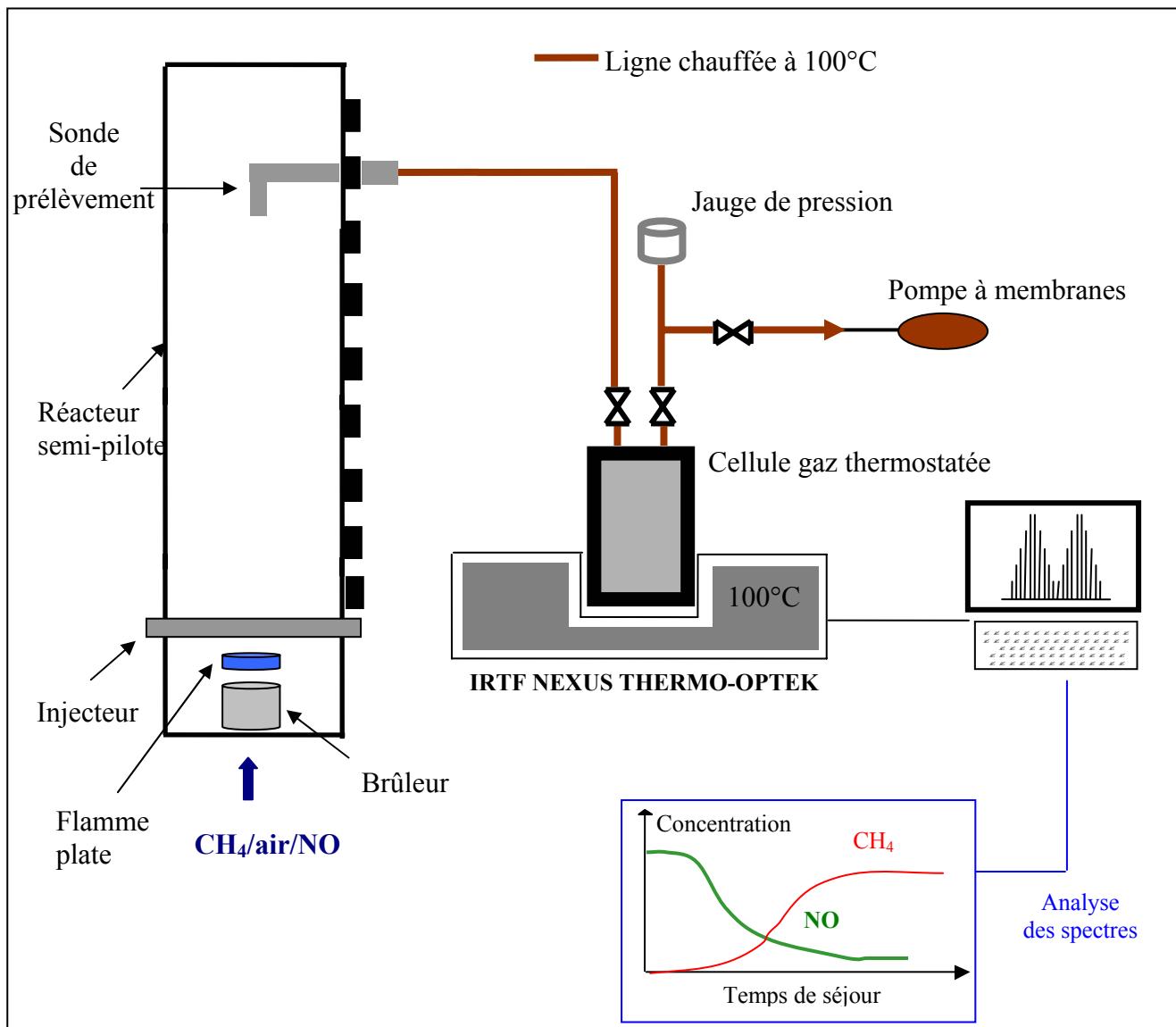


Figure IV.12. Schéma du dispositif expérimental d'analyse des gaz par IRTF.

Les effluents gazeux à analyser sont prélevés au sein du milieu réactionnel au moyen de la sonde de prélèvement décrite précédemment. Une pompe à membrane LEYBOLD DIVAC 2.2L permet, d'une part, de purger la cellule gaz, et d'autre part, de maintenir une dépression dans l'ensemble du réseau et donc d'assurer le prélèvement. L'échantillon est ensuite acheminé dans la cellule gaz chauffée à 100°C et couplée au spectromètre IRTF. Le circuit est également thermostaté à 100°C afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau présente dans l'échantillon gazeux. Les espèces chimiques présentes dans l'échantillon gazeux sont analysées lors de leur passage dans la cellule. Une jauge de pression capacitive permet de connaître la pression qui règne dans la cellule. La pression souhaitée est ajustée par

l'intermédiaire de deux vannes. Une pression de 100 Torr dans la cellule s'avère suffisante pour analyser NO dans une gamme de concentration comprise entre 0 et 2000 ppm.

Les paramètres utilisés pour les mesures IRTF ont déjà été répertoriés dans le **Tableau II.6** dans le cadre de l'analyse des flammes de pré-mélange (chapitre II- II.5.3).

II. 8. Modélisation des phénomènes

Nous avons utilisé les codes de calcul développés autour de CHEMKIN II dont la structure a été présentée dans le chapitre III – I. Le code PREMIX a été utilisé pour modéliser la composition des gaz du foyer primaire (et notamment au niveau de l'injecteur de l'agent de réduction des NOx) et le code SENKIN pour modéliser les zones de recombustion, SNCR et post-combustion, dans le réacteur (considéré comme un réacteur piston) (**Figure IV.13**).

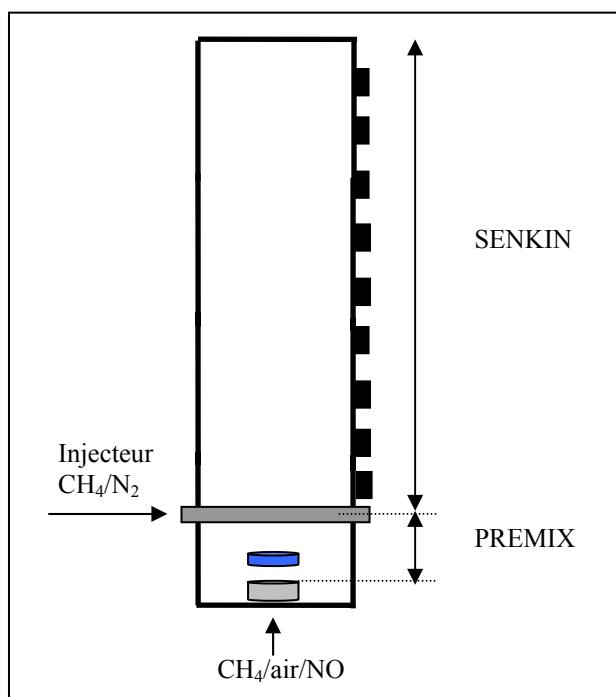


Figure IV.13. Les zones d'applications des deux sous-programmes de CHEMKIN II (PREMIX et SENKIN) dans le réacteur semi – pilote.

Le code PREMIX génère la composition des gaz brûlés du foyer primaire. Nous utilisons cette composition (à 10 cm du brûleur) à laquelle nous ajoutons le mélange contenant l'agent de recombustion injecté et dilué dans l'azote pour initialiser (composition initiale) le code SENKIN (à pression constante).

Les quatre mécanismes utilisés dans le cas des flammes de pré-mélange ont également été testés dans cette configuration et comparés à l'expérience : GDF-Kin[®]3.0_NCN (**El Bakali et al., 2006**), GRI3.0 (**Smith et al., 1999**), Glarborg (**Glarborg et al., 1998**) et Konnov (**Konnov et al., 2005b**).

A l'issue de cette comparaison, l'analyse des vitesses élémentaires est réalisée afin de mettre en évidence les principaux chemins réactionnels impliqués dans les processus de formation et de consommation des espèces qui jouent un rôle déterminant dans nos conditions expérimentales.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX : COMPARAISON AVEC LA MODELISATION

III. 1. Paramètres d'étude

Notre premier objectif était de tester le réacteur en mode Recombrûction et de déterminer ses conditions limites d'utilisation. Deux séries d'expériences ont été réalisées. Nous avons d'abord opéré avec une température de consigne du réacteur de 1000 K, un temps de séjour « long » proche de 7s (temps de séjour correspondant à un prélèvement des gaz au niveau de l'accès n°11) et un débit de méthane injecté variant entre 0 et 60 L/h. Dans la deuxième série d'expériences, le temps de séjour maximal a été réduit à 3,5s, la température des fumées est plus importante et comprise entre 1023 K et 1173 K, et le débit de méthane injecté est plus faible et compris entre 0 et 45 L/h. Les paramètres d'étude de chacune des deux configurations de fonctionnement testées sont récapitulés dans le **Tableau IV.1**.

Le foyer primaire du réacteur semi – pilote est constitué d'une flamme méthane / air stabilisée à pression atmosphérique. Afin d'assurer un meilleur suivi de la réduction de NO et de s'approcher le plus possible des conditions industrielles, nous avons ensemencé cette flamme avec une quantité de NO de 1500 ppm. Dans les deux configurations, nous avons travaillé avec des températures de fumées relativement basses par rapport à la fenêtre de fonctionnement optimal du procédé de recombrûction. Globalement, nous avons cherché à compenser cette faible température de fonctionnement en travaillant avec des temps de séjour et des quantités d'agent réducteur injecté plus élevés que la normale.

		1 ^{ère} Configuration $T_{FUMÉES} = 973 \text{ K}$	2 ^{ème} Configuration $T_{FUMÉES} : 1023 \text{ K} - 1173 \text{ K}$
Brûleur	Débit CH₄ (L/min)	1	2
	Débit Air (L/min)	11,2	23,8
	Débit NO (L/h)	1,1	2,3
	Débit total (L/h)	733,1	1550,3
	Richesse (Φ) au brûleur	0,9	0,8
	X_{NO} (ppm)	1500	1500
Injecteur	Débit CH₄ (L/h)	0 - 60	0 - 45
	Débit N₂ (L/h)	0 - 60	45 - 90
	Débit total (L/h)	60	90
%O₂ dans les fumées		1,85 %	2,10 %
Temps de séjour (s)		0 - 7,5	0 - 3,5
CH₄ injecté/NO initial		0 - 60	0 - 20
Débit massique total (g/h)		901	1865
Débit volumique total (L/h)		2485	5804
Pression (Pa)		$1,013 \times 10^5$	$1,013 \times 10^5$

Tableau IV.1. Paramètres d'étude sur semi – pilote en mode Recombustion.

III. 2. Profils de température dans le réacteur

Les profils de température des gaz le long du réacteur ont été mesurés à l'aide de la méthode décrite précédemment (chapitre IV - I.7). La **Figure IV.14** présente les profils expérimentaux de température des fumées obtenus pour des températures de consigne fixées à 973, 1023, 1073, 1123 et 1173 K. Les profils de température sont présentés en fonction de la distance par rapport à l'injecteur. La température mesurée entre 0 et 200 mm est légèrement inférieure à la température de consigne. Cette différence est liée aux importantes pertes thermiques au voisinage de l'injecteur.

Le paramètre température constitue une donnée d'entrée importante pour la modélisation. Comme cela a déjà été mentionné dans le cas de l'étude des flammes pré-mélangées, elle permet de prendre en compte la configuration réelle du réacteur, notamment en ce qui concerne les pertes thermiques.

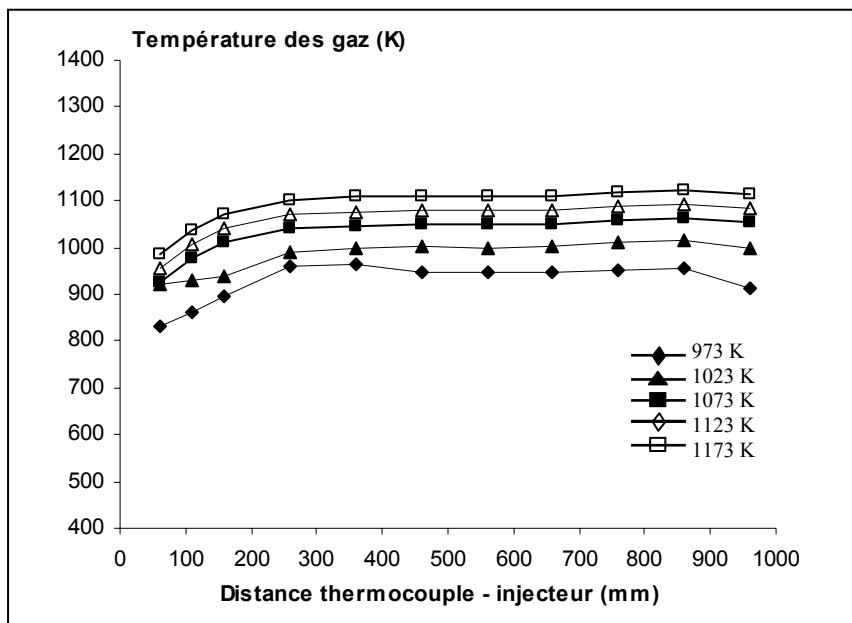


Figure IV.14. Profils de température des fumées en fonction de la distance thermocouple - injecteur.

III. 3. Résultats obtenus dans la première configuration expérimentale

Les paramètres expérimentaux utilisés pour ce premier test ont été regroupés précédemment dans le **Tableau IV.1**. La **Figure IV.15** présente, pour une température de consigne du réacteur fixée à 973 K, l'effet du temps de séjour et de la quantité de méthane injecté sur l'évolution de la concentration de NO dans les fumées et donc sur le rendement de dénitration. Les résultats sont exprimés en fraction molaire de NO et en pourcentage de réduction de NO, en fonction de la richesse locale à l'injecteur et ceci pour trois temps de séjour différents (2,9 s ; 4,5 s et 7,5 s).

La richesse locale à l'injecteur est calculée en fonction de la quantité de méthane injecté et de la quantité d'oxygène résiduel dans les fumées. La quantité d'hydrocarbure injecté est un paramètre qui, a priori, favorise la réduction de NO par une augmentation de la concentration des radicaux hydrocarbonés du type CH_i . Un axe supplémentaire a été ajouté au graphique afin de faire apparaître la concordance entre la richesse à l'injecteur et le rapport $[\text{CH}_4]_{\text{injecté}}/[\text{NO}]_{\text{initial}}$ (qui varie ici entre 0 et 65).

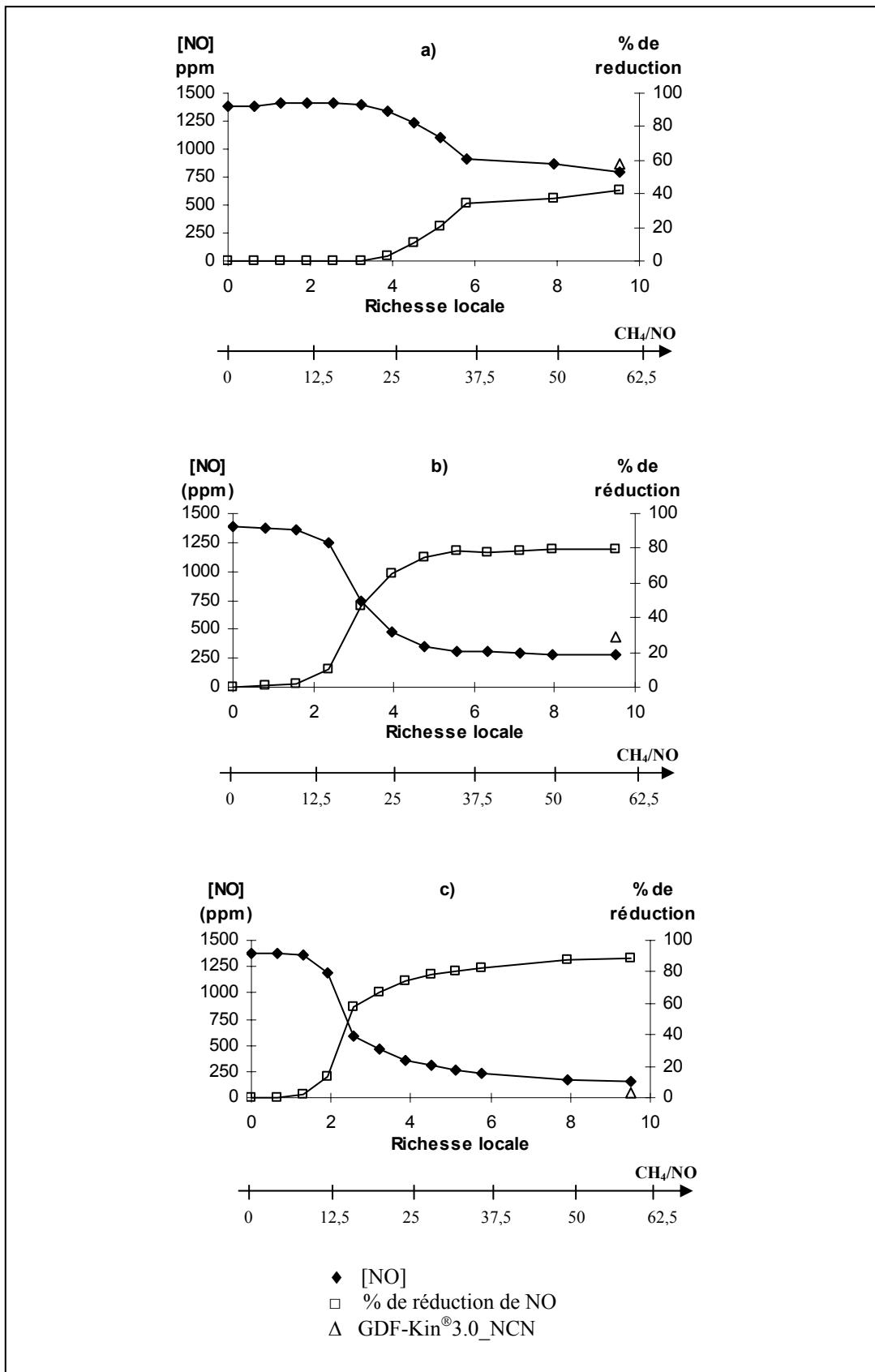


Figure IV.15. Profils de réduction de NO à 973 K : **a)** temps de séjour $t = 2,9\text{s}$, **b)** $t = 4,5\text{s}$, **c)** $t = 7,5\text{s}$. Le symbole (Δ) représente la [NO] prédicté par le mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN pour $\Phi = 9,5$.

La faible température des fumées ne permet pas d'obtenir une réduction significative du monoxyde d'azote pour des rapports $[CH_4]_{\text{injecté}}/[NO]_{\text{initial}}$ inférieurs à 15. La valeur optimale de ce rapport dépend du temps de séjour considéré : ainsi sa valeur varie de 40, pour un temps de séjour de 3s à 25 pour un temps de séjour de 7,5s. De plus on s'aperçoit logiquement que pour une même quantité de méthane injecté, le taux de réduction accessible augmente avec le temps de séjour. Le résultat optimal obtenu à cette température est un rendement de 85% pour un temps de séjour de 7,5s et un rapport $[CH_4]_{\text{injecté}}/[NO]_{\text{initial}}$ égal à 60.

Il est intéressant de noter que dans cette configuration, même si elle reste très éloignée de la configuration industrielle, il est possible de compenser la faible température des fumées par un temps de séjour et une quantité d'agent réducteur injecté élevés.

Il est cependant parfaitement évident que, d'une part il est difficile de disposer d'un temps de séjour aussi important dans le cas d'une installation industrielle classique, et que d'autre part, l'injection de grosses quantités de méthane, en plus du surcoût financier généré, induit une augmentation significative de CO et de CO₂ dans les fumées.

Pour chacun des trois temps de séjour étudiés, nous avons comparé la fraction molaire expérimentale de NO avec la valeur calculée (représentée par un triangle sur la **Figure IV.15**) avec le mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN pour la quantité de méthane injecté la plus élevée. On constate que globalement la modélisation reproduit bien la consommation de NO au niveau de ce dernier point de mesure.

III. 4. Résultats obtenus pour la seconde configuration expérimentale

Suite à la première étude réalisée et afin de se rapprocher des conditions industrielles, nous avons choisi de modifier certains paramètres et de travailler avec des températures de fumées plus élevées (1023 K – 1173 K) et des temps de séjour plus faibles (3,5s maximum). Le pourcentage d'oxygène résiduel dans les fumées a été fixé à 2,1% au lieu de 1,85%. La flamme support ($\Phi = 0,8$) est toujours ensemencée avec 1500 ppm de monoxyde d'azote et stabilisée à pression atmosphérique.

On travaille toujours en mode recombustion en injectant un mélange (CH₄ / N₂) dans les fumées dont le débit total ne dépasse pas 90 L/h. Dans cette seconde configuration, le rapport $[CH_4]_{\text{injecté}}/[NO]_{\text{initial}}$, plus proche des conditions industrielles, varie entre 0 et 20.

Les paramètres expérimentaux utilisés ont été regroupés comme précédemment dans le **Tableau IV.1**.

Le **Tableau IV.2** récapitule les résultats expérimentaux obtenus lors de cette série de mesures. Ces résultats sont exprimés en fraction molaire de NO et en pourcentage de réduction en fonction de la richesse à l'injecteur et de la température des fumées. Le temps de séjour considéré est de 3,5s.

	1023 K		1073 K		1123 K	
	X _{NO} (ppm)	% réduction	X _{NO} (ppm)	% réduction	X _{NO} (ppm)	% réduction
Φ = 0,6	1260 ppm	5,6%	1187 ppm	11,1%	1152 ppm	13,7%
Φ = 0,9	1238 ppm	7,3%	1192 ppm	10,7%	1016 ppm	23,9%
Φ = 1,2	1263 ppm	5,4%	1205 ppm	9,8%	1084 ppm	18,9%
Φ = 1,5	1216 ppm	9,0%	1159 ppm	13,2%	1065 ppm	20,2%
Φ = 2,2	1009 ppm	24,5%	1107 ppm	17,1%	995 ppm	25,5%
Φ = 2,7	838 ppm	37,2%	1050 ppm	21,3%	951 ppm	28,8%

Tableau IV.2. Fractions molaires expérimentales de NO (ppm) et taux de réduction de NO (%) obtenus pour un temps de séjour de 3,5s en fonction de la richesse à l'injecteur et de la température des fumées.

Ces résultats sont également présentés sous forme graphique sur la **Figure IV.16**. On peut noter que, pour une température donnée et un temps de séjour de 3,5s, la logique est respectée, c'est-à-dire que plus la richesse à l'injecteur est élevée, plus le taux de réduction est important. De plus, pour une richesse donnée, le taux de réduction de NO augmente en fonction de la température. Ce comportement reste valable pour des richesses à l'injecteur inférieures à 2,2. En effet, pour des richesses supérieures, cette évolution ne semble plus respectée.

Encore une fois, nous tenons à souligner que des précautions doivent être prises quant à l'interprétation de ces résultats car les mesures n'ont pu être réalisées qu'une seule fois.

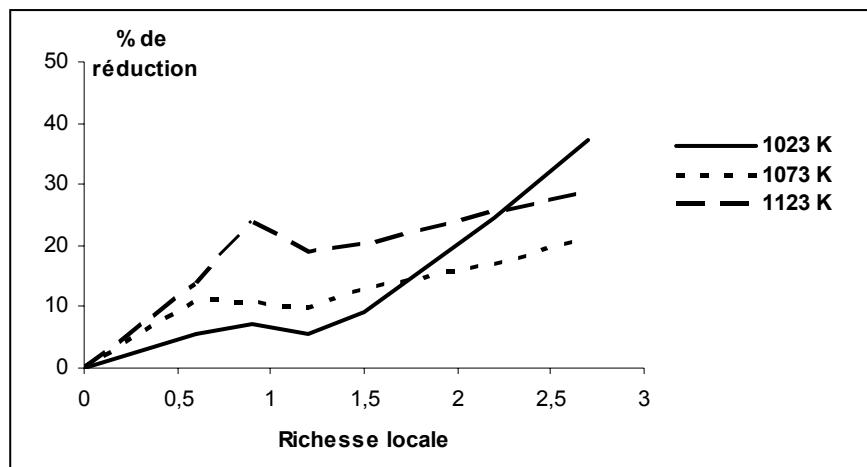


Figure IV.16. Evolution du taux de réduction de NO (%) obtenu pour un temps de séjour de 3,5s en fonction de la richesse à l'injecteur et de la température des fumées.

Les trois évolutions présentées sur la **Figure IV.16** font apparaître un premier maximum du taux de réduction pour une richesse à l'injecteur comprise entre 0,5 et 1. Ce phénomène semble d'ailleurs d'autant plus marqué que la température augmente. La richesse 1 correspond, dans nos conditions expérimentales, à un rapport $[\text{CH}_4]_{\text{injecté}}/[\text{NO}]_{\text{initial}}$ égal à 7, rapport qui reste relativement élevé. On peut donc penser qu'à partir de cette valeur du rapport $[\text{CH}_4]_{\text{injecté}}/[\text{NO}]_{\text{initial}}$, un « processus perturbateur » vient altérer le procédé de réduction et qu'il prend plus d'importance lorsque la température augmente. Un milieu riche en hydrocarbure et caractérisé par une température proche de 1200 K, est un milieu propice à la formation de NO précoce. On peut donc supposer à juste titre que pour un rapport $[\text{CH}_4]_{\text{injecté}}/[\text{NO}]_{\text{initial}}$ supérieur à 7, on génère des conditions telles que le mécanisme de formation du NO précoce entre en compétition avec celui de la recombustion du NO.

Les quatre mécanismes cinétiques décrits dans le chapitre III - II (GDF-Kin[®]3.0_NCN, GRI3.0, Glarborg et Konnov) ont été testés afin de prédire la réduction de NO dans le réacteur semi - pilote. La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux modélisés à l'aide des quatre mécanismes est présentée dans les **Tableaux IV.3 à IV.5**.

% réduction NO	$\Phi = 0,6$	$\Phi = 0,9$	$\Phi = 1,2$	$\Phi = 1,5$	$\Phi = 2,2$	$\Phi = 2,7$
expérience	5,6%	7,3%	5,4%	9,0%	24,5%	37,2%
GDF-Kin®3.0_NCN	26,6%	29,7%	31,9%	33,4%	35,6%	37,2%
GRI3.0	20,1%	18,7%	17,2%	15,7%	13,4%	12,7%
Glarborg	11,2%	10,4%	9,7%	9,0%	8,2%	8,2%
Konnov	6,0%	9,0%	11,2%	12,7%	16,4%	29,9%

Tableau IV.3. Evolution du taux de réduction de NO (%) expérimental et modélisé en fonction de la richesse à l'injecteur, pour une température de 1023 K et un temps de séjour de 3,5s.

% réduction NO	$\Phi = 0,6$	$\Phi = 0,9$	$\Phi = 1,2$	$\Phi = 1,5$	$\Phi = 2,2$	$\Phi = 2,7$
expérience	11,1%	10,7%	9,8%	13,2%	17,1%	21,3%
GDF-Kin®3.0_NCN	33,7%	40,5%	39,6%	34,3%	26,3%	34,0%
GRI3.0	33,0%	33,7%	33,3%	32,7%	31,6%	30,5%
Glarborg	19,4%	17,9%	17,9%	17,2%	16,4%	16,4%
Konnov	6,0%	9,0%	10,4%	11,9%	14,9%	29,3%

Tableau IV.4. Evolution du taux de réduction de NO (%) expérimental et modélisé en fonction de la richesse à l'injecteur, pour une température de 1073 K et un temps de séjour de 3,5s.

% réduction NO	$\Phi=0,6$	$\Phi=0,9$	$\Phi=1,2$	$\Phi=1,5$	$\Phi=2,2$	$\Phi=2,7$
expérience	13,7%	23,9%	18,9%	20,2%	25,5%	28,8%
GDF-Kin®3.0_NCN	24,6%	29,0%	27,7%	23,9%	20,9%	31,3%
GRI3.0	9,7%	28,7%	41,8%	45,9%	50,5%	53,3%
Glarborg	27,2%	29,0%	27,2%	37,9%	31,3%	29,9%
Konnov	6,7%	9,0%	10,4%	11,2%	14,2%	28,7%

Tableau IV.5. Evolution du taux de réduction de NO (%) expérimental et modélisé en fonction de la richesse à l'injecteur, pour une température de 1123 K et un temps de séjour de 3,5s.

Le Tableau IV.3 regroupe les taux de réduction de NO expérimentaux et prédits par les différents mécanismes dans le cas d'une température de fumées égale à 1023 K et pour un temps de séjour de 3,5s. Les taux de réduction obtenus sont compris entre 5% et 37%. Il est intéressant de noter la forte disparité entre les prédictions des différents mécanismes, faisant notamment apparaître un désaccord de l'ordre de 30% entre GDF-Kin®3.0_NCN et Glarborg pour des richesses à l'injecteur comprises entre 2,2 et 2,7. Un désaccord de l'ordre de 20% est observé entre les prédictions de GDF-Kin®3.0_NCN et de Konnov pour des richesses comprises entre 0,6 et 2,2. Les taux de réduction expérimentaux et ceux prédits par les mécanismes GDF-Kin®3.0_NCN et Konnov augmentent en fonction de la richesse. Cependant, les valeurs obtenues avec les mécanismes GRI3.0 et Glarborg diminuent anormalement quand la richesse locale augmente. Ainsi, pour une température de fumées de 1023 K, l'accord modélisation / expérience le plus satisfaisant est obtenu dans le cas du mécanisme de Konnov aussi bien qualitativement que quantitativement.

Pour une température de fumées de 1073 K (**Tableau IV.4**), les taux de réduction prédits par les mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN, GRI3.0 et Glarborg n'évoluent que faiblement en fonction de la richesse à l'injecteur. Le taux de réduction reste quasi constant et proche de 35% dans le cas de GDF-Kin[®]3.0_NCN et du GRI3.0, et proche de 18% avec le mécanisme de Glarborg. Par contre, comme à 1023 K, un bon accord est obtenu entre les mesures expérimentales et les résultats prédits avec le mécanisme de Konnov.

Enfin, comme précédemment, pour une température de 1123 K (**Tableau IV.5**), les prédictions des mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et Glarborg n'évoluent quasiment pas en fonction de la richesse, un taux de réduction proche de 30% étant observé. Par contre, on note une augmentation du taux de réduction de NO avec l'augmentation de la richesse pour les prédictions des mécanismes GRI3.0 et Konnov. Une fois encore, l'accord expérience / modélisation le plus satisfaisant est obtenu avec le mécanisme de Konnov, le rapport expérience / modélisation étant généralement compris entre 0,5 et 2.

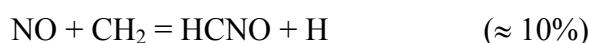
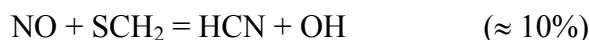
Il ressort de cette comparaison que le mécanisme de Konnov reproduit le mieux les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec le réacteur semi-pilote. Dans ces conditions, nous avons effectué une analyse cinétique des vitesses élémentaires des réactions de consommation de NO et de formation du NO-précoce dans le cas du mécanisme de Konnov.

Les réactions les plus importantes sont les suivantes (avec les pourcentages d'importance pour chaque réaction) :

① Pour les réactions d'initiation du mécanisme du NO-précoce



② Pour les réactions d'initiation du procédé de recombustion du NO :



Il est important de noter que les réactions prépondérantes sont les mêmes que celles mises en évidence lors de l'étude des flammes de prémélange.

Les réactions de recombustion du monoxyde d'azote sont majoritaires par rapport aux réactions d'initiation du mécanisme de formation du NO-précoce. Malgré tout, ces dernières ne sont pas négligeables et une compétition entre ces deux mécanismes peut effectivement être envisagée.

Nous présentons sur la **Figure IV.17** l'évolution de la somme des vitesses des réactions d'initiation du mécanisme du NO-précoce décrit dans le mécanisme de Konnov en fonction de la richesse locale et pour les quatre températures de fumées.

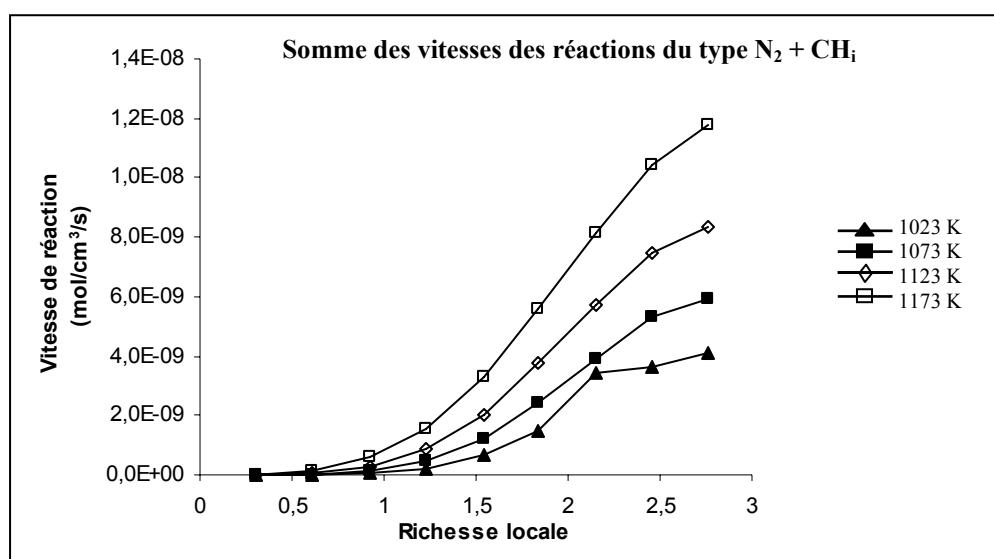


Figure IV.17. Somme des vitesses des réactions d'initiation du mécanisme de formation du NO- précoce dans le cas du schéma cinétique de Konnov.

Dans un milieu riche en combustible et présentant une température inférieure à 2000 K, le mécanisme du NO-précoce est la principale source de formation des oxydes d'azote. Ainsi, pour une température donnée, l'évolution des vitesses avec la richesse à l'injecteur présentée sur la **Figure IV.17** est toute à fait cohérente avec celle attendue. Plus le milieu est riche en fragments hydrocarbonés, plus la vitesse des réactions impliquant N_2 et ces fragments est élevée. De même, plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la vitesse de ces réactions est importante.

La **Figure IV.18** présente l'évolution de la somme des vitesses des réactions de consommation de NO dans le cas du mécanisme de Konnov en fonction de la richesse locale et pour les quatre températures de fumées.

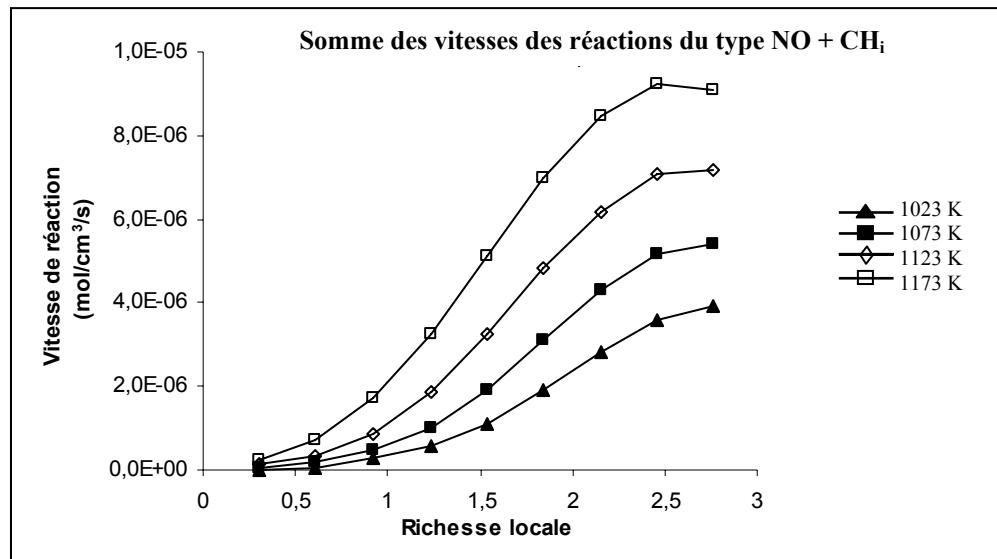


Figure IV.18. Somme des vitesses des réactions d'initiation du processus de recombustion du monoxyde d'azote dans le cas du schéma cinétique de Konnov.

Pour les quatre températures de fumées, l'évolution de la somme des vitesses des réactions d'initiation du processus de recombustion du NO en fonction de la richesse à l'injecteur est toute à fait cohérente à avec celle attendue. Ainsi, lorsque la richesse augmente, la vitesse des réactions de consommation augmente également, et ceci d'autant plus que la température est élevée.

Précédemment, nous avions envisagé dans le cas de NO une compétition possible réduction – formation, réduction de NO par recombustion et formation de NO par le mécanisme du NO-précoce. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé la somme des vitesses des réactions d'initiation (du type $N_2 + CH_i$) du mécanisme du NO-précoce et la somme des vitesses des réactions d'initiation (du type $NO + CH_i$) du mécanisme de consommation de NO. Cette comparaison est présentée dans le **Tableau IV.6** dans le cas des mécanismes du GRI3.0 et de Konnov. Nous avons considéré une température de fumées de 1173 K et deux richesses à l'injecteur (0,9 et 2,7).

	Mécanisme Konnov		Mécanisme GRI3.0	
	$\Phi = 0,9$	$\Phi = 2,7$	$\Phi = 0,9$	$\Phi = 2,7$
	$\text{CH}_4/\text{NO} = 4$	$\text{CH}_4/\text{NO} = 20$	$\text{CH}_4/\text{NO} = 4$	$\text{CH}_4/\text{NO} = 20$
Σ Vitesses NO-précoce (mol/cm ³ /s)	$1,38 \times 10^{-10}$	$1,17 \times 10^{-8}$	$1,49 \times 10^{-10}$	$4,45 \times 10^{-8}$
	$\hookrightarrow \times 85$		$\hookrightarrow \times 300$	
Σ Vitesses Reburning (mol/cm ³ /s)	$7,0 \times 10^{-7}$	$9,1 \times 10^{-6}$	$1,84 \times 10^{-7}$	$3,64 \times 10^{-6}$
	$\hookrightarrow \times 13$		$\hookrightarrow \times 20$	
Σ Vitesses NO – précoce	$1,97 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-2}$
Σ Vitesses Reburning	$\hookrightarrow \times 6,5$		$\hookrightarrow \times 15$	

Tableau IV.6. Evolution de la somme des vitesses des réactions d'initiation des mécanismes du NO-précoce et de recombustion dans le cas des modèles de Konnov et GRI3.0.

Comme nous l'avions déjà fait remarquer précédemment, la somme des vitesses des réactions d'initiation de formation et de consommation de NO augmente avec la richesse à l'injecteur. Ainsi, entre les richesses 0,9 et 2,7, l'importance relative du mécanisme du NO-précoce augmente d'un facteur 300 dans le cas du mécanisme GRI3.0 et seulement de 85 avec le mécanisme de Konnov. Dans le même temps, l'importance relative du mécanisme de recombustion du NO augmente d'un facteur 20 dans le cas du mécanisme GRI3.0 contre seulement 13 avec celui de Konnov. Finalement, lorsque la richesse passe de 0,9 à 2,7 l'importance prise par le mécanisme du NO-précoce sur celui de recombustion est beaucoup plus marquée dans le cas du mécanisme GRI3.0 que dans celui de Konnov. Cette observation laisse donc penser que, même s'il existe des désaccords entre les deux mécanismes, lorsque l'on opère à 1200 K avec une quantité importante d'hydrocarbure, on génère un milieu réactionnel dans lequel a lieu une compétition entre le procédé de réduction du NO et la formation du NO-précoce. Ainsi, il apparaît important de trouver un juste compromis entre la quantité d'agent réducteur à injecter et le rendement du procédé de dénitration souhaité, et ceci selon la température des fumées à traiter et le temps de séjour disponible.

IV. CONCLUSION

L'étude de la réduction du monoxyde d'azote a été entreprise, dans des conditions se rapprochant du procédé industriel, sur un réacteur semi - pilote constitué de deux zones réactionnelles : un brûleur de type Mc Kenna permettant de stabiliser une flamme plate support génératrice de fumées, et une zone régulée en température au dessus du brûleur et constituant un réacteur type piston. Les premiers essais ont été réalisés afin de tester la faisabilité du dispositif expérimental en mode recombustion.

Les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux issus de la modélisation en utilisant les quatre mécanismes cinétiques détaillés testés lors de l'analyse des flammes. Les résultats expérimentaux doivent être interprétés avec beaucoup de précaution notamment parce que les expériences n'ont pu être réalisées qu'une seule fois.

Il ressort de cette étude que deux mécanismes réactionnels sont susceptibles d'être en compétition dans notre configuration expérimentale : la réduction du NO par recombustion et la formation de NO par le mécanisme du NO-précoce. L'importance relative de ces deux mécanismes est étroitement liée aux trois paramètres suivants : le temps de séjour, la température des fumées et la richesse à l'injecteur (représentative de la quantité d'agent réducteur injecté).

Globalement à basse température ($T < 1100$ K), le fait d'augmenter le temps de séjour et/ou la quantité de méthane injecté permet de palier l'insuffisance de la température. Dans cette configuration, l'importance du mécanisme du NO-précoce semble être négligeable et le taux de réduction accessible est de l'ordre de 60%. A plus haute température ($T > 1100$ K), un compromis entre la quantité de méthane injecté et le temps de séjour doit être trouvé pour atteindre des valeurs similaires du taux de réduction. En effet, si le temps de séjour est faible (< 1500 ms), il est possible d'injecter de grandes quantités de méthane ($1,8 < \Phi < 2,7$) sans que pour autant il y ait une formation significative de NO. De la même façon, pour des temps de séjour importants, il semble préférable de limiter la quantité de méthane au niveau de l'injecteur afin d'éviter la production de NO-précoce.

A partir de ces observations, dans la configuration expérimentale que nous avons testée, il est préférable de travailler à basse température et de réaliser des injections de combustible secondaire plus importantes. Cependant, ce paramétrage nécessite de réaliser un suivi du CO afin de contrôler sa production à cause de la création dans ce cas d'un milieu réactionnel riche en combustible.

CONCLUSION GENERALE

ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était de mieux comprendre les mécanismes chimiques impliqués dans les processus de formation et de consommation des polluants tels que les oxydes d'azote (NOx). Nous avons d'abord étudié la structure de flammes de type $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$. Une étude préliminaire en mode Recombustion des oxydes d'azote a également été réalisée avec un réacteur semi - pilote afin de se rapprocher des conditions opératoires rencontrées dans les installations industrielles.

La première étape de ce travail a d'abord consisté en une étude bibliographique sur les mécanismes chimiques de formation et de réduction des NOx ainsi que leurs impacts sur la santé et sur l'environnement. Une étude synthétique des principaux travaux portant sur l'analyse des flammes ensemencées en composés azotés est également présentée ; on constate que finalement peu d'études ont été menées à haute température dans des milieux réactifs riches en espèces NO, CH_i , NH_i , espèces qui jouent un rôle prépondérant dans les principaux procédés de réduction des NOx.

L'objectif principal de notre travail a d'abord été d'acquérir une base de données expérimentales détaillées sur la structure de flammes de méthane / air ensemencées avec le monoxyde d'azote et/ou l'ammoniac. Quatre flammes laminaires prémélangées $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NO}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$ ont été étudiées à basse pression. Les profils de fraction molaire des espèces stables, radicalaires et atomiques ont été obtenus par couplage Faisceau Moléculaire / Spectrométrie de Masse (FM/SM). La spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF), technique d'analyse complémentaire de la FM/SM, a également été utilisée avec le même système d'échantillonnage des flammes pour établir le profil de fraction molaire de NO, notamment dans la flamme méthane/air non ensemencée en NO. Les profils de température ont été mesurés par thermocouple dans les conditions d'échantillonnage des flammes.

Afin de mieux comprendre les interactions cinétiques se produisant au sein du système NO/ CH_i/NH_i en condition de flamme, nous avons plus particulièrement suivi l'évolution d'espèces telles que CH_2 , CH_3 , NH_3 , HCN, NO. Ces espèces « clés » jouent un rôle déterminant dans les procédés de réduction des NOx telles que la Recombustion, la Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR) et la Recombustion Avancée. L'interprétation des observations expérimentales a été faite en modélisant les flammes étudiées en utilisant quatre mécanismes chimiques détaillés disponibles dans la littérature: GDF-Kin[®]3.0_NCN

Conclusion générale et perspectives

(El Bakali et al., 2006), GRI3.0 (Smith et al., 1999), Glarborg (Glarborg et al., 1998) et Konnov (Konnov et al., 2005b). Les prédictions des mécanismes sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Une analyse détaillée des vitesses des réactions impliquées dans l'évolution des principales espèces azotées nous a permis d'établir les chemins réactionnels responsables de la formation et de la réduction de NO dans les mécanismes GDF-Kin[®]3.0_NCN et GRI3.0. Pour chaque flamme ensemencée, nous avons analysé les contributions des réactions les plus importantes responsables de la réduction globale de NO, c'est-à-dire les réactions de recombustion de NO qui font intervenir les espèces de type CH_i (voies réactionnelles majoritaires), et les réactions de la SNCR qui font intervenir les espèces de type NH_i et qui conduisent à la formation de N₂. Il ressort de l'étude que les mécanismes de la littérature prenant en compte la chimie de l'azote présentent beaucoup de différences quant aux principales réactions de recombustion de NO.

Il est bien certain que les résultats de la modélisation cinétique dépendent non seulement du mécanisme chimique utilisé mais aussi des données thermodynamiques qui interviennent notamment dans le calcul des constantes de vitesse inverses, souvent mal estimées. L'idéal serait d'utiliser une base de données thermodynamiques et de transport commune pour pouvoir comparer plus spécifiquement le schéma réactionnel et les paramètres cinétiques de différents mécanismes choisis.

L'étude de la réduction des NOx a été entreprise, dans des conditions se rapprochant du procédé industriel, sur un réacteur semi - pilote constitué de deux zones réactionnelles : un brûleur de type Mc Kenna permettant de stabiliser une flamme plate support génératrice de fumées suivie d'une zone régulée en température assimilable à un réacteur piston. Deux séries d'expériences en mode Recombustion ont été réalisées. Afin d'assurer un meilleur suivi de la réduction de NO et de s'approcher le plus possible des conditions industrielles, nous avons ensemencé la flamme méthane/air avec 1500 ppm de NO. Nous avons analysé les effluents gazeux en mode recombustion par le méthane pour des températures du réacteur comprises entre 1000 K et 1173 K, des temps de séjour compris entre 0 et 7s et des débits d'agent réducteur (méthane) compris entre 0 et 60 L/h. Les résultats expérimentaux et les taux de réduction de NO ont également été comparés à ceux obtenus par modélisation en utilisant les quatre mécanismes testés dans les flammes pré-mélangées.

Conclusion générale et perspectives

Deux mécanismes chimiques peuvent être en compétition dans nos conditions expérimentales : la réduction de NO par recombustion et la formation de NO à partir du mécanisme du NO-précoce. L'importance relative de ces deux mécanismes est étroitement liée aux trois paramètres suivants : temps de séjour, température de la zone de recombustion et richesse locale (liée à la quantité de méthane injecté).

Ces résultats expérimentaux préliminaires doivent cependant être interprétés avec précaution car, faute de temps, ils n'ont pu être confirmés par des expériences supplémentaires. Ces travaux doivent donc être poursuivis, d'une part pour affiner l'étude et notamment mieux résoudre les fenêtres de valeur de chacun des paramètres, et d'autre part pour étudier, de façon analogue, les paramètres de fonctionnement en mode SNCR. Enfin, une étude paramétrique ultérieure portera sur la Recombustion Avancée des NOx en couplant la Recombustion et la SNCR.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

ADEME (2003), Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, « Rapport d'activité ». 7-8.

Al-Farayedhi A.A., Antar M.A., Khan A. (1999), « Effect of the equivalence ratio on the concentration of $\text{CH}_4/\text{NO}_2/\text{O}_2$ combustion products ». International Journal of Energy Research, 23, 1165-1175.

Arand J.K., Muzio L.J., Sotter J.G. (1980), « Urea reduction of NOx in combustion effluents ». U.S. Patent 4, 208, 386.

Ashkenas H., Sherman F.S. (1966), « Rarefied Gas Dynamics ». Proc. of the 4th (International) Symposium, vol. 2, De Leeuw J.H., Ed., 84.

Atakan B., Hartlieb A. T., Brand J., Kohse-Hoinghaus K. (1998), « An experimental investigation of premixed fuel-rich low-pressure propene/oxygen/argon flames by laser spectroscopy and molecular-beam mass spectrometry ». 27th Symposium (International) on Combustion, 435-444.

Ballester J.M., Dopazo C., Fueyo N., Hernandez M., Vidal P.J. (1997), « Investigation of Low NOx stratégies for natural gas combustion ». Fuel, 76, 5, 435-446.

Bell J.B., Day M.S., Grcar J.F., Bessler W.G., Schultz C., Glarborg P., Jensen A.D. (2002), « Detailed modeling and laser-induced fluorescence imaging of nitric oxide in a NH_3 -seeded non-premixed methane/air flame ». 29th Symposium (International) on Combustion, 2195-2202.

Berg P.A., Smith G.S., Jeffries J.B., Crosley D.R. (1998), « Nitric oxide formation and reburn in low-pressure methane flames ». 27th Symposium (International) on Combustion, 1377-1384.

Berg P.A., Hill D.A., Noble A.R., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R. (2000), « Absolute CH Concentration Measurement in Low-Pressure Methane Flames: Comparaison with Model Results ». Combustion and Flame, 121, 223-235.

Bhargava A., Westmoreland P.R. (1998), « MBMS Analysis of a Fuel-Lean Ethylene Flame ». Combustion and Flame, 115, 456-467.

Bier K., Schmidt B. (1961). Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physick (ZAMP), 13, 493.

Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F. (1974), « Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetic of reactions in flames. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes ». Combustion and Flame, 23, 73-82.

Biordi J.C. (1977), « Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames ». Progress in Energy and Combustion Science, 3, 151-173.

Bowman C.T. (1992), « Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions technology driven by regulation ». 24th Symposium (International) on Combustion, 859-878.

Références bibliographiques

- Bowman C.T., Hanson R.K., Davidson D.F., Gardiner W.C., Lissianski Jr. V., Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Goldenberg M. (1996),**
« Mechanism Gas Research Institute 2.11 »
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- Bozzelli J.W., Dean A.M. (1995),** « O + NNH : A possible new route for NOx formation in flames ». International Journal of Chemical Kinetics, 27, 1097-1109.
- Branch M.C., Sadeqi M.E., Al-Farayedhi A.A., Van Tiggelen P.J. (1991),**
« Measurements of the structure of laminar, premixed flames of CH₄/NO₂/O₂ and CH₂O/NO₂/O₂ mixtures ». Combustion and Flame, 83, 228-239.
- Burcat A. (1984),** « Thermochemical Data for Combustion Calculations ». Combustion Chemistry, W.C. Gardiner, Ed., Springer-Verlag, New-York, 455.
- Cattolica R.J. (1982),** « OH radical nonequilibrium in methane-air flat flames ». Combustion and Flame 44, 43-59.
- Champenois C. (1999),** « Interférométrie atomique avec l'atome de lithium: analyse théorique et construction d'un interféromètre, applications ». Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse III.
- CITEPA (2004, 2005),** Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique, www.citepa.org
- Crunelle B. (1995),** « Etude de flammes basse pression de méthane et d'éthane par couplage faisceau moléculaire – spectrométrie de masse avec ionisation par impact électronique ou multiphonique, et par modélisation ». Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Dagaut P., Lecomte F., Chevallier 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, 329-363.
- Dagaut P., Lecomte F., Chevallier S., Cathonnet M. (1999a),** « Mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide and simple fuels over an extended temperature range: experimental and detailed kinetic modeling ». Combustion Science and Technology. 148, 27-57.
- Dagaut P., Lecomte F., Chevallier S., Cathonnet M. (1999b),** « The Reduction of NO by Ethylene in a Jet-Stirred Reactor at 1 Atm : Experimental and Kinetic Modeling ». Combustion and Flame, 119, 494-504.
- De Soete G.G. (1978),** « Effets des fluctuations basse fréquence de la vitesse, de la composition et de la température de flammes sur les émissions d'oxyde d'azote ». Rapport IFP n°26189.

Références bibliographiques

Drake M.C., Clint R.J. (1991), « Calculations of NOx formation pathways in propagating laminar, high pressure premixed CH₄/air flames ». Combustion Science and Technology, 75, 261-285.

Dushman S. (1962). Scientific Foundations of Vacuum Technique, 2^{ème} edition, Lafferty J.M. Ed. 80.

ENERGIE PLUS n°275 du 15 novembre 2001© ATEE – ENERGIE PLUS - Tous droits réservés

El Bakali A., Dagaut P., Pillier L., Desgroux P., Pauwels J.F., Rida A., Meunier P. (2004), « Experimental and modeling study of the oxidation of natural gas in a premixed flame, shock tube and jet-stirred reactor ». Combustion and Flame, 137, 109-128.

El Bakali A., Pillier L., Desgroux P., Lefort B., Gasnot L., Pauwels J.F., Da Costa I. (2006), « NO Prediction in Natural Gas Flames using GDF-Kin[®]3.0 mechanism. NCN and HCN contribution to Prompt-NO Formation ». Fuel, 85, 896-909.

Etzkorn T., Muris S., Wolfrum J., Dembny C., Bockhorn H., Nelson P.F., Attia-Shahin A., Warnatz J. (1992), « Destruction and formation of NO in low pressure stoichiometric CH₄/O₂ flames ». 24th Symposium (International) on Combustion, 925-932.

Faravelli T., Frassoldati A., Ranzi E. (2003), « Kinetic Modeling of the Interactions between NO and HC ». Combustion and Flame, 132, 188-207.

Fenimore C.P., Jones G.W. (1961), « Oxidation of ammonia in flames ». Journal of Physical Chemistry 65, 298-303.

Fenimore C.P. (1971), « Formation of NO in premixed hydrocarbon flames ». 13rd Symposium (International) on Combustion, 373-380.

Garo A., Puechberty D. (1990), « Etude expérimentale de flammes méthane oxygène dopées avec de l'ammoniac ou du monoxyde d'azote - comparaison avec les résultats des modèles ». Bulletin de Société Chimique Belge, 99, 7, 473-481.

Garo A., Hilaire C., Puechberty D. (1992), « Experimental study of methane-oxygen flames doped with nitrogen oxide or ammonia. Comparaison with modeling ». Combustion Science and Technology, 86, 87-103.

Gasnot L. (1995), « Application du couplage de la fluorescence induite par laser et de la chromatographie à l'étude de la formation de NO dans les flammes basse pression méthane/air ». Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Gasnot L., Desgroux P., Pauwels J.F., Sochet L.R. (1999), « Detailed Analysis of Low-pressure Premixed Flames of CH₄ + O₂ + N₂ : A Study of Prompt-NO ». Combustion and Flame, 117, 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”.

Références bibliographiques

- Glarborg P., Karll B. (1991b)**, « Reburning: Process Paramemters, Implementation and NOx reduction potential ». Nordisk Gasteknisk Center, final report of the project EFP-89 journal nr 1323/89.17.
- 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, 1-27.
- Habeebullah M.B., Alasfour F.N., Branch M.C. (1990)**, « Structure and kinetics of CH₄/N₂O flames ». 23rd Symposium (International) on Combustion, 371-378.
- 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, 274-279.
- 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, 114, 274-279.
- Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. (1954)**, « Molecular Theory of gases and liquids ». John Wiley and Sons, Inc., New York.
- JANAF (1971)**, « Thermochemical tables ». National Standard Reference Data Service, NSRDS-NBS 37.
- 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 », 27th Symposium (International) on Combustion, 469-476.
- Kee R.J., Warnatz J., Miller J.A. (1983)**, « A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities and Diffusion Coefficients ». SANDIA National Laboratories Report, SAND83-8209.
- 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 National Laboratories Report, SAND86-8246, UC-401, Reprinted July 1992.
- Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. (1989)**, « Chemkin II : A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics ». SANDIA National Laboratories Report, SAND89-8009B, UC-706, Reprinted January 1993.
- Kennel C. (1989)**, « Mesures expérimentales et modélisation de la formation des oxydes d'azote dans des flammes d'hydrocarbures dopées à l'ammoniac ». Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen.
- Kent J.H. (1970)**, « A noncatalytic coating for platinul-rhodium thermocouples ». Combustion and Flame, 14, 279-282.
- Kilpinen P., Glarborg P., Hupa M. (1992)**, « Reburning Chemistry : a Kinetic Modeling Study ». Industrial & Engineering Chemistry Research, 31, 1477-1490.

Références bibliographiques

- Konnov A.A., De Ruyck J. (2000a)**, « Brief communication: the new route forming NO via NNH ». Combustion and Flame, 121, 548-550.
- Konnov A.A. (2000b)**, « Detailed Reaction Mechanism for Small Hydrocarbons Combustion », Release 0,5
<http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.
- Konnov A.A., De Ruyck J. (2001)**, « Temperature-dependent rate constant for the reaction $\text{NNH} + \text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{NO}$ ». Combustion and Flame, 125, 1258-1264.
- Konnov A.A., Dyakov I.V., De Ruyck J. (2005a)**, « Sampling Measurements of Nitric Oxide in Methane + Oxygen + Nitrogen flames doped with Ammonia ». European Combustion Meeting, April 2005, Louvain-la-Neuve, Belgium.
- Konnov A.A., Barnes F., Bromly J., Zhu J., Zhang D.K. (2005b)**, « The pseudo-catalytic promotion of nitric oxide by ethane at low temperatures ». Combustion and Flame, 141, 191-199.
- Knuth E.L., Kuluva N.M. (1967)**. A.G.A.R.D. Conf. Proc. Fr. 12, 1-277.
- Lazzara C.P., Biordi J.C., Papp J.F. (1973)**, « Concentration profiles for radical species in a methane-oxygen-argon flame ». Combustion and Flame, 21, 371-382.
- Lecomte F. (1999)**, « Etude Expérimentale et Modélisation de la Réduction des Oxydes d'Azote par Recombrûture au Gaz Naturel ». Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans.
- Lindstedt R., Lockwood F.C., Selim M.A. (1995)**, « A review of detailed kinetics of NOx formation and removal in C/N/H/O system ». Thermofluids Report TF/95/3 Mars 1995, Imperial College, London.
- Lissianski V.V., Zamansky V.M., Maly P.M., Sheldon M.S. (2001)**, « Reburning chemistry-mixing model ». Combustion and Flame, 125, 1310-1319.
- Ljungdahl B., Larfeldt J. (2001)**, « Optimised NH_3 injection in CFB boilers ». Powder Technology, 120, 55-62.
- Lyon R.K. (1975)**, « Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using ammonia », U.S. Patent 3, 900, 554.
- Mahnen G. (1973)**, « Contribution à l'étude du mécanisme de déflagration, Flammes éthylène-oxygène ». Thèse de Doctorat de l'Université Catholique de Louvain.
- Malte P.C., Pratt D.T. (1974)**, « The role of energy-releasing kinetics in NOx formation : fuel lean, jet stirred CO-air combustion ». Combustion Science and Technology, 9, 221.
- Marty E., Martin G.H. (2001)**, « La réduction sélective non catalytique des oxydes d'azote ». Conférence internationale NOXCONF 2001, « La pollution atmosphérique d'origine industrielle », Paris.

Mercier X. (2000), « Mesure de concentrations absolues d'espèces réactives minoritaires dans les flammes par la technologies d'absorption cavity ring - down spectroscopy ». Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Mercier X., Pillier L., El Bakali A., Carlier M., Pauwels J.F., Desgroux P. (2001), « NO Reburning Study Based on Species Quantification Obtained by Coupling LIF and Cavity Ring-Down Spectroscopy ». Faraday Discussions of the Chemical Society, 119, 305-319.

Miller J.A., Smooke M.D., Green R.M., Kee R.J. (1983), « Kinetic Modeling of the Oxidation of Amonia in Flames ». Combustion Science and Technology, 34, 149.

Miller J.A., Branch M.C., McLean W.J., Chandler D.W., Smooke M.D., Kee R.J. (1984), « The conversion of HCN to NO and N₂ in H₂-O₂-HCN-Ar flames at low pressure ». 20th Symposium (International) on Combustion, 673-684.

Miller J.A., Bowman C.T. (1989), « Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in combustion ». Progress in Energy and Combustion Science, 15, 287-338.

Miller J.A., Bowman C.T. (1990), « Erratum: Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion ». Progress in Energy and Combustion Science, 16, 347.

Moskaleva L.V., Lin M.C. (2000). « The spin-conserved reaction CH + N₂ → H + NCN: a major pathway to prompt NO studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modelling of rate constant ». Proceedings of the Combustion Institute 28, 2393-2401.

Muller C., Michel V., Scacchi G., Côme G.M. (1995), « THERGAS : A Computer Program for the Evaluation of Thermochemical Data of Molecules and Free Radicals in the Gas Phase ». J. Chim. Phys., 92, 1154-1178.

Musick M. (1997), « Etude de la formation des précurseurs des suies dans les flammes pré-mélangées de méthane et d'éthylène ». Thèse de Doctorat de l'Université Catholique de Louvain, Belgique.

Narayan S., Rajan S. (1998), « Superequilibrium O concentrations and prompt NO formation in laminar premixed methane-air flames ». Combustion Science and Technology, 139, 159-171.

Nishioka M., Nakagawa S., Ishikawa Y., Takeno T. (1994), « NO emission characteristics of methane-air double flame ». Combustion and Flame, 98, 127-138.

Olsson J.M., Andersson L.L. (1987), « Sensitivity Analysis Based on an Efficient Brute-Force Method, Applied to an Experimental CH₄/O₂ Premixed Laminar Flame ». Combustion and Flame, 67, 99-109.

Peeters J., Mahnen G. (1973), « Reaction mechanisms and rate constants of elementary steps in methane-oxygen flames ». 14th Symposium (International) on Combustion, 133-146.

Perry R.A. (1988), « NO reduction using sublimation of cyanuric acid ». U.S. Patent 4, 731, 231.

Références bibliographiques

Pillier L. (2003), « Formation de monoxyde d'azote dans des flammes prémélangées CH₄/C₂H₆/C₃H₈/O₂/N₂ : Etude expérimentale par diagnostics laser et modélisation ». Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Puechberty D. (1980), « Contribution à l'étude de la formation des oxydes d'azote à partir d'additif azoté dans une flamme d'hydrocarbure et d'oxygène ». Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de l'Université de Rouen.

Rahinov I., Ditzian N., Goldman A., Cheskis S. (2004), « Intracavity laser absorption spectroscopy of NH₂ in methane/air flames doped with N₂O, NO and NH₃ ». 30th Symposium (International) on Combustion, 1575-1582.

Rigby K., Klatt A., Libuda T., Zurbig J. (2001), « La SCR : la technique de réduction des NOx la plus efficace dans les grandes installations de combustion ». Conférence internationale NOXCONF 2001, « La pollution atmosphérique d'origine industrielle », Paris.

Ritter E.R., Bozzelli J.W. (1994), « Therm : Thermo Estimation for Radical and Molecules ». Revision 4.5.

Rosenstock H. M., Draxl K., Steiner B. W., Herron J. T. (1977), « Energetics of gaseous ions ». Journal of Physical and Chemical Reference Data, 6.

Schelb D. (2000), « Vergleich und Verbesserung von Reaktionsmechanismen zur NO/CH₄-Kinetik für T≥920 K anhand von Stömungsreaktor- und Rührkesselexperimenten ». Thèse de Doctorat de l'Institut für Verbrennungstechnik, DLR Stuttgart.

Schöbel A. (2000), « Experimentelle und numerische Untersuchung des Bezolabbaus im Strömungsreaktor bei mittleren Temperaturen ». Rapport de Projet, Karlsruhe, Allemagne.

Schöbel A., Class A.G., Krebs L., Braun-Unkhoff M., Wahl C., Frank P. (2001), « Thermal destruction of benzene ». Chemosphere, 42, 591-599.

Shapiro A.H. (1953). Dynamics and Thermodynamics of Compressible fluid Flows, Runold Press.

Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner Jr. W.C., Lissianski V.V., Qin Z. (1999), « Mechanism Gas Research Institute 3.0 »
<http://www.me.berkley.edu/gri-mech/>

Smith G. P. (2003), « Evidence of NCN as a flame intermediate for prompt NO ». Chemical Physics Letters, 367, 541-548.

Stearns C.A., Kohl F.J., Fryburg G.C., Miller R.A. (1979). Tenth. Materials Res. Symp. on characterisation of high temperature vapours and gases. NBS Special Public. 561, Vol.1, 303.

Sullivan N., Jensen A., Glarborg P., Day M.S., Grcar J.F., Bell J.B., Pope C.J., Kee R.J. (2002), « Ammonia conversion ad NOx formation in laminar coflowing nonpremixed methane-air flames ». Combustion and Flame, 131, 285-298.

Références bibliographiques

- Thoman J.W., Mc Ilroy 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*, 104, 21, 4953.
- Thorne L.R., Branch M.C., Chandler D.W., Kee R.J., Miller J.A. (1986)**, « Hydrocarbon/nitric oxide interactions in low- Pressure flames ». 21st Symposium (International) on Combustion, 965-977.
- Tree D.R., Clark A.W. (2000)**, « Advanced reburning measurements of temperature and species in a pulverized coal flame ». *Fuel*, 79, 1687-1695.
- Turbiez A. (1998)**, « Etude expérimentale et modélisation de la combustion du gaz naturel dans des flammes laminaires prémélangées ». Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Van Driel J., Giesen B., Berryman A., Sampat S., Enevoldsen S.S., Jensen-Holm H. (2001)**, « BudelZink définit un nouveau standart pour la réduction de NOx dans un atelier d'acide sulfurique ». Conférence internationale NOXCONF 2001, « La pollution atmosphérique d'origine industrielle », Paris.
- Vandooren J., Balakhnin V.P., Van Tiggelen P.J. (1981)**. *Archivum Combustionis*, Vol. 1, N°3/4, 239.
- Vandooren J., Branch M.C., Van Tiggelen P.J. (1992)** ; « Comparison of the structure of stoichiometric $CH_4/N_2O/Ar$ and $CH_4/O_2/Ar$ flames by molecular beam sampling and mass spectrometric analysis ». *Combustion and Flame* 90, 247-258.
- Wagner H.W., Bonne U., Grewer T. (1960)**. *Zeitschrift für Physicaliche Chemie*, Frankfurt/Main, 26, 93.
- 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, 93-106.
- Williams B.A., Fleming J.W. (1995)**, « Comparison of species profiles between O_2 and NO_2 oxidizers in premixed methane flames ». *Combustion and Flame*, 100, 571-590.
- Williams B.A., Fleming J.W. (1997)**, « Radical species in low pressure methane flames containing fuel nitrogen compounds ». *Combustion and Flame*, 110, 1-13.
- Williams B.A., Pasternack L. (1997)**, « The effect of nitric oxide on premixed flames of CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 and C_2H_2 ». *Combustion and Flame*, 111, 87-110.
- Wolfrum J. (1972)**, « Bildung von Stickstoffoxiden bei der Verbrennung ». *Chemie Ingenieur Technik – CIT*, 44, 656-659.

Références bibliographiques

Zabarnick S. (1991a), « A comparison of CH₄/NO/O₂ and CH₄/N₂O flames by LIF diagnostics and chemical kinetic modeling ». Spring Meeting of the Western States Section/The Combustion Institute, Boulder, Colorado, March 1991.

Zabarnick S. (1991b), « Laser-induced fluorescence diagnostics and chemical kinetic modeling of a CH₄/NO₂/O₂ flame at 55 Torr ». Combustion and Flame, 85, 27-50.

Zamansky V.M., Ho L., Maly P.M., Seeker W.R. (1996), « Reburning promoted by nitrogen and sodium containing compounds ». 26th Symposium (International) on Combustion, 2075-2082.

Zamansky V.M., Maly P.M., Seeker W.R. (1998), « Byproducts emissions in reburning and advanced reburning technologies ». Combustion Science and Technology, 134, 389-405.

Zeldovich Y.B. (1946), « The oxidation of nitrogen in combustion and explosions », Acta Physicochimica URSS, 21, 557-628.

ANNEXES

ANNEXE I

Synthèse des réglementations européennes et françaises

Les réglementations européennes

La directive n°96/62/CE du 27 septembre 1996 définit le cadre de l'évaluation et de la gestion de la qualité de l'air dans l'Europe communautaire. Son but est de définir les bases d'une stratégie commune visant :

- ◆ à définir et fixer des objectifs concernant la qualité de l'air ambiant dans la Communauté,
- ◆ à disposer d'informations sur la qualité de l'air,
- ◆ à maintenir la qualité de l'air quand elle est bonne et à l'améliorer dans les autres cas.

Le territoire de chaque Etat Membre doit être découpé en zones pour lesquelles les modalités d'évaluation de la qualité de l'air sont définies en fonction de ses caractéristiques de population et de pollution. Cette démarche se trouve déclinée dans les quatre directives filles déjà parues:

- ◆ **La directive n°1999/30/CE du 22 avril 1999** fixe les valeurs limites pour le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant.

Valeurs guides OMS (1977)	40 microgrammes/m ³ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour une exposition sur l'année 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une exposition sur 1 h
---------------------------	---

	Valeurs seuils ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air)	Echéance
NO ₂	200 (valeur horaire à ne pas dépasser plus de 18 fois par an) 40 (en moyenne annuelle) 400 (seuil d'alerte sur 3 heures consécutives)	à respecter d'ici le 1 ^{er} janvier 2010
NOx (NO + NO ₂)	30 (en moyenne annuelle pour la protection des végétaux)	à respecter d'ici le 19 juillet 2001

Directive européenne du 22 avril 1999 relative à la qualité de l'air ambiant.

- ◆ **La directive n°2000/69/CE du 16 novembre 2000** concerne les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant.
- ◆ **La directive n°2002/3/CE du 12 février 2002** est relative à l'ozone dans l'air ambiant.
- ◆ **La directive (2001/81/CE) du 23 octobre 2001** fixe des plafonds d'émissions nationaux pour certains polluants atmosphériques suite au protocole de Göteborg (1

décembre 1999). Les polluants visés sont SO₂, les NOx, les COV et NH₃. Cette directive fixe des plafonds d'émissions pour chacun des Etats membres à l'horizon 2010. De plus chaque Etat membre doit établir un programme national de réduction de ces émissions.

Article 5 de la directive du 23 octobre 2001

Objectifs environnementaux intermédiaires

Les plafonds d'émission nationaux indiqués à l'annexe I ont pour objectif d'atteindre, d'ici à 2010 pour l'ensemble de la Communauté, l'essentiel des objectifs environnementaux intermédiaires ci-après :

a) Acidification

Les zones présentant un dépassement des charges critiques doivent être réduites d'au moins 50 % (dans chaque cellule de la grille) par rapport à la situation de 1990.

b) Exposition à l'ozone au sol en rapport avec la santé

La charge d'ozone au sol dépassant le niveau critique pour la santé humaine (AOT60 = 0) est réduite de deux tiers dans toutes les cellules de la grille par rapport à la situation de 1990. En outre, la charge d'ozone au sol ne doit dépasser la limite absolue de 2,9 ppm.h dans aucune des cellules de la grille.

c) Exposition à l'ozone au sol en rapport avec la végétation

La charge d'ozone au sol dépassant le seuil critique pour les cultures et la végétation semi-naturelle (AOT40 = 3 ppm.h) est réduite d'un tiers dans toutes les cellules de la grille par rapport à la situation de 1990. En outre, la charge d'ozone au sol ne dépasse la limite absolue de 10 ppm.h, qui représente un excédent du niveau critique de 3 ppm.h, dans aucune des cellules de la grille.

PAYS	SO ₂ Kilotonnes	NOx Kilotonnes	COV Kilotonnes	NH ₃ Kilotonnes
Autriche	39	103	159	66
Belgique	99	176	139	74
Danemark	55	127	85	69
Finlande	110	170	130	31
France	375	810	1 050	780
Allemagne	520	1 051	995	550
Grèce	523	344	261	73
Irlande	42	65	55	116
Italie	475	990	1 159	419
Luxembourg	4	11	9	7
Pays-Bas	50	260	185	128
Portugal	160	250	180	90
Espagne	746	847	662	353
Suède	67	148	241	57
Royaume-Uni	583	1 167	1 200	297
CE 15	3 850	6 519	6 510	3 110

Annexe I : Plafonds d'émission nationaux pour le SO₂, les Nox, les COV et le NH₃ à atteindre d'ici à 2010 (directive du 23 octobre 2001)

Ces plafonds d'émission nationaux sont conçus pour atteindre l'essentiel des objectifs environnementaux intermédiaires énoncés à l'article 5. La réalisation de ces objectifs devrait entraîner une réduction de l'eutrophisation des sols telle que les zones de la Communauté où les dépôts d'azote nutritif dépassent les charges critiques se verront réduites de 30 % par rapport aux chiffres de 1990.

- ◆ La directive n°2004/107/CE du 15 décembre 2004 est relative aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et aux métaux lourds dans l'air.

Les réglementations françaises

La Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie du 30 décembre 1996

reconnaît un droit fondamental pour le citoyen : "respirer un air qui ne nuise pas à sa santé" (art.1). Elle met l'accent sur la surveillance de la qualité de l'air avec la mise en place d'un dispositif fixe de mesure dans les agglomérations de plus de 100000 habitants et une évaluation de la qualité de l'air sur l'ensemble du territoire. Elle définit également les mesures d'urgence en cas d'alerte à la pollution atmosphérique. Elle rend obligatoires les Plans de Déplacements Urbains dans les agglomérations de plus de 100 000 habitants, et elle définit le Plan Régional de la Qualité de l'Air ainsi que le Plan de Protection de l'Atmosphère. Elle a été suivie de décrets d'application visant ses différents articles :

- ◆ **Décret n°98-360 du 6 mai 1998** qui fixe les objectifs de qualité, les seuils d'alerte et les valeurs limites pour le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules, l'ozone, le monoxyde de carbone, le plomb et le benzène,
- ◆ **Décret n°98-361 du 6 mai 1998** qui est relatif à l'agrément des organismes de surveillance de la qualité de l'air,
- ◆ **Décret n°98-362 du 6 mai 1998** dont l'objet est le Plan Régional de la Qualité de l'Air (PRQA),
- ◆ **Décret n°2001-449 du 25 mai 2001** qui définit les Plans de Protection de l'Atmosphère et qui établit les mesures pouvant être mises en œuvre pour réduire les émissions des sources de pollution atmosphérique,
- ◆ **Décret n°2002-213 du 15 février 2002**, qui modifie le décret n°98-360 du 6 mai 1998, ce dernier décret prend, en particulier, en compte les directives européennes du 22 avril 1999 et du 16 novembre 2000,
- ◆ **Décret n°2003-1085 du 19 novembre 2003**, qui modifie le décret n°98-360 du 6 mai 1998, ce dernier décret transpose la directive européenne 2002/3/CE du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant.



Ces valeurs sont issues des décrets français n° 2002-213 du 15 février 2002 et n° 2003-1085 du 12 novembre 2003.

Les seuils d'information et les seuils d'alerte sont gérés tous les jours (7j./7j.).

Polluant	Type	Période considérée	Valeur	Mode de calcul et remarques
Dioxyde d'azote	Objectif de qualité	Année civile	40 µg/m ³	Moyenne
	Seuil de recommandation et d'information	Horaire	200 µg/m ³	Moyenne
	Seuil d'alerte	Horaire	400 µg/m ³	Moyenne
		Horaire	200 µg/m ³	si la procédure d'information a été déclenchée la veille et le jour même et que les prévisions font craindre un dépassement le lendemain
	Valeur limite protection de la santé humaine	Année civile	200 µg/m ³	centile 98 des moyennes horaires (jusqu'au 31/12/2009)
		Année civile [*]	250 µg/m ³ (pour 2005)	centile 99,8 des moyennes horaires (200 µg/m ³ à compter du 01/01/2010)
		Année civile [*]	50 µg/m ³ (pour 2005)	Moyenne (40 µg/m ³ à compter du 01/01/2010)
	Valeur limite protection de la végétation	Année civile	30 µg/m ³ (pour les NO _x)	Moyenne

D'après ORAMIP : Observatoire régional de l'air en Midi – Pyrénées (mise à jour du 07.02.2005).

Le programme national de réduction des émissions de polluants a été adopté le 8 juillet 2003. L'objectif est de réduire les émissions de NOx de 1411 kt à 810 kt (- 42%). Suivant le type d'installation les normes diffèrent. Par exemple pour les chaudières existantes c'est la réglementation de l'arrêté ministériel du 30 juillet 2003 qui doit être respectée. Pour l'industrie verrière c'est l'arrêté ministériel du 12 mars 2003 qui doit être pris en compte. Ce programme concerne aussi les réductions des émissions de NOx du résidentiel tertiaire, du transport routier et des engins mobiles non routier.

L'arrêté ministériel **du 20 juin 2002** donne des valeurs limites des installations nouvelles, et l'arrêté ministériel **du 30 juillet 2003** définit les normes pour les chaudières existantes.

 <p>Valeurs limites installations existantes (AM du 30 juillet 2003 applicables à partir de 2008</p>	 <p>Valeurs limites installations nouvelles (AM du 20 juin 2002)</p>
<ul style="list-style-type: none">Installations utilisant des combustibles solides : 600 mg/Nm³ (si P > 500 MWth : 500 mg/Nm³, 200 mg/Nm³ à partir de 2016)Installations utilisant des combustibles liquides : 600 mg/Nm³ pour la tranche 20-50 MWth, 450 mg/Nm³ pour la tranche 50-500 MWth; 400 mg/Nm³ si P > 500 MWthInstallations utilisant du gaz naturel : 225 mg/Nm³ (si P > 500 MWth : 200 mg/Nm³)	<ul style="list-style-type: none">Installations > 300 MWth : 200 mg/Nm³ sauf pour le gaz naturel (100 mg/Nm³)Installations 100-300 MWth : 200 mg/Nm³ sauf pour le gaz naturel (120 mg/Nm³) et la biomasse (300 mg/Nm³)Installations 50-100 MWth : 400 mg/Nm³ sauf pour le gaz naturel (120 mg/Nm³) et autres combustibles gazeux (200 mg/Nm³)

**D'après la présentation de M. Rico du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD)
(Journée d'études CITEPA 2004 : www.citepa.org)**

La France (d'après MEED, selon source OCDE), apparaît comme le pays industrialisé, qui après le Japon émet le moins de NOx par habitant. Trois fois moins notamment que les Etats-Unis.

ANNEXE II

Obtention d'un faisceau moléculaire

La nature de l'écoulement d'un gaz à travers un système d'extraction, par exemple un cône en quartz, est régie par la relation qui exprime le nombre de Knudsen Kn_0 (**Dushman, 1962**) en fonction du libre parcours moyen (λ) des molécules de gaz prélevées au niveau de l'orifice du système d'extraction et du diamètre (d_0) de cet orifice :

$$Kn_0 = \frac{\lambda}{d_0} \quad (\text{relation 1})$$

Le libre parcours moyen (λ) est une grandeur qui dépend de la température, de la pression et de la nature de l'espèce chimique considérée. Dans l'hypothèse où l'espèce considérée peut être assimilée à une sphère rigide, λ peut s'exprimer au moyen de la relation suivante :

$$\lambda = \frac{k_B \times T_0}{\sqrt{2} \times \pi \times \sigma^2 \times P_0} \text{ (m)} \quad (\text{relation 2})$$

avec k_B : constante de Boltzmann = $1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K,

T_0 : température des gaz échantillonés (K),

P_0 : pression dans l'enceinte de combustion (Pa),

σ^2 : section efficace de collision (m^2).

A titre d'exemple, les valeurs de σ pour quelques gaz types sont les suivantes :

$$\sigma(\text{He}) = 2,6 \times 10^{-10} \text{ m},$$

$$\sigma(\text{Ar}) = 3,2 \times 10^{-10} \text{ m},$$

$$\sigma(\text{N}_2) = 3,7 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

A partir des relations (1) et (2), il devient possible d'exprimer le nombre de Knudsen différemment :

$$Kn_0 = \frac{\lambda}{d_0} = \frac{k_B \cdot T_0}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot P_0 \cdot d_0} \quad (\text{relation 3})$$

Selon la valeur du nombre de Knudsen, il est possible de définir le type d'écoulement.

On distingue trois cas :

- **Si $Kn_0 > 10$** : l'écoulement est considéré comme moléculaire, un jet effusif est obtenu. Le nombre de Knudsen atteint ces valeurs élevées lorsque le diamètre de l'orifice d_0 est petit et lorsque le libre parcours moyen des molécules est grand. De plus, λ sera d'autant plus grand que T_0 sera élevée ou P_0 sera faible. Dans cette configuration, la contribution des

collisions entre particules est alors négligeable, et l'écoulement est limité par les collisions entre les molécules et les parois de l'orifice de prélèvement. L'échantillonnage est alors perturbé par les couches limites qui stagnent à proximité de la paroi de l'orifice d'extraction.

- **Si $Kn_0 < 10^{-2}$** : l'écoulement est considéré comme visqueux, et le gaz est assimilé macroscopiquement à un milieu homogène et continu. Le libre parcours moyen des molécules est faible comparé au diamètre de l'orifice de prélèvement. Ainsi, les collisions entre molécules sont beaucoup plus fréquentes que les collisions avec les parois. Ces collisions inter-moléculaires prédominent et caractérisent le flux.
- **$10^{-2} < Kn_0 < 10$** : ces valeurs intermédiaires du nombre de Knudsen correspondent à un écoulement intermédiaire, dont les caractéristiques dépendent des deux types de collisions.

Il est primordial dans l'analyse de la structure des flammes d'éviter toute modification de la composition au cours de prélèvements, et en travaillant avec un diamètre de l'orifice du cône de 100 μm , la condition $Kn_0 < 10^{-2}$ n'est donc pas rigoureusement vérifiée, mais la valeur du nombre de Knudsen est telle que l'écoulement conserve essentiellement un caractère continu.

Le prélèvement d'un échantillon gazeux via un écoulement moléculaire est intéressant car dans ce mode d'écoulement, les collisions inter-moléculaires sont négligeables. De ce fait, la composition chimique du gaz ne sera pas modifiée et donc l'échantillon est alors parfaitement représentatif du milieu réactionnel échantillonné. Le jet moléculaire peut être obtenu soit par effusion du gaz à travers un orifice d'extraction très étroit ($Kn_0 > 10$), soit par l'intermédiaire d'une détente libre isentropique. Dans ce dernier cas, l'échantillonnage n'est pas perturbé par les couches limites qui stagnent près de la paroi de l'orifice de prélèvement. C'est pourquoi ce mode de formation du faisceau moléculaire doit être favorisé.

Le régime supersonique est atteint lorsque les atomes subissent suffisamment de collisions pour permettre de maintenir un équilibre thermodynamique local et assurer la transformation d'enthalpie interne en énergie cinétique de translation. Ainsi, le jet de détente libre supersonique est obtenu dès lors que le libre parcours moyen des molécules de gaz est inférieur au diamètre de la sonde d'extraction ($Kn_0 < 1$) et que le rapport des pressions de part et d'autre de l'orifice de prélèvement est supérieur à 2. En supposant qu'il n'y a pas d'échange de chaleur à la paroi de l'orifice de la sonde, la détente est isentropique par suite du

caractère réversible du processus. Au cours d'une telle détente, l'énergie thermique des molécules présentes dans l'échantillon gazeux est convertie en énergie cinétique "dirigée", c'est à dire ici dans l'axe du prélèvement. Ce phénomène s'accompagne donc d'une augmentation de la vitesse d'écoulement des molécules, mais également d'une diminution de la température, de la pression et de la densité.

L'évolution des propriétés d'un gaz lors de la détente peut être prédite par la dynamique des fluides à partir des hypothèses suivantes :

- l'expansion est adiabatique et réversible, et par conséquent isentropique,
- le gaz est parfait,
- l'écoulement est monodimensionnel, c'est à dire que les variations des propriétés du fluide dans une direction perpendiculaire aux lignes de courant sont négligeables par rapport aux variations observées dans la direction de l'écoulement,
- le jet est libre, ainsi il se propage dans le vide.

Pour un gaz parfait en écoulement isentropique, l'évolution de ces paramètres peut être décrite par les équations suivantes (**Shapiro, 1953**) :

$$\frac{P}{P_0} = \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_{(z)}^2 \right]^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \quad (\text{relation 4})$$

$$\frac{T}{T_0} = \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_{(z)}^2 \right]^{-1} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (\text{relation 5})$$

$$\frac{n}{n_0} = \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_{(z)}^2 \right]^{\frac{1}{1-\gamma}} \quad (\text{relation 6})$$

avec T : température (K)

P : pression (Pa)

n : densité moléculaire (molécules/m³)

γ : rapport des capacités calorifiques C_p/C_v du gaz prélevé

Dans ces relations, l'indice "0" désigne la valeur des différentes grandeurs au niveau du prélèvement. Le terme (z) correspond à la position considérée du faisceau dans l'axe du prélèvement. Le nombre de Mach $M_{(z)}$ représente la vitesse des molécules à la position (z) comparée à la vitesse du son pour le même gaz. Le jet gazeux est considéré comme supersonique si $M = v/c > 1$, où v et c sont les vitesses locales d'écoulement du fluide et de

propagation du son, et comme hypersonique si $M > 4$. Dans le cas où $M < 1$, on parlera de jet subsonique.

Selon la valeur de M , et à une distance (z) de l'orifice de prélèvement, il est possible de décrire l'évolution du nombre de Mach $M_{(z)}$ lors du processus de détente :

- **pour $1 < M < 4$** , $M_{(z)}$ est décrit à l'aide d'un polynôme d'ordre 3 (**Stearns et al., 1979**) :

Valeur de γ	domaine	Polynôme
5/3	$0 < (z/d_0) < 1,665$	$M_{(z)} = 1,000 + 1,671 (z/d_0) + 0,0471 (z/d_0)^3$
5/3	$-0,8977 < (z/d_0) < 0$	$M_{(z)} = 1,000 + 1,671 (z/d_0) - 0,6912 (z/d_0)^3$
7/5	$0 < (z/d_0) < 2,228$	$M_{(z)} = 1,000 + 1,441 (z/d_0) - 0,0190 (z/d_0)^3$
7/5	$-1,041 < (z/d_0) < 0$	$M_{(z)} = 1,000 + 1,441 (z/d_0) - 0,4433 (z/d_0)^3$
9/7	$0 < (z/d_0) < 2,852$	$M_{(z)} = 1,000 + 1,174 (z/d_0) - 0,0150 (z/d_0)^3$
9/7	$-1,278 < (z/d_0) < 0$	$M_{(z)} = 1,000 + 1,174 (z/d_0) - 0,2398 (z/d_0)^3$

- **pour $M > 4$** , $M_{(z)}$ est décrit par la relation d'**Ashkenas et Sherman (1966)** :

$$M_{(z)} = A \left(\frac{z}{d_0} \right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}{2A \left(\frac{z}{d_0} \right)^{\gamma-1}} \quad (\text{relation 7})$$

Dans cette relation, A correspond à une constante fonction de γ :

- $A = 3,33$ pour $\gamma = 5/3$ (cas de Ar ou He)
- $A = 3,65$ pour $\gamma = 7/5$ (cas de N₂ ou H₂)

Souvent on utilise une relation approximative (7b) pour calculer le nombre de Mach

$$M_{(z)} \approx A \left(\frac{z}{d_0} \right)^{\gamma-1} \quad (\text{relation 7b})$$

Le processus de détente va permettre d'atteindre un régime d'écoulement moléculaire des gaz, régime propice à une analyse représentative de l'échantillon gazeux. Près de l'orifice du cône, la fréquence des collisions entre atomes assure l'uniformisation du jet qui est alors bien décrit par une approximation de milieu continu, où les équations habituelles d'hydrodynamiques sont valables. Au cours de la détente du gaz, la densité du gaz décroît rapidement et avec elle le nombre de collisions par unité de temps. La thermalisation du jet n'a plus lieu et on parle de « gel » du jet car les propriétés thermodynamiques sont figées. La transition entre les deux régimes est continue mais on peut évaluer la position Z_t de cette zone

de gel comme le point où la température cesse de décroître. (Champenois, 1999). Ce changement de régime est caractérisé par une valeur spécifique du nombre de Mach appelé nombre de Mach terminal M_t . Il est possible de le déterminer à partir de la relation suivante

(Knuth et Kuluva, 1967) :
$$M_t = 1,2 \cdot Kn_0 \frac{1-\gamma}{\gamma} \quad (\text{relation 8})$$

En effet, durant la détente isentropique, la densité au sein du jet diminue au fur et à mesure que $M_{(z)}$ augmente, jusqu'au moment où la probabilité de collisions inter-moléculaires devient quasiment nulle: le gaz est alors dans un état raréfié ou « gelé » (Figure A.1). Il en résulte une diminution importante des degrés de liberté de vibration, rotation et translation des molécules du gaz qui confère au faisceau un caractère quasi-monocinétique.

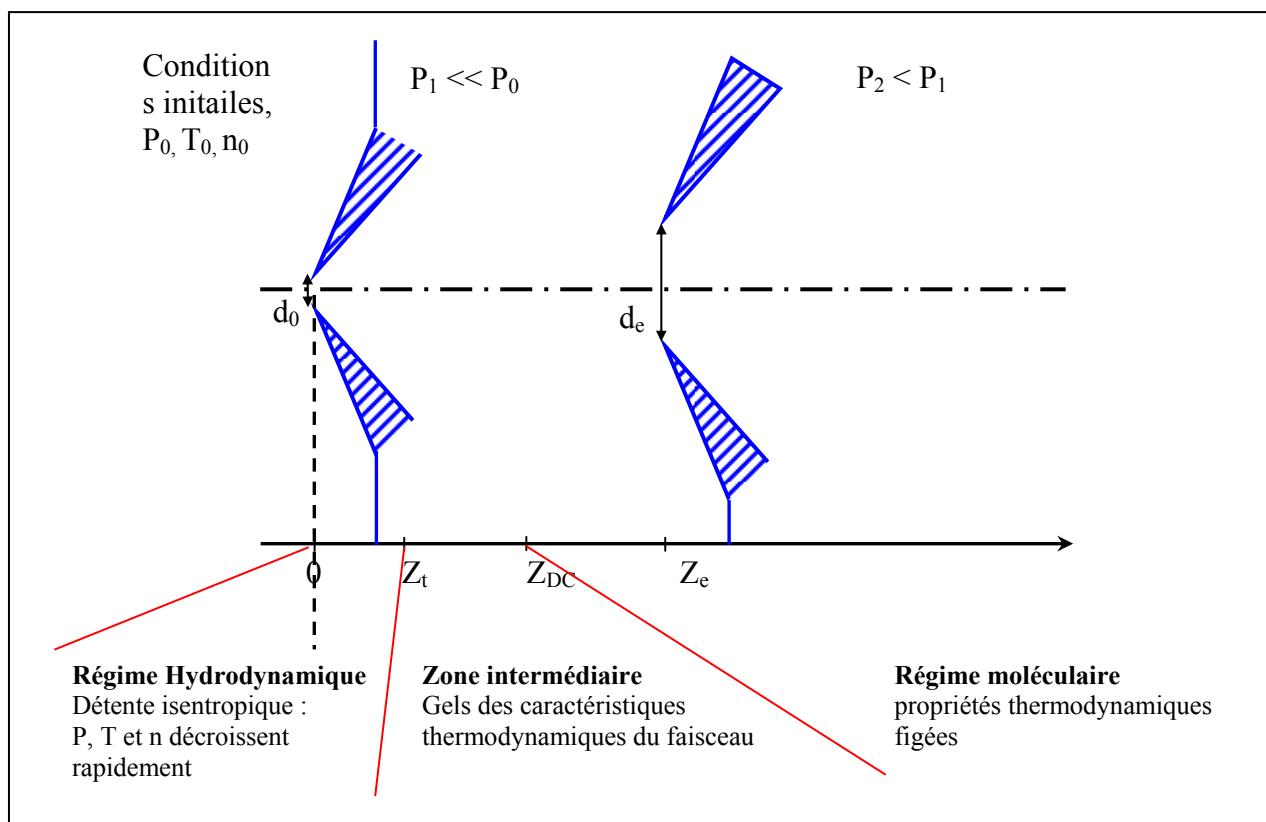


Figure A.1. Caractéristiques des régimes.

Avec d_0 : diamètre de l'orifice

d_e : diamètre de l'écorceur

Z_t : zone du gel ou zone de silence (position du nombre de Mach Terminal M_t)

Z_{DC} : position de la surface de dernière collision

Z_e : zone de l'écorceur.

Au moment précis où $M_{(z)}$ atteint cette valeur limite M_t , (pour $z = z_t$) la transition du régime d'écoulement en régime moléculaire est atteinte (**Figure A.1**). Pour l'analyse d'espèces chimiques particulièrement réactives, il est intéressant d'atteindre ce régime d'écoulement le plus rapidement possible afin de « geler » les réactions chimiques et donc de conserver la représentativité de l'échantillon gazeux.

La **Figure A.2** représente la structure du faisceau moléculaire. La pression du gaz résiduel dans la première enceinte induit un système d'ondes de choc à la périphérie du jet (bouteille de choc) et un front de choc, appelé disque de Mach, normal à la direction de propagation du jet.

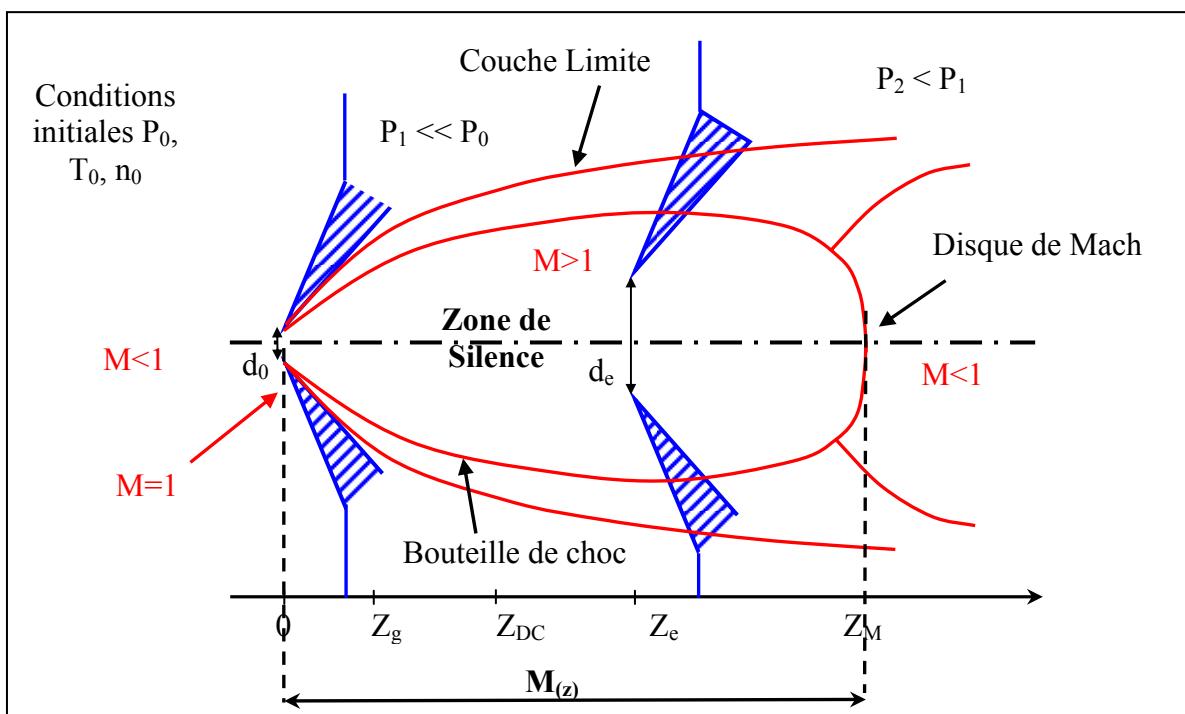


Figure A.2. Zone de formation du faisceau moléculaire.

Avec d_0 : diamètre de l'orifice

de : diamètre de l'écorceur

Z_t : zone du gel ou zone de silence (position du nombre de Mach Terminal M_t)

Z_{DC} : position de la surface de dernière collision

Z_e : zone de l'écorceur

Z_M : Disque de Mach (retour à une vitesse subsonique), limite de la zone du silence.

Pour éviter la formation du disque de Mach qui provoquerait une augmentation d'entropie et par conséquent un retour vers un écoulement subsonique, un second cône, appelé écorceur, est placé en amont de la position z_M . L'écorceur permet également de sélectionner la

Annexe II : Obtention d'un faisceau moléculaire

partie centrale du faisceau moléculaire qui est la moins perturbée par des collisions avec le gaz résiduel.

Bier et Schimdt (1961) ont définit la position du disque de Mach par la relation

suivante : $Z_M = 0,67 \times d_0 \times \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{1}{2}}$ **(relation 9)**

avec P_0 : pression en amont de l'orifice

P_1 : pression du gaz résiduel en aval de l'orifice.

La transition entre le régime hydrodynamique et le régime moléculaire n'est pas abrupte et la zone de dernière collision, qui limite vraiment le régime moléculaire est en aval de la zone de gel thermodynamique du jet. (Voici l'estimation de la position Z_{DC} de la surface de dernière collision : $Z_{DC} \propto d \cdot P_0^{9/11} \cdot T_0^{-12/11}$ **(relation 10)**

Après Z_{DC} , chaque atome du jet continue sa trajectoire à partir de la dernière collision qu'il subit, indépendamment des autres atomes du jet et le jet se comporte comme s'il était émis par une sphère, à un rayon Z_{DC} de l'orifice.

Références bibliographiques

Ashkenas H., Sherman F.S. (1966), « Rarefied Gas Dynamics ». Proc. of the 4th (International) Symposium, vol. 2, De Leeuw J.H., Ed., 84.

Bier K., Schmidt B. (1961), Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik (ZAMP), 13, 493.

Champenois C. (1999), « Interférométrie atomique avec l'atome de lithium: analyse théorique et construction d'un interféromètre, applications ». Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse III.

Dushman S. (1962). Scientific Foundations of Vacuum Technique, 2^{ème} édition, Lafferty J.M. Ed. 80.

Knuth E.L., Kuluva N.M. (1967). A.G.A.R.D. Conf. Proc. Fr. 12, 1-277.

Shapiro A.H. (1953). Dynamics and Thermodynamics of Compressible fluid Flows, Runold Press.

Stearns C.A., Kohl F.J., Fryburg G.C., Miller R.A. (1979). Tenth. Materials Res. Symp. on characterisation of high temperature vapours and gases. NBS Special Public. 561, Vol.1, 303.

ANNEXE III

Bilan matière

Par définition, les rapports C/O et C/H doivent rester constants en tout point de la flamme

et égaux respectivement à $\left(\frac{X_{CH_4}}{2X_{O_2}} \right)_{mélange initial}$ et $\left(\frac{X_{CH_4}}{4X_{CH_4}} \right)_{mélange initial}$.

Ainsi, quelle que soit la flamme étudiée, les deux relations doivent être respectées :

$$\left(\frac{C}{H} \right) = \left(\frac{X_{CH_4}}{4X_{CH_4}} \right)_{mélange initial} = 0,25$$

$$\left(\frac{C}{H} \right) = \left(\frac{2X_{C_2H_2} + 2X_{C_2H_4} + 2X_{C_2H_5} + 2X_{C_2H_6} + 3X_{C_3H_6} + X_{CH_2} + X_{CH_3} + X_{CH_4} + X_{HCN} + X_{CO} + X_{CO_2}}{X_H + 2X_{H_2} + 2X_{CH_2} + 3X_{CH_3} + 4X_{CH_4} + X_{OH} + 2X_{H_2O} + 2X_{C_2H_2} + 4X_{C_2H_4} + 5X_{C_2H_5} + 6X_{C_2H_6} + 6X_{C_3H_6} + 3X_{NH_3}} \right)_{flamme}$$

et

$$\left(\frac{C}{O} \right) = \left(\frac{X_{CH_4}}{2X_{O_2}} \right)_{mélange initial} = 0,23$$

$$\left(\frac{C}{O} \right) = \left(\frac{2X_{C_2H_2} + 2X_{C_2H_4} + 2X_{C_2H_5} + 2X_{C_2H_6} + 3X_{C_3H_6} + X_{CH_2} + X_{CH_3} + X_{CH_4} + X_{HCN} + X_{CO} + X_{CO_2}}{2X_{O_2} + 2X_{CO_2} + X_{CO} + X_{H_2O} + X_O + X_{OH} + X_{NO}} \right)_{flamme}$$

Les rapports C/O et C/H ainsi calculés sont présentés pour les quatre flammes étudiées sur la **Figure B.1**. Ces rapports C/O et C/H sont proches des valeurs attendues dans les gaz brûlés. On peut noter par contre des différences à proximité du brûleur et dans le front de flamme liées aux incertitudes expérimentales (résolution spatiale et calibrage).

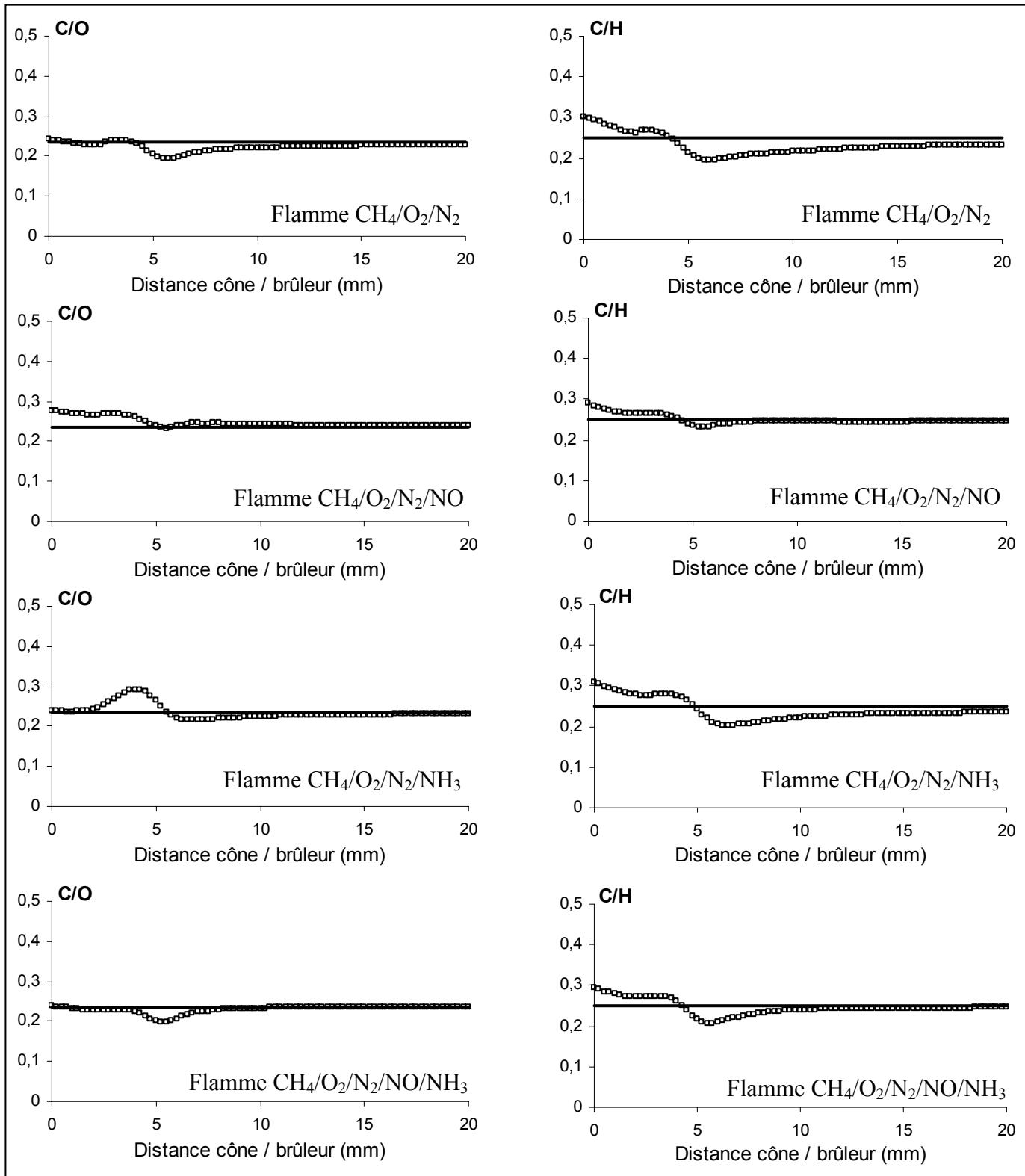


Figure B.1. Rapports C/O et C/H expérimentaux obtenus dans les quatre flammes étudiées (symboles : bilans expérimentaux ; traits pleins : bilan théoriques).

CHAPITRE I

Figure I.1. Mécanismes simplifiés de production de l'ozone.....	5
Figure I.2. Mécanisme proposé par Fenimore (1971) pour expliquer la formation du NO-précoce.....	8
Figure I.3. Schéma cinétique d'oxydation de l'ammoniac proposé par Miller et Bowman (1989)	10
Figure I.4. Représentation simplifiée des étapes importantes du traitement des fumées par un additif azoté (ammoniac, acide isocyanique, urée), d'après Bowman (1992)	16
Figure I.5. Schéma réactionnel du mécanisme impliqué lors de la réduction de NO par SNCR avec l'ammoniac.....	17
Figure I.6. Principe de la recombustion par le gaz naturel.....	18
Figure I.7. Schéma réactionnel impliqué dans le procédé de recombustion des NOx.....	20
Figure I.8. Représentation schématique des procédés de recombustion avancée des NOx.....	21
Figure I.9. Réacteur développé par Schelb (2000) pour l'étude des interactions NO/CH ₄	23
Figure I.10. Réacteur développé par Shobel et al. (2001) pour l'étude de la dégradation du benzène à haute température.....	24
Figure I.11. Profil expérimental de NO mesuré par Mercier et al. (2001) et présenté en concentration absolue (◊) et en fraction molaire (o).....	27
Figure I.12. Principales voies réactionnelles impliquant des espèces azotées proposées par Williams et Pasternack (1997)	30
Figure I.13. Schéma cinétique de conversion du NO dans une flamme H ₂ /O ₂ /Ar ensemencée avec C ₂ H ₂ +NO (Thorne et al., 1986).....	31
Figure I.14. Schéma cinétique de la flamme CH ₄ /NO ₂ /O ₂ (Branch et al., 1991).....	34
Figure I.15. Schéma cinétique de l'oxydation de NH ₃ dans des flammes méthane/air (Puechberty ,1980).....	35
Figure I.16. Schéma de réduction de NO dans les flammes H ₂ /O ₂ /Ar – C ₂ H ₂ /NO (Thorne et al., 1986).....	38
Figure I.17. Schéma réactionnel de consommation de HCN (Miller et al., 1984).....	39
Figure I.19. Schéma d'oxydation de HCN en présence de NO en RPA (Lecomte, 1999).....	40
Figure I.18. Schéma d'oxydation de HCN en RPA (Lecomte, 1999).....	40

CHAPITRE II

Figure II.1. Présentation générale du dispositif expérimental d'analyse des flammes.....	44
Figure II.2. Barres de l'analyseur de type quadripolaire.....	53
Figure II.3. Représentation schématique d'une flamme plate et de l'allure des profils caractéristiques de température et des espèces présentes.....	60
Figure II.4. Evolution du signal en fonction de l'énergie des électrons incidents pour le rapport m/e=17.....	62
Figure II.5. Evolution expérimentale des constantes K ₄₃ , K ₄₄ et K ₄₅ dans les gaz brûlés de la flamme de référence méthane / air.....	77
Figure II.6. Spectre caractéristique de la source infrarouge en présence de la cellule à gaz vide (background ou bruit de fond).....	80
Figure II.7. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'analyse des gaz par IRTF.....	81
Figure II.8. Spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon gazeux prélevé dans les gaz brûlés de la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO et obtenu avec une pression de 35 Torr dans la cellule.....	82
Figure II.9. Spectre d'absorption infrarouge du méthane entre 500 cm ⁻¹ et 4000 cm ⁻¹	83
Figure II.10. Spectre d'absorption infrarouge du monoxyde d'azote entre 1820 cm ⁻¹ et 1960 cm ⁻¹	83
Figure II.11. Spectre d'absorption infrarouge d'un mélange CO (10%) – CO ₂ (10%) dilué dans l'argon entre 500 cm ⁻¹ et 4000 cm ⁻¹	84
Figure II.12. Spectre d'absorption du monoxyde de carbone entre 2000 et 2250 cm ⁻¹	84
Figure II.13. Spectre d'absorption de l'ammoniac entre 700 et 1300 cm ⁻¹	85
Figure II.14. Courbe d'étalonnage de NO pour l'IRTF.....	86
Figure II.15. Profils de fraction molaire de CO, CO ₂ , H ₂ O, NO et CH ₄ mesurés dans la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO par FM/SM (□) et par IRTF (◆).....	87
Figure II.16. Schéma du thermocouple et de son support.....	89
Figure II.17. Schéma détaillé du thermocouple (vue de dessus).....	90
Figure II.18. Photographie du thermocouple sur le brûleur.....	90
Figure II.19. Vue latérale de l'emplacement du thermocouple par rapport au cône en quartz.....	91
Figure II.21. Evolution de i ² en fonction de T _M dans le vide et dans la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ . Le terme « Dcb » est la distance entre le cône et le brûleur pour les mesures dans la flamme.....	94

CHAPITRE III

Figure III.1. Structure schématique de la procédure de calcul de flammes plates de pré-mélange sous CHEMKIN II.	99
Figure III.2. Profils de température des flammes (□) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, (✗) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$, (△) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$, (✚) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$.	106
Figure III.3. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du méthane et de l'oxygène moléculaire obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.	107
Figure III.4. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des radicaux méthylène et méthyle obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.	108
Figure III.5. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des espèces intermédiaires (acétylène, éthylène, radical éthyle, éthane + formaldéhyde, propène) obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.	109
Figure III.6. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène atomique, l'oxygène atomique et du radical hydroxyle obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.	111
Figure III.7. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène moléculaire, de l'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde d'azote obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.	112
Figure III.8. Comparaison des profils de fraction molaire expérimental et modélisé du monoxyde d'azote obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.	113
Figure III.9. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du méthane, de l'oxygène moléculaire et de monoxyde d'azote obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$.	115
Figure III.10. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des radicaux méthylène et méthyle obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$.	116
Figure III.11. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'acétylène, de l'acide cyanhydrique, de l'éthylène, du radical éthyle, de l'éthane + formaldéhyde et du propène obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$.	117
Figure III.12. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène atomique, de l'oxygène atomique et du radical hydroxyle obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$.	119
Figure III.13. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène moléculaire, de l'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$.	120
Figure III.14. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de méthane, de l'oxygène moléculaire, de l'ammoniac et de monoxyde d'azote obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$.	122
Figure III.15. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des radicaux méthylène et méthyle obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$.	122
Figure III.16. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'acétylène, de l'acide cyanhydrique, de l'éthylène, du radical éthyle, de l'éthane + formaldéhyde et du propène obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$.	123
Figure III.17. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène atomique, de l'oxygène atomique et du radical hydroxyle obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$.	124
Figure III.18. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène moléculaire, de l'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$.	125
Figure III.19. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de méthane, de l'oxygène moléculaire, de l'ammoniac et du monoxyde d'azote obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$.	126
Figure III.20. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du radical méthylène, du radical méthyle, de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$.	127
Figure III.21. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'éthylène, du radical éthyle, de l'éthane + formaldéhyde et du propène obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$.	128
Figure III.22. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène atomique, de l'oxygène atomique et du radical hydroxyle obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$.	129

Légendes des figures

Figure III.23. Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de l'hydrogène moléculaire, de l'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$.	130
Figure III.24. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ – Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.	137
Figure III.25. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ – Mécanisme GRI3.0.	138
Figure III.26. Schémas réactionnels simplifiés de formation de NO dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.	139
Figure III.27. Evolution des réactions de formation de NCN et de HCN : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ – Mécanismes GDF-Kin [®] 3.0_NCN, GRI3.0.	140
Figure III.28. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.	141
Figure III.29. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GRI3.0.	142
Figure III.30. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.	143
Figure III.31. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCNO et CN : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.	144
Figure III.32. Vitesse des réactions de formation et de consommation de NO_2 : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.	144
Figure III.33. Vitesse des réactions de formation et de consommation de HNO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.	145
Figure III.34. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N_2 : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.	145
Figure III.35. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HNCO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GRI3.0.	146
Figure III.36. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GRI3.0.	147
Figure III.37. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de CN, CO et HCNO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GRI3.0.	147
Figure III.38. Vitesse des réactions de formation et de consommation de NO_2 : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GRI3.0.	148
Figure III.39. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N_2 : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanisme GRI3.0.	148
Figure III.40. Somme des vitesses des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanismes GDF-Kin [®] 3.0_NCN, GRI3.0.	150
Figure III.41. Somme des vitesses des réactions de SNCR menant à la formation de N_2 : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$ – Mécanismes GDF-Kin [®] 3.0_NCN, GRI3.0.	150
Figure III.42. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ – Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.	154
Figure III.43. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ – Mécanisme GRI3.0.	155
Figure III.44. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N_2 : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ – Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.	157
Figure III.45. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N_2 : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ – Mécanisme GRI3.0.	157
Figure III.46. Somme des vitesses des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ – Mécanismes GDF-Kin [®] 3.0_NCN, GRI3.0.	158
Figure III.47. Somme des vitesses des réactions de SNCR menant à la formation de N_2 : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ – Mécanismes GDF-Kin [®] 3.0_NCN, GRI3.0.	159
Figure III.48. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN, HCNO et CN : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ – Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.	159
Figure III.49. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HNCO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ – Mécanisme GRI3.0.	160
Figure III.50. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN, HCNO, CO et CN : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ – Mécanisme GRI3.0.	160
Figure III.51. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$ – Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.	161

Légendes des figures

Figure III.52. Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO : Flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃ - Mécanisme GRI3.0.....	162
Figure III.53. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation du HCN, HCNO et CN : Flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃ - Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.....	163
Figure III.54. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N ₂ : Flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃ - Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN.....	164
Figure III.55. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation de HNCO : Flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃ - Mécanisme GRI3.0.....	164
Figure III.56. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation du HCN, HCNO, CO et CN : Flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃ - Mécanisme GRI3.0.....	165
Figure III.57. Vitesse des réactions de consommation de NO menant à la formation directe ou indirecte de N ₂ : Flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃ - Mécanisme GRI3.0.....	165
Figure III.58. Somme des vitesses des réactions de consommation de NO menant à la formation de HCN : Flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃ - Mécanismes GDF-Kin [®] 3.0_NCN, GRI3.0.....	166
Figure III.59. Somme des vitesses des réactions de SNCR menant à la formation de N ₂ : Flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO/NH ₃ - Mécanismes GDF-Kin [®] 3.0_NCN, GRI3.0.....	166

CHAPITRE IV

Figure IV.1. Schéma et photographie du réacteur semi – pilote permettant l'étude des procédés de dénitrification.....	174
Figure IV.2. Photographie du dispositif expérimental complet.....	175
Figure IV.3. Représentation schématique du brûleur Mc Kenna.....	176
Figure IV.4. Différentes géométries d'injection testées (Schelb, 2000).....	177
Figure IV.5. a) Représentation schématique du système d'injection développé par Schöbel et al. (2001) b) Test d'homogénéité par visualisation de l'injection de propane.....	178
Figure IV.6. Profil de fraction molaire de CO dans la flamme CH ₄ /air (+C ₂ H ₆ /N ₂) en fonction des différentes positions radiales de la sonde de prélèvement (Schöbel, 2000).....	179
Figure IV.7. Représentation schématique de l'ensemble du dispositif (brûleur + réacteur).....	180
Figure IV.8. Schéma de la sonde de prélèvement.....	181
Figure IV.9. La sonde et son système de connexion.....	181
Figure IV.10. Photographie des deux thermocouples disposés sur leur support.....	182
Figure IV.11. Comparaison des températures expérimentales mesurées par thermocouples avec celles obtenues par CARS (Schelb, 2000).....	183
Figure IV.12. Schéma du dispositif expérimental d'analyse des gaz par IRTF.....	186
Figure IV.13. Les zones d'applications des deux sous-programmes de CHEMKIN II (PREMIX et SENKIN) dans le réacteur semi – pilote.....	187
Figure IV.14. Profils de température des fumées en fonction de la distance thermocouple - injecteur.....	190
Figure IV.15. Profils de réduction de NO à 973 K : a) temps de séjour t = 2,9s, b) t = 4,5s, c) t = 7,5s. Le symbole (Δ) représente la [NO] prédicta par le mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN pour $\Phi = 9,5$	191
Figure IV.16. Evolution du taux de réduction de NO (%) obtenu pour un temps de séjour de 3,5s en fonction de la richesse à l'injecteur et de la température des fumées.....	194
Figure IV.17. Somme des vitesses des réactions d'initiation du mécanisme de formation du NO- précoce dans le cas du schéma cinétique de Konnov.....	197
Figure IV.18. Somme des vitesses des réactions d'initiation du processus de recombustion du monoxyde d'azote dans le cas du schéma cinétique de Konnov.....	198

Légendes des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1. Principaux oxydes d'azote et autres composés azotés présents dans l'air.....	3
Tableau I.2. Les émissions de NOx.....	6

CHAPITRE II

Tableau II.1. Caractéristiques des systèmes de pompage et de mesure du vide.....	50
Tableau II.2. Caractéristiques et conditions initiales de stabilisation des flammes étudiées.....	58
Tableau II.3. Potentiels d'ionisation (P.I.) et d'apparition (P.A.) des espèces.....	63
Tableau II.4. Caractéristiques des mélanges étalons utilisés pour le calibrage des espèces stables.....	74
Tableau II.5. Zones spectrales utilisées pour la mesure des espèces chimiques.....	85
Tableau II.6. Principaux paramètres d'analyse par IRTF.....	85

CHAPITRE III

Tableau III.1. Caractéristiques et conditions initiales de stabilisation des flammes étudiées.....	105
Tableau III.2. Températures caractéristiques des différentes flammes.....	106
Tableau III.3. Comparaison des fractions molaires de NO (en ppm) mesurées dans les gaz brûlés de flammes CH ₄ /air non ensemencées en NO.....	114
Tableau III.4. Fractions molaires maximales de CH modélisées avec les différents mécanismes.....	132
Tableau III.5. Fractions molaires maximales de CH ₂ (expérience et modélisation).....	132
Tableau III.6. Fractions molaires maximales de CH ₃ (expérience et modélisation).....	133
Tableau III.7. Fractions molaires de NH ₃ maximales et au brûleur (expérience et modélisation).....	133
Tableau III.8. Fractions molaires maximales de HCN (expérience et modélisation).....	134
Tableau III.9. Fractions molaires de NO (expérience et modélisation).....	135
Tableau III.10. Vitesses et contributions des principales voies de réduction de NO : Flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO – Mécanismes GDF-Kin [®] 3.0_NCN ; GRI3.0.....	149
Tableau III.11. Contribution relative des réactions de recombustion de NO et de SNCR dans le cas de la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO (les contributions les plus importantes à la réduction globale de NO apparaissent en vert, les contributions propres à chacun des deux sous – mécanismes apparaissent en bleu).....	152
Tableau III.12. Réactions d'initiation et produits formés dans le cas de la flamme CH ₄ /O ₂ /N ₂ /NO.....	153
Tableau III.13. Principales espèces formées par les voies réactionnelles du type NO + CH _i	153
Tableau III.14. Fractions molaires de HCN expérience et modèle (mécanisme Konnov) et les contributions (%) des différents sous mécanismes (recombustion de NO, oxydation de NH ₃ et NO-précoce).....	167
Tableau III.15. Fractions molaires de HCN expérience et modèle (mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN) et les contributions (%) des différents sous mécanismes (recombustion de NO, oxydation de NH ₃ et NO-précoce).....	168
Tableau III.16. Fractions molaires de HCN expérience et modèle (mécanisme Glarborg) et les contributions (%) des différents sous mécanismes (recombustion de NO, oxydation de NH ₃ et NO-précoce).....	168
Tableau III.17. Fractions molaires de HCN expérience et modèle (mécanisme GRI3.0) et les contributions (%) des différents sous mécanismes (recombustion de NO, oxydation de NH ₃ et NO-précoce).....	169

CHAPITRE IV

Tableau IV.1. Paramètres d'étude sur semi – pilote en mode Recombustion.....	189
Tableau IV.2. Fractions molaires expérimentales de NO (ppm) et taux de réduction de NO (%) obtenus pour un temps de séjour de 3,5 s en fonction de la richesse à l'injecteur et de la température des fumées.....	193
Tableau IV.3. Evolution du taux de réduction de NO (%) expérimental et modélisé en fonction de la richesse à l'injecteur, pour une température de 1023 K et un temps de séjour de 3,5 s.....	195
Tableau IV.4. Evolution du taux de réduction de NO (%) expérimental et modélisé en fonction de la richesse à l'injecteur, pour une température de 1073 K et un temps de séjour de 3,5 s.....	195
Tableau IV.5. Evolution du taux de réduction de NO (%) expérimental et modélisé en fonction de la richesse à l'injecteur, pour une température de 1123 K et un temps de séjour de 3,5 s.....	195
Tableau IV.6. Evolution de la somme des vitesses des réactions d'initiation des mécanismes du NO-précoce et de recombustion dans le cas des modèles de Konnov et GRI3.0.....	199

Lexique

ADEME :	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, http://www.ademe.fr/
AM :	Arrêté ministériel
APPA :	Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique, http://www.appa.asso.fr/
AR, AGR :	Advanced (Gas) Reburning (en français RA Recombustion Avancée), les technologies de Recombustion Avancée, couplage de la SNCR avec la RGN
CARS :	Coherent Anti – Stokes Raman Spectroscopy, une technique de mesure non intrusive de la température et des espèces chimiques dans la flamme
CITEPA :	Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique, http://www.citepa.org/
COV :	Composés Organiques Volatils
CRDS :	Cavity Ring-Down Spectroscopy, méthode d'analyses d'espèces chimiques par diagnostic laser
Dénitrification	voir dé-NOx
Dé-NOx :	Ensemble des procédés de captation ou de destruction des NOx ; on parle aussi de procédés de dénitrification
FGR, EGR :	Flue / Exhaust Gas Recirculation : technique de réduction primaire des NOx qui impose une re-circulation des fumées
FNADE :	Fédération Nationale des Activités de Dépollution et de l'Environnement, http://www.fnade.com/
FIL :	Fluorescence Induite par Laser, méthode d'analyse d'espèces chimiques par diagnostic laser
FM/SM :	couplage du prélèvement par Faisceau Moléculaire à l'analyse d'espèces par Spectrométrie de Masse
ICLAS :	Intra Cavity Laser Absorption Spectroscopy, méthode d'analyse d'espèces chimiques par diagnostic laser
INERIS :	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, http://www.ineris.fr/
IFP :	Institut Français de Pétrole
IRTF :	Spectroscopie d'absorption Infra Rouge de Transformée de Fourier
MATE :	Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, voir MEED
MEED :	Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable ; a remplacé le MATE (pour l'environnement) en 2003
NOx :	NO et NO ₂ , monoxyde et dioxyde d'azote
NGR :	Natural Gas Reburning, ou Recombustion par le Gaz Naturel (RGN)
OFA :	Over Fire Air, technique de réduction primaire des NOx qui fait intervenir l'étagement de l'air
SCR :	Selective Catalytic Reduction, système de dé-NOx avec catalyseur (en français RCS, Réduction Sélective Catalytique)
SNCR :	Selective Non Catalytic Reduction, système de dé-NOx sans catalyseur (en français RCNS, Réduction Sélective Non Catalytique)
RA :	Technologies de Recombustion Avancée, couplage de la SNCR avec la RGN (en anglais AR, AGR, Advanced (Gas) Reburning)
Reburning :	Recombustion
RECORD :	REseau COopératif de Recherches sur les Déchets
RGN :	Recombustion par le Gaz Naturel ou Natural Gas Reburning (NGR)

Analyse de flammes prémélangées méthane / monoxyde d'azote / ammoniac / air : expérience, modélisation, application à la réduction des oxydes d'azote

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre les mécanismes chimiques impliqués dans les processus de formation et de consommation des polluants tels que les oxydes d'azote (NOx). Pour cela, nous avons d'abord étudié la structure de quatre flammes prémélangées CH₄/O₂/N₂/NO/NH₃ en se focalisant sur les espèces clés CH₂, CH₃, NH₃, HCN et NO. Les profils de fraction molaire des espèces présentes dans les flammes ont été obtenus d'une part par couplage Faisceau Moléculaire/Spectrométrie de Masse (FM/SM) et d'autre part en utilisant la spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). Afin de se rapprocher des conditions opératoires rencontrées dans les installations industrielles, une étude préliminaire de la Recombustion des oxydes d'azote par le méthane a également été réalisée sur un réacteur semi - pilote. L'analyse des résultats expérimentaux a été complétée par des calculs de modélisation à partir de mécanismes chimiques détaillés de référence.

Mots-clés : Flamme de prémélange, combustion, spectrométrie de masse (SM), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), oxydes d'azote, ammoniac, cinétique, mécanismes chimiques détaillés, analyse des voies réactionnelles, modélisation, techniques de réduction des NOx, recombustion

Analysis of methane/ nitric oxide / ammonia / air premixed flames : experiment, modelling, application to the nitrogen oxides reduction process

The aim of this work is to better understand the chemical mechanisms implied in the chemical processes of formation and consumption of pollutants such as nitrogen oxides (NOx). First, we have particularly studied the structure of four CH₄/O₂/N₂/NO/NH₃ premixed flames by focussing on CH₂, CH₃, NH₃, HCN and NO species. The mole fraction profiles of each species present in the flames were obtained by coupling Molecular Beam with Mass Spectrometry (MB/MS), and by using the Fourier Transform InfaRed spectroscopy (FTIR). In order to be closed to the industrial operating conditions, a preliminary study of Recombustion of the nitrogen oxides by methane was also carried out with a specific reactor. The analysis of the experiment results is complemented by calculations with detailed chemical schemes which are regard as reference mechanisms.

Key words: Premixed flame, combustion, mass spectrometry (MS), Fourier Transform InfaRed spectroscopy (FTIR), nitrogen oxides, ammonia, kinetic, detailed chemical mechanisms, main reactive pathways analysis, modelling, nitrogen oxides reduction process, reburning

Résumé

Les émissions d’oxydes d’azote (NOx), responsables notamment de la pollution photochimique, de la formation des pluies acides et d’ozone troposphérique, ... ont un impact sanitaire et environnemental important. Des normes très contraignantes pour limiter ces émissions polluantes sont actuellement en vigueur notamment pour les sources fixes (brûleurs industriels, centrales thermiques, chaudières,...) et pour les sources mobiles (moteurs automobiles, aéronautique,...).

Les NOx sont essentiellement des sous-produits de combustion. Parmi les procédés de dénitrification, des technologies alternatives de Recombustion Avancée (RA), qui associent des procédés de Recombustion (par le gaz naturel) et de Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR) (par des espèces azotées), sont actuellement en cours de validation à l'échelle industrielle.

L'objectif de l'étude a d'abord été d'établir une base de données expérimentales détaillée pour mieux comprendre les processus cinétiques mis en jeu dans les procédés de RA et principalement les interactions entre les espèces $\text{NO}/\text{CH}_i/\text{NH}_i$. Quatre flammes laminaires pré-mélangées $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$ ont été étudiées à basse pression. Les profils de fraction molaire des espèces stables et radicalaires sont mesurés en couplant l'échantillonnage par cône avec un prélèvement par Faisceau Moléculaire associé à une analyse des espèces par Spectrométrie de Masse (FM/SM) ainsi qu'avec la spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). La température est mesurée par thermocouple recouvert. Les profils des espèces sont comparés avec ceux prédis par quatre mécanismes cinétiques détaillés disponibles dans la littérature : GDF-Kin[®]3.0_NCN (El Bakali et al., 2006), GRI3.0 (Smith et al., 1999), Glarborg (Glarborg et al., 1998) et Konnov (Konnov et al., 2005b). Les voies réactionnelles responsables de la réduction globale de NO ont été analysées, c'est-à-dire les réactions de recombustion de NO qui font intervenir les espèces de type CH_i (voies majoritaires) et les réactions de la SNCR qui font intervenir les espèces de type NH_i et qui conduisent à la formation de N_2 .

L'étude de la réduction de NO a également été entreprise, dans des conditions se rapprochant du procédé industriel, sur un réacteur semi - pilote constitué d'un brûleur permettant de générer des fumées puis d'une zone régulée en température permettant l'injection de gaz de dénitrification et assimilable à un réacteur piston. Les effluents sont analysés par IRTF en mode recombustion par le méthane. Les résultats expérimentaux et les taux de réduction de NO sont également comparés à ceux obtenus par modélisation en utilisant les quatre mécanismes. Dans nos conditions expérimentales, deux processus chimiques peuvent être en compétition: la réduction de NO par recombustion et la formation de NO à partir du mécanisme du NO-précoce. L'importance relative des deux processus est étroitement liée au temps de séjour, à la température de la zone de recombustion et à la richesse locale liée à la quantité de méthane injecté.

Mots-clés : recombustion avancée, dénitrification, flammes, modélisation cinétique, mécanismes chimiques, faisceau moléculaire/spectrométrie de masse, spectroscopie d'absorption infra rouge à transformée de Fourier, méthane, ammoniac, monoxyde d'azote.