HAL
open science

Développement d'un dispositif expérimental pour l'analyse de la structure de flammes de prémélanges à haute pression par diagnostics laser : application aux flammes méthane/air et biogaz/air

Alexis Matynia

To cite this version:

Alexis Matynia. Développement d'un dispositif expérimental pour l'analyse de la structure de flammes de prémélanges à haute pression par diagnostics laser : application aux flammes méthane/air et biogaz/air. Autre. Université d'Orléans, 2011. Français. NNT : 2011ORLE2016 . tel-00637824

HAL Id: tel-00637824

https://theses.hal.science/tel-00637824

Submitted on 6 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement

THÈSE présentée par :

Alexis MATYNIA

soutenue le : **06 avril 2011**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Chimie Physique

Développement d'un dispositif expérimental pour l'analyse de la structure de flammes de prémélanges à haute pression par diagnostics laser : Application aux flammes méthane/air et biogaz/air

THÈSE dirigée par :

Philippe DAGAUT	Directeur de recherche, ICARE-CNRS

RAPPORTEURS :

Pascale DESGROUX	Directrice de recherche, PC2A-CNRS
Bruno RENOU	Professeur, INSA de Rouen

JURY :

Jean-Michel MOST	Directeur de recherche, ENSMA-CNRS, Président du jury
Philippe DAGAUT	Directeur de recherche, ICARE-CNRS
Pascale DESGROUX	Directrice de recherche, PC2A-CNRS
Mahmoud IDIR	Ingénieur de recherche, ICARE-CNRS
Laure PILLIER	Chargée de recherche, ICARE-CNRS
Bruno RENOU	Professeur, INSA de Rouen
Christine ROUSSELLE	Professeur, Université d'Orléans
Thierry SCHULLER	Maître de conférences, Ecole Centrale de Paris

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE) à Orléans, dirigé par M. Iskender Gökalp. Je tiens à le remercier pour son accueil et pour m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions. Ce travail n'aurait pu se faire sans le financement de la région Centre. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je remercie M. J.-M. Most, directeur de recherche à l'ENSMA, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

J'adresse également toute ma gratitude à Mme Pascale Desgroux, directrice de recherche au PC2A, et M. Bruno Renou, professeur à l'INSA de Rouen, d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteur.

Je remercie chaleureusement Mme Christine Rousselle, professeur à l'Université d'Orléans, et M. Thierry Schuller, maître de conférences à l'Ecole Centrale de Paris, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Ce travail a été réalisé sous la direction de M. Philippe Dagaut. Je tiens à le remercier pour l'attention qu'il a su porter à ce travail et pour les conseils qu'il m'a prodigué.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mlle Laure Pillier et M. Mahmoud Idir pour m'avoir encadré tout au long de cette thèse. Je les remercie pour leur sympathie, leur disponibilité, pour leur perpétuel soutien tout au long de ce travail et pour avoir su me faire partager leur savoir et leur rigueur scientifique.

Je remercie également les autres membres de l'équipe « Structure de Flamme ». Un grand merci à Mme Stéphanie de Persis pour ses conseils lors de la rédaction et de la présentation. Merci également pour m'avoir accompagné tout au long de mon année ATER. Merci au ch'ti Julien Molet pour m'avoir accompagné lors des expériences, pour son amitié, et pour l'indispensable café qui a rythmé la période de rédaction. Un grand merci à Cloé Roche qui a réalisé avec Julien les dernières manips de cette thèse et pour tous les services rendus au cours

de la rédaction et même après. Je remercie également l'ensemble des stagiaires qui ont travaillé au sein de l'équipe au cours de ma thèse et qui m'ont aidé à diverses occasions dans les manips : Matthieu, Audric, Rudy et « el gringo » Vladimiro.

Je ne saurais oublier les jeunes retraités M. Christian Vovelle et M. Jean-Louis Delfau qui sont à l'origine de ce projet de thèse et avec lesquels j'ai eu la chance de travailler lors de mon stage de master et au cours de la première année de ma thèse. Un grand merci pour tout ce qu'ils m'ont appris tant au niveau du savoir-faire expérimental que de la théorie.

Je remercie vivement Viviana Lago ainsi que Xavier Mercier (PC2A, Lille) pour leur collaboration lors des travaux d'analyse spectroscopique sur l'émission des flammes.

Je tiens à adresser toute ma gratitude à M. Laurent Catoire, qui a été un de mes enseignants pendant plusieurs années lors de ma formation à l'IUP et en master 2, d'une part pour la qualité de ses enseignements, mais également pour avoir toujours su être disponible pour me conseiller, que ce soit dans mes choix d'études ou pour le reste.

Le travail réalisé au cours de cette thèse ne serait pas ce qu'il est sans le soutien des ingénieurs et techniciens du laboratoire. Pour cela, un grand merci à Pascal Dom, Laurent Peilleron, Eric Labrude, Nicolas Gouillon, Stephane Delacenserie, Yann Do, Fabrice Peyroux et Jacques Sabatier. Je n'oublie pas non plus le personnel administratif, Murielle Chevrier, Vincent Gouillon, Corinne Delhaye et Marilyne Soubirous.

Tous mes remerciements vont à l'ensemble des doctorants, post doctorants, stagiaires ou ingénieurs qui ont eu la patience de m'attendre (je mange trop lentement ?) lors des repas du midi. Une dédicace spéciale à « Big Z » Kodjosm, basketteur de renom mais également maître ès Matlab, pour ses nombreux coups de main lors de la réalisation des programmes Matlab.

Je souhaite exprimer toute mon affection à ma famille. Je remercie mes parents, pour m'avoir toujours soutenu au cours de mes études et pour leur affection. Merci également à mes frères et à ma sœur de leur soutien et pour avoir toujours cru en moi.

Enfin, je finirai par une tendre pensée pour ma moitié Elodie, qui m'a soutenu et encouragé tout au long de cette thèse, ce qui n'a certainement pas dû être simple tous les jours… Merci infiniment.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

NOMENCLATURE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : Contexte de l'étude

1. Place de la combustion dans le défi énergétique du XXIe siècle 9

1.1. Importance de la combustion dans la société moderne 9
1.2. Impact de la combustion sur l'atmosphère 11
1.2.1. Pollutions « locales » 11
1.2.2. Effet de serre 13
1.3. Pénurie annoncée des combustibles fossiles 16
1.3.1. Cas du pétrole 16
1.3.2. Cas du gaz naturel 18
1.3.3. Cas du charbon 19
1.4. Synthèse 20

2. Sources d'énergie alternatives issues de la biomasse 21

2.1. Bois-énergie 22
2.2. Biocarburants de première génération 23
2.3. Déchets urbains renouvelables 24
2.4. Biogaz 25

3. Influence de la pression sur la combustion 27

3.1. Combustion de méthane et de biogaz à haute pression 27
3.2. Influence de la pression sur la cinétique de combustion 28
3.3. Influence de la pression sur la température adiabatique de flamme 31
3.4. Notion de flux de combustion et épaisseur de flamme 33
3.5. Influence de la pression sur la vitesse de flamme 34
3.6. Influence de la pression sur les instabilités 35
3.7. Synthèse 36

CHAPITRE II : Etude bibliographique sur l'analyse de la structure des flammes CH_4/air à haute pression (≥ 0,1 MPa)

1. Introduction à la structure de flammes laminaires 39
1.1. Structure d'une flamme de prémélange 40
1.2. Structure d'une flamme de diffusion 41
1.3. Codes de calculs 1D pour la modélisation des flammes laminaires 42

2. Outils expérimentaux employés pour l'analyse de la structure de flamme 44
2.1. Brûleurs 44
2.1.1. Brûleurs à flamme plate 44
2.1.2. Brûleurs à contre-courants 48
2.2. Techniques de mesure d'espèces chimiques 51
2.2.1. Techniques de mesures intrusives 51
2.2.2. Techniques de mesure non-intrusives 55
2.3. Techniques de mesure de température 61
2.3.1. Techniques de mesures intrusives 63
2.3.2. Techniques de mesures non intrusives 66

3. Travaux menés sur l'analyse de la structure des flammes CH_4/air à haute pression (≥ 0,1 MPa) 72
3.1. Etudes menées sur brûleur à flamme plate 72
3.1.1. Mesures intrusives 75
3.1.2. Mesures non-intrusives 78
3.1.3. Synthèse et analyse générale 82
3.2. Etudes menées sur brûleurs à contre-courants 84
3.2.1. Influence de l'étirement sur la structure des flammes de prémélange à contre-courants 84
3.2.2. Analyse de structures de flammes à contre-courants 87

4. Synthèse et discussions sur le choix du brûleur et sur les techniques d'analyses adaptées à nos mesures 99

CHAPITRE III : Dispositif de stabilisation de flammes à haute pression

1. Enceinte haute pression 103
1.1. Caractéristiques générales de l'enceinte 103
1.2. Système de refroidissement de l'enceinte 105
1.3. Accès optiques 106
1.4. Passages étanches et éléments installés sur les brides inférieure et supérieure de l'enceinte 106

2. Description des éléments situés à l'intérieur de l'enceinte 108
2.1. Brûleurs à contre-courants 108
2.2. Système de déplacement des brûleurs 113

3. Circuits d'alimentation en gaz 115

4. Eléments de sécurité 117

5. Stabilisation de flammes laminaires prémélangées à contre-courants à haute pression 120
5.1. Procédure de stabilisation des flammes 120
5.2. Influence de la garde d'azote 122
5.2.1. Influence de la garde d'azote sur la stabilité des flammes 122
5.2.2. Influence de la garde d'azote sur la position des flammes 123

6. Conclusion 123

CHAPITRE IV : Mesures de OH par Fluorescence Induite par Laser

1. Choix du schéma d'excitation/détection 128
1.1. Etude bibliographique sur les schémas d'excitation/détection pour les mesures de Fluorescence Induite par Laser dans les flammes 128
1.1.1. Choix du régime d'excitation 128
1.1.2. Choix de la bande vibrationnelle 132
1.1.3. Choix du niveau rotationnel 134
1.1.4. Détection du signal de fluorescence 134
1.2. Schéma d'excitation/détection de OH employé au cours des travaux de cette thèse 136
1.2.1. Schéma d'excitation 136
1.2.2. Schéma de collection 138

2. Mesure et interprétation du signal de fluorescence 139
2.1. Densité d'énergie du laser et recouvrement spectral 140
2.1.1. Intensité d'énergie du laser 141
2.1.2. Recouvrement spectral entre la raie d'absorption et la raie laser 141
2.2. Fraction de Boltzmann 151
2.3. Rendement quantique de fluorescence 151
2.3.1. Quenching 153
2.3.2. Les Transferts d'Energie Vibrationnels (VET) 160
2.3.3. Les Transferts d'Energie Rotationnels (RET) 163
2.3.4. Facteur G.Ω.V 164
2.4. Influence des corrections sur la forme des profils 165

3. Dispositifs expérimentaux 171
3.1. Appareillage 171
3.1.1. Laser 172
3.1.2. Photodiodes 174
3.1.3. Spectromètre 175
3.1.4. Filtres optiques 175
3.1.5. Photomultiplicateur 177
3.1.6. Oscilloscope numérique 178
3.1.7. Caméra intensifiée 178
3.2. Dispositif expérimental employé pour les mesures par FIL en ponctuel 180
3.2.1. Système d'excitation 181
3.2.2. Système de collection avec détection en bande large (Figure IV.22., cas a)) 182
3.2.3. Système de collection avec détection en bande fine (Figure IV.22., cas b)) 182
3.2.4. Acquisition des données 183
3.3. Mesures par PLIF 185
3.3.1. Système d'excitation 185
3.3.2. Système de collection 188
3.3.3. Mesure et traitement des données 189
3.4. Mesures de la concentration absolue de OH par absorption laser 192
3.4.1. Choix de la raie d'absorption 192
3.4.2. Dispositif expérimental 192
3.4.3. Protocole expérimental 194

CHAPITRE V : Résultats expérimentaux

1. Stabilisation des flammes à haute pression et études préliminaires 202
1.1. Synthèse des flammes stabilisées 202
1.2. Etirement et nombre de Lewis des flammes stabilisées..... 206
1.2.1. Calcul de l'étirement 206
1.2.2. Calcul du nombre de Lewis 207
1.2.3. Conclusion sur l'influence de l'étirement dans les flammes à contre-courants stabilisées au cours de la thèse 208
1.3. Influence de la garde d'azote sur la position des flammes..... 209
1.3.1. Motivations de l'étude..... 209
1.3.2. Dispositif expérimental 210
1.3.3. Protocole expérimental..... 211
1.3.4. Résultats et discussions 212
1.3.5. Synthèse..... 214
1.4. Influence de la température du brûleur du haut sur les profils de OH..... 215
1.5. Analyse spectroscopique des flammes..... 217
1.5.1. Analyse spectroscopique des émissions de OH*, CH* et C_2* 217
1.5.2. Analyse spectroscopique de l'émission de H_2O* 222

2. Mesures des profils de OH 230
2.1. Mesure des profils relatifs de OH par FIL 230
2.1.1. Profils relatifs de OH..... 230
2.1.2. Evolution temporelle de la fluorescence 237
2.2. Calibration par absorption..... 239
2.2.1. Mesure de la répartition radiale de OH par PLIF 239
2.2.2. Absorption laser 241
2.3. Comparaison des profils de concentration de OH expérimentaux et simulés... 247
2.3.1. Récapitulatif des incertitudes expérimentales 247
2.3.2. Prise en compte des pertes par radiation dans la modélisation..... 248
2.3.3. Comparaison expérience/modélisation 251

CONCLUSION 261

ANNEXES.....277

Annexe I. Principe de la Fluorescence Induite par Laser.....I
Annexe II. Application de la loi de Beer-Lambert pour les mesures par absorption laser.....XVII
Annexe III. Tests de saturation pour les mesures de OH par FIL.....XXIII
Annexe IV. Calibration des débitmètres et incertitudes sur les débits.....XXV
Annexe V. Calcul de l'épaisseur des hublots de l'enceinte haute pression.....XXXI

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

- **LISTE DES SYMBOLES**

Chapitre I

Symboles romains

A	Facteur pré-exponentiel	unité variable selon l'ordre de la réaction
[A]	Concentration de l'espèce A	$mol.m^{-3}$
c_p	Capacité calorifique des gaz brûlés	$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
D	Diffusivité massique	$m^2.s^{-1}$
Ea	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
f^0	Flux de combustion	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
k	Constante de réaction	unité variable selon l'ordre de la réaction
ℓ_0	Epaisseur de flamme	-
n	Ordre global de la réaction de combustion	-
P	Pression	Pa
q_p	Chaleur	$kJ.kg^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
S_u^0	Vitesse de flamme	$m.s^{-1}$
t	Temps	s
T	Température	K
v	Vitesse de réaction	$m.s^{-1}$
X_i	Fraction molaire de l'espèce i	-

Symboles grecs

ρ_u	Masse volumique des gaz imbrûlés	$kg.m^{-3}$
Φ	Richesse du mélange	-
$\boldsymbol{\Phi}$	Richesse normalisée du mélange	-
ω_{ad}	Taux de réaction à la température adiabatique	unité variable selon l'ordre de la réaction

Chapitre II

Symboles romains

A	Facteur pré-exponentiel	unité variable selon l'ordre de la réaction
A	Aire d'un élément infinitésimal de la surface de flamme	m^2
c	Vitesse de la lumière	$m.s^{-1}$
C_1	Première constante de radiation pour la loi de Planck	$W.m^2$
C_2	Deuxième constante de radiation pour la loi de Planck	m.K
$E_{J''}$	Energie du niveau pompé	J
Ea	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
f_1, f_{ref}	Débits mesurés à travers la sonde à la position 1 et à la position de référence, respectivement	$mol.s^{-1}$
$g_{J''}$	Dégénérescence du niveau rotationnel (= 2J''+1)	-
G	Efficacité de détection du système	-
h	Constante de Planck	J.s
I	Irradiance du faisceau laser	$W.m^{-2}$
I	Intensité reçue par le détecteur après passage dans le milieu absorbant	$W.m^{-2}$
I_0	Intensité du faisceau incident	$W.m^{-2}$
I_{ray}	Puissance du signal Rayleigh mesuré	W
$I_0(\nu)$	Intensité incidente du laser en fonction de la fréquence	$W.m^2.s^{-1}$
$I(\nu)$	Intensité transmise du laser après absorption en fonction de la fréquence	$W.m^2.s^{-1}$
J	Nombre quantique rotationnel	-
k	Constante de vitesse de réaction	unité variable selon l'ordre de la réaction
k_B	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
K	Etirement	s^{-1}
l	Longueur d'absorption	m
$L_{\lambda 0}$	Luminance	$W.m^{-3}.sr$
M_1, M_{ref}	Masses molaires moyennes des mélanges gazeux à la position 1 et à la position de référence, respectivement	$g.mol^{-1}$
n	Coefficient correctif pour la loi d'Arrhenius	-
N	Niveau rotationnel	-
N	Densité de population	m^{-3}
n	Vecteur normal au front de flamme	-
R	Constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
S_{ram}	Puissance du signal mesuré	W
T	Température	K
U_ν	Densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence ν	$J.m^{-3}.s$
V	Volume de mesure	m^3
$\overrightarrow{v_f}$	Vecteur vitesse de déplacement de la flamme	-
$\overrightarrow{v_{s,t}}$	Vecteur de la vitesse du gaz tangente à la surface de la flamme	-
X_i	Fraction molaire de l'espèce i	-
Z_{tot}	Fonction de partition totale	-

Symboles grecs

ϵ	Emissivité	-
λ_0	Longueur d'onde dans le vide	m
ν	Nombre quantique vibrationnel	-
$\sigma(\bar{\nu})$	Section efficace d'absorption de la molécule i relative à la température de la mesure	$m^2.sr^{-1}$
$\sigma_{i,T}$	Section efficace Raman de la molécule i relative à la température de la mesure	$m^2.sr^{-1}$
$\sigma_{ray,eff}$	Section efficace effective du mélange gazeux	$m^2.Sr^{-1}$
$\sigma_{ray,i}$	Section efficace de diffusion Rayleigh de l'espèce i	-
ν	Nombre quantique vibrationnel	-
υ	Fréquence vibrationnelle du niveau vibrationnel considéré	s^{-1}
φ	Flux de photons de fluorescence	$photons.s^{-1}$
Φ	Richesse	-
Ω	Angle solide de détection	sr

Chapitre III

Symboles romains

d	Longueur du convergent	m
Re	Grand diamètre du convergent	m
Rs	Petit diamètre du convergent	m
R(z)	Diamètre du convergent à la position z	m

Chapitre IV

Symboles romains

A_{21}	Coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence)	s^{-1}
A_{eff}	Coefficient d'Einstein d'émission spontanée effectif	s^{-1}
$\mathcal{A}$	Aire du trapèze intégré sous le profil radial de concentration de OH	$mol.m^{-3}.mm$
B_{12}	Coefficient d'Einstein d'absorption	$m^3.J^{-1}.s^{-2}$
c	Vitesse de la lumière	$m.s^{-1}$
C_0	Concentration maximale de OH	$mol.m^{-3}$
$E_{J''}$	Energie du niveau pompé	J
f' et f	Focales des lentilles	mm
F_b	Fraction de Boltzmann	-
G	Gain du dispositif optique de collection	-
g	Recouvrement spectral	s ou cm^{-1}
$g_{J''}$	Dégénérescence du niveau rotationnel (= 2J''+1)	-
h	Constante de Planck	J.s
I	Intensité laser	$W.m^{-2}$
J	Nombre quantique rotationnel	-
k_B	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
l ou L	Longueur d'absorption (PLIF)	m

M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
n	Nombre de colonnes impliquées dans le moyennage lors du traitement des mesures par PLIF	-
N	Niveau rotationnel	-
N	Densité de population	m^{-3}
P	Taux de prédissociation	s^{-1}
P	Pression	Pa
P_A, C_0, C_1, C_2 et α	Constantes applicable au modèle de Paul pour le calcul du quenching	-
$P_{l,i,corr}$	Amplitude du signal corrigée	-
Pr	Probabilité au quenching d'avoir lieu pendant la durée de vie du complexe	-
Q	Taux de relaxation collisionnelle (quenching)	s^{-1}
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
r	Facteur déterminé par la dépendance rotationnel de l'espèce collisionnelle dans le modèle de Garland et Crosley (1986)	-
S_{af}	Intensité du signal mesuré par la photodiode 1 lors de la mesure sans flamme, au nombre d'onde ν	V
$S_{l,i}$	Amplitude du signal à la ligne l et à la colonne i	-
S_{sf}	Intensité du signal mesuré par la photodiode 1 lors de la mesure avec flamme, au nombre d'onde ν	V
T	Température	K
T_i^0	Température de référence dépendant du partenaire de collision	K
U_ν	Densité spectrale d'énergie du laser	$J.m^{-3}.s$
V	Volume de mesure	m^3
v_i	Vitesse moyenne entre le partenaire de collision et la molécule	$m.s^{-1}$
X_i	Fraction molaire des partenaires de collisions	-
Y_L	Forme de la raie laser	-
Y_V	Forme de la raie d'absorption	-
Z_{tot}	Fonction de partition totale	-

Symboles grecs

$2\gamma_i$	Paramètre d'élargissement collisionnel	$m^{-1}.atm^{-1}$
$2\gamma i^0$	Paramètre d'élargissement collisionnel de référence	$m^{-1}.atm^{-1}$
γ	Grandissement transversal	-
$\gamma(a,x)$	Fonction gamma incomplète	-
$\Delta\bar{\nu}_N$	Elargissement naturel	cm^{-1}
$\Delta\bar{\nu}_D$	Elargissement Doppler	cm^{-1}
$\Delta\bar{\nu}_C$	Elargissement collisionnel	cm^{-1}
$\Delta\bar{\nu}$	Largeur totale prenant en compte les trois types d'élargissements	cm^{-1}
μ_i	Masse réduite	$kg.mol^{-1}$
ν	Nombre quantique vibrationnel	-
ν	Fréquence	s^{-1}
$\bar{\nu}$	Nombre d'onde	cm^{-1}
σ_i	Section efficace de quenching électronique	m^2
σ_{cf}	Section efficace de formation du complexe OH-collisionneur	m^2
σ_V	Section efficace de VET	m^2
τ	Durée de vie de l'espèce excitée	s
$\varphi(t)$	Flux de photons de fluorescence	$photons.s^{-1}$

ϕ	Rendement quantique de fluorescence	-
χ_i	Fraction de mélange	-
Ω	Angle solide de collection	sr

Chapitre V

Symboles romains

B_{12}	Coefficient d'Einstein d'absorption	$m^3.J^{-1}.s^{-2}$
c	Vitesse de la lumière	$m.s^{-1}$
$D_{i,mél}$	Coefficient de diffusion massique	$m^2.s^{-1}$
F_b	Fraction de Boltzmann	-
g	Paramètre de recouvrement spectral	s
h	Constante de Planck	J.s
$I_0(\nu)$	Intensité du laser sans absorption en fonction de la fréquence	$W.m^2.s^{-1}$
$I(\nu)$	Intensité du laser après absorption en fonction de la fréquence	$W.m^2.s^{-1}$
J	Nombre quantique rotationnel	-
$k_{mél}$	Coefficient de diffusion thermique du mélange	$m^2.s^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
ℓ	Longueur d'absorption	m
Le	nombre de Lewis	-
N	Niveau rotationnel	-
N	Densité de population	m^{-3}
P	Pression	Pa
T	Température adiabatique de la flamme étudiée	K
V	Volume	m^3
X(OH)	Fraction molaire de OH	-

Symboles grecs

ν	Nombre quantique vibrationnel	-
ν	Fréquence	s^{-1}
$\varphi(t)$	Flux de photons de fluorescence	$photons.s^{-1}$
Φ	Rendement quantique de fluorescence	-

ANNEXES

- Annexe I

Symboles romains

A	Coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence),	s^{-1}
B_{12}	Coefficient d'Einstein d'absorption	$m^3.J^{-1}.s^{-2}$
B_{21}	Coefficient d'Einstein d'émission stimulée	$m^3.J^{-1}.s^{-2}$
F_b	Fraction de Boltzmann	sans dimension
G	Gain du dispositif optique de collection	-
$g_{J''}$	Dégénérescence du niveau rotationnel (= 2J''+1)	-
J	Nombre quantique rotationnel	-
k_B	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
N	Densité de population	m^{-3}
Q	Taux de relaxation collisionnelle (quenching)	s^{-1}
S_F	Signal de fluorescence	-
T	Température du milieu	K
U_ν	Densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence n	$J.m^{-3}.s$
U_ν^S	Densité d'énergie de saturation	$J.m^{-3}.s$
V	Volume de mesure	m^3
Z_{tot}	Fonction de partition totale	-

Symboles grec

ν	Fréquence	s^{-1}
τ_p	Temps de pompage	s
$\varphi(t)$	Flux de photons de fluorescence	$photons.s^{-1}$
Φ	Rendement quantique de fluorescence	-
Ω	Angle solide de collection	sr

- Annexe II

Symbole romains

$I(\nu)$:	Intensité du laser après absorption en fonction de la fréquence	$[W.m^2.s^{-1}]$
$I_0(\nu)$:	Intensité du laser sans absorption en fonction de la fréquence	$[W.m^2.s^{-1}]$
$k(\nu)$:	Coefficient d'absorption	$[m^{-1}]$
ℓ :	Longueur d'absorption	[m]
B_{12} :	Coefficient d'Einstein	$[m^3.J^{-1}.s^{-2}]$
h :	Constante de Planck	[J.s]
c :	Vitesse de la lumière	$[m.s^{-1}]$
$S(\nu,\nu_0)$	Profil de raie centré à la longueur d'onde centrale ν_0 de la raie d'absorption de l'espèce ciblée	s
C	concentration de OH	$mol.m^{-3}$

Symbole grecs

ν	Fréquence	s^{-1}
$\sigma(\nu)$	Section efficace d'absorption de l'espèce mesurée	m^2

- Annexe III

Symbole romains

D_{mes}	Débit	$m^3.s^{-1}$
V	Volume	m^3
t	temps	s
T	Tension aux bornes du débitmètre	V
Dil	Coefficient de dilution du mélange	-

Symbole grecs

Φ	Richesse du mélange	-

- Annexe IV

Symbole romains

d	Diamètre libre du hublot	mm
e	Epaisseur du hublot	mm
n	contrainte	MPa
P	Pression	MPa

• ACRONYMES

ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
CCD	Coupled Charge Device
CPG	Chromatographie à Phase Gazeuse
CRDS	Cavity Ring Down Spectroscopy
DFWM	Degenerate Four Wave-Mixing
DPCFWM	Double Phase-Conjugate Four-Wave Mixing
DRASC	Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente
EDF	Electricité de France
EM2C	laboratoire d'Énergétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion
FD	Flamme de diffusion
FIL	Fluorescence Induite par Laser
FP	Flamme de prémélange
GIEC	Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
ICARE	Institut de Combustion Aerothermique, Réactivité et Environnement
IFN	Inventaire Forestier National

IRTF	InfraRouge à Transformée de Fourier
KDP	Potassium Dideutérium Phosphate
LAN	Local Area Network
MCP	MicroChannel Plate
PIV	*Particule Imaging Velocimétry*
PLIF	Planar Laser Induced Fluorescence
RET	*Rotational Energy Transfer*
SM	Spectrométrie de Masse
SOeS	Service de l'observation et des statistiques
TFP	Thin filament pyrometry
TOPLIF	Two Optical Paths Laser Induced Fluorescence
VET	*Vibrational Energy Transfer*
WEX	Wavelength EXpender

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les systèmes chimiques de conversion de l'énergie à partir de sources fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) continueront à équiper les systèmes industriels de production de chaleur et d'électricité pour plusieurs décennies. Il est cependant indispensable de rendre leur fonctionnement moins nocif pour l'environnement. Deux problèmes sont à traiter d'urgence : la réduction des émissions de gaz à effet de serre et la pénurie annoncée des combustibles fossiles.

L'optimisation des systèmes de production d'énergie par combustion requiert une connaissance précise de la cinétique de combustion afin de gérer au mieux l'énergie produite et de limiter la formation de polluants. Or, la majorité des systèmes de production d'énergie par combustion fonctionnent à haute pression (turbines à gaz stationnaires ou aéronautiques, moteur automobile par exemple) et il est reconnu que la pression a une influence sur la cinétique de combustion.

En laboratoire, l'analyse de la structure de flamme laminaire se présente comme un outil puissant pour étudier la chimie de la combustion. A ce jour, la plupart des travaux menés ont été réalisés à des pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique.

L'objectif général du travail entrepris dans cette thèse vise à étendre l'étude de la structure de flammes à des pressions supérieures à la pression atmosphérique afin de caractériser la cinétique chimique de combustion dans des conditions réalistes de fonctionnement des applications.

Ainsi cette thèse a fait l'objet du développement et de l'optimisation d'un nouveau dispositif d'analyse de structure de flammes laminaires de prémélange à haute pression, permettant d'obtenir des données expérimentales fiables et de valider des mécanismes réactionnels à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Les combustibles étudiés sont le méthane, principal constituant du gaz naturel, et le biogaz pour son intérêt en tant que combustible issu de la biomasse et source d'énergie alternative.

L'étude bibliographique réalisée lors ce cette thèse a permis de déterminer le type de brûleur le mieux adapté à l'étude : le brûleur à contre-courants. Cette thèse a donc été consacrée en grande partie au développement du dispositif de stabilisation de flammes à haute pression.

Le choix des méthodes d'analyse de structure de flamme s'est porté sur les diagnostics optiques, et plus particulièrement sur la Fluorescence Induite par Laser en raison de ses nombreux avantages (méthode non intrusive dotée d'une excellente sélectivité, sensibilité, résolution spatiale et temporelle). Nous avons choisi de travailler, dans un premier temps, sur le radical OH, très important dans la chimie des hydrocarbures et qui est présent de manière relativement abondante dans les flammes prémélangées de méthane/air. Ses propriétés spectroscopiques sont également bien connues et une base de données importante est disponible dans la littérature. De ce fait, ce radical s'est présenté comme l'espèce idéale pour la réalisation des premières mesures et pour valider la faisabilité des mesures par FIL dans nos flammes haute pression. Les profils de concentration absolue de OH ont été mesurés dans les flammes CH_4/air et CH_4/CO_2/air dans une large gamme de richesses et de pressions. Notons, qu'à notre connaissance, aucune étude ne présente les profils de concentration de OH dans des flammes laminaires prémélangées à contre-courants à haute pression.

Ce mémoire se décompose en 5 chapitres.

Dans un premier temps, nous présenterons le contexte de l'étude et la place de ce projet de recherche dans le contexte énergétique actuel.

Le second chapitre recense les différents travaux de la littérature portant sur l'étude de la structure de flammes de CH_4/air réalisées à des pressions supérieures ou égales à la pression atmosphérique. Les conclusions tirées des ces différents travaux nous permettent de faire un point sur les problématiques, autant théoriques que techniques, liées aux études de telles flammes, notamment au moyen de techniques de diagnostic laser. Nous nous sommes appuyés sur cette étude bibliographique pour définir le choix du brûleur et les techniques expérimentales les plus adaptées à notre étude.

Un descriptif détaillé du dispositif de stabilisation de flammes à haute pression développé au cours de cette thèse, est présenté dans le troisième chapitre. Les phases de qualification et de validation de l'installation ainsi que les améliorations apportées tout au long de la thèse y sont également présentées.

Le quatrième chapitre concerne les méthodes expérimentales mises en place pour la mesure des profils de concentration de OH dans les flammes haute pression par Fluorescence Induite par Laser et par Absorption Laser. Une attention particulière a été portée sur les problèmes rencontrés lorsque l'on utilise des méthodes spectroscopiques à haute pression.

Enfin le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux et leur interprétation.

Finalement, les conclusions de cette étude sont exposées et les perspectives qu'elle ouvre sont présentées.

Cette thèse s'est déroulée à l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité, Environnement à Orléans et a reçu le soutien de la Région Centre.

Chapitre I

Contexte de l'étude

1. Place de la combustion dans le défi énergétique du XXIe siècle 9

1.1. Importance de la combustion dans la société moderne 9
1.2. Impact de la combustion sur l'atmosphère 11
1.2.1. Pollutions « locales » 11
1.2.2. Effet de serre 13
1.3. Pénurie annoncée des combustibles fossiles 16
1.3.1. Cas du pétrole 16
1.3.2. Cas du gaz naturel 18
1.3.3. Cas du charbon 19
1.4. Synthèse 20

2. Sources d'énergie alternatives issues de la biomasse 21

2.1. Bois-énergie 22
2.2. Biocarburants de première génération 23
2.3. Déchets urbains renouvelables 24
2.4. Biogaz 25

3. Influence de la pression sur la combustion 27

3.1. Combustion de méthane et de biogaz à haute pression 27
3.2. Influence de la pression sur la cinétique de combustion 28
3.3. Influence de la pression sur la température adiabatique de flamme 31
3.4. Notion de flux de combustion et épaisseur de flamme 33
3.5. Influence de la pression sur la vitesse de flamme 34
3.6. Influence de la pression sur les instabilités 35
3.7. Synthèse 36

L'objectif de ce chapitre est de présenter la place du projet de recherche de cette thèse dans le contexte énergétique actuel, puis plus précisément, dans le cadre de la recherche en combustion.

La première partie de ce chapitre traite de la place de la combustion dans le défi énergétique mondial de ce siècle. La situation énergétique y est présentée dans un premier temps puis sont exposés les problèmes de pollution et de ressources liés à l'emploi massif des énergies fossiles. La seconde partie est consacrée aux énergies renouvelables issues de la biomasse. A cette occasion, la place du biogaz en France, combustible étudié au cours de cette thèse, est présentée.

Le développement et l'optimisation de nouveaux modes de combustion, dans le but d'améliorer les rendements énergétiques et de limiter la formation de polluants, s'accompagne de connaissances précises des processus chimiques de combustion. L'objectif de cette thèse est le développement d'un dispositif d'analyse de structure de flamme à haute pression permettant d'obtenir des données expérimentales dans des conditions proches des applications et de valider des mécanismes réactionnels à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Ainsi, la dernière partie de ce chapitre présente l'influence de la pression sur la combustion.

1. Place de la combustion dans le défi énergétique du XXIe siècle

1.1. Importance de la combustion dans la société moderne

Au cours de son évolution, l'Homme a appris à se servir des énergies disponibles dans la nature pour les transformer en énergies thermiques ou mécaniques. La découverte du feu est estimée par les paléontologues à la période paléolithique, il y a 600000 ans. Depuis lors, cette forme d'énergie a accompagné l'Homme tout au long de son Histoire, et lui a permis d'améliorer considérablement ses conditions de vie.

Plus récemment, le développement des sociétés modernes a été marqué par la révolution industrielle avec, notamment, l'avènement des énergies fossiles telles que le pétrole et le charbon. Cette amélioration significative de la qualité de vie s'est accompagnée d'une forte augmentation de la population mondiale et, par voie de conséquence, d'une forte augmentation de la demande de production d'énergie. Le graphique présenté sur la Figure I.1. témoigne de l'évolution très importante de la population depuis la révolution industrielle (multiplication par 8 de la population en moins de 3 siècles).

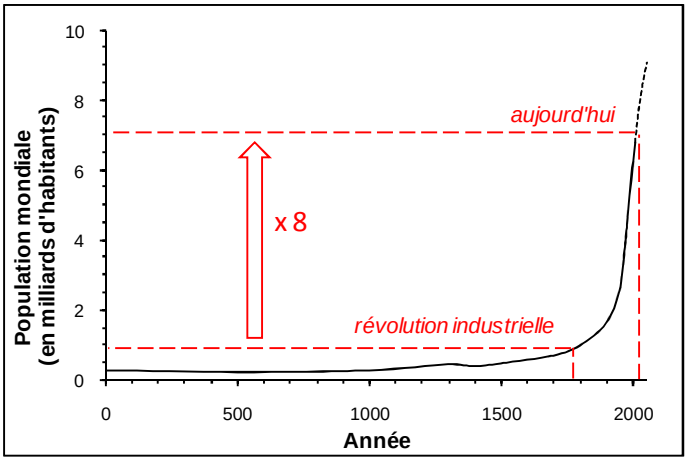


Figure I.1. Evolution de la population mondiale de l'an 1 à nos jours [Biraben (2003)]

La figure I.2. présente l'évolution de la production d'énergie mondiale en fonction de la ressource de 1971 à nos jours. Notons qu'il est difficile d'obtenir des données plus anciennes sur la production d'énergie. En effet, au début du siècle, la production d'énergie n'était recensée que dans certains pays et, par conséquent, il n'est pas possible d'obtenir de données fiables pour cette époque, notamment à propos de la production d'énergie à partir de la biomasse (issue du bois en grande majorité). Par ailleurs, la part de production issue des énergies renouvelables non combustibles, tel que les énergies éoliennes, solaires ou géothermiques, n'est pas représentée dans ce graphique. En effet, bien que le développement de ces formes d'énergie soit actuellement en plein essor, leur contribution est à ce jour encore très faible puisque la part de l'énergie mondiale produite à partir de l'ensemble de ces sources n'était que de 0,7% en 2008.

La Figure I.2. montre qu'en 37 ans, la production d'énergie a doublé. De plus, l'émergence récente de nouvelles grandes puissances (Chine, Inde, Brésil, par exemple), a encore accentué cette augmentation. Ainsi, on observe une intensification de la croissance de la production d'énergie, notamment à partir du charbon, depuis le début des années 2000. On peut également observer que la part des énergies fossiles et, à fortiori, de la production d'énergie via la combustion (énergies fossiles + biomasse et déchets) est très importante. Ainsi, en 2008, la part d'énergie mondiale produite par combustion était d'environ 90%. Cependant, cette forme de production d'énergie, si importante dans le système économique moderne, provoque des dégâts importants sur la planète du fait de son utilisation excessive.

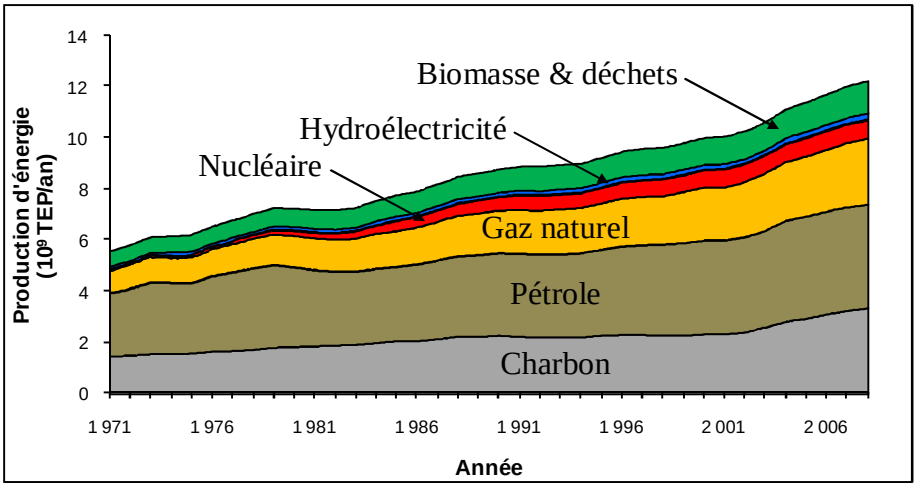


Figure I.2. Evolution de la production d'énergie mondiale de 1971 à 2008 [IEA (2010)]

1.2. Impact de la combustion sur l'atmosphère

1.2.1. Pollutions « locales »

Les principaux polluants primaires issus de la combustion sont CO, CO_2, NO_x, SO_2, les hydrocarbures imbrûlés et les particules de suies. Le Tableau I.1. présente les principaux effets des polluants issus de la combustion sur l'environnement et sur l'Homme. Il convient de préciser que l'impact de l'ozone n'a pas été présenté dans ce tableau puisqu'il n'est pas directement émis par la combustion. Il s'agit en effet d'un polluant secondaire, formé sous l'action de la lumière en présence d'oxyde d'azote et de composés organiques volatiles. Ce polluant contribue notamment à la formation des brouillards oxydants (ou smogs), observés

typiquement dans les grandes villes notamment en été. La présence excessive d'ozone dans la troposphère entraîne des dégâts sur la végétation et est susceptible de générer, entre autres, des troubles respiratoires et des irritations oculaires.

Polluants	Impacts environnementaux	Impacts sur la santé
Monoxyde de carbone (CO)	--	Anoxie, troubles cardiovasculaires, migraines, vertiges
Oxydes d'azote (NO_x)	Acidification des pluies, espèce impliquée dans la formation de l'ozone troposphérique	Troubles respiratoires, migraines, diminution des défenses immunitaires
Dioxyde de soufre (SO_2)	Acidification des pluies	Troubles respiratoires
Particules fines ou PM10 (pour « *Particulate Matter* », Ø<10µm)	--	Troubles respiratoires, dépôts sur les alvéoles pulmonaires
Composés Organiques Volatiles (COV)	Espèce impliquée dans la formation de l'ozone troposphérique	Irritations des voies respiratoires, actions cancérigènes
Dioxyde de carbone (CO_2)	Réchauffement climatique	--

Tableau I.1. Impact des principaux polluants atmosphériques émis par la combustion [Beaux (2004)]

Un certain nombre de mesures sont mises en place par les pouvoirs publics afin de limiter cette pollution. A titre d'exemple, on peut citer la mise en place de la norme EURO, dont la fonction est d'imposer une limitation des émissions polluantes des véhicules en Europe ou encore la mise en place de certains plafonds nationaux en Europe (directive 2001/81/CE).

En France, la qualité de l'air est évaluée tous les jours dans toutes les agglomérations de plus de 100 000 habitants. L'évaluation est faite selon un indice appelé « indice ATMO » et s'appuie sur les concentrations de SO_2, NO_2, O_3 et des particules fines (PM10) présentes dans l'atmosphère. La Figure I.3. présente les concentrations moyennes annuelles des polluants de l'indice ATMO de 1985 à nos jours. On remarque que, excepté dans le cas de l'ozone, et comme le soulignent Elichegaray et al. (2006), la qualité de l'air s'est sensiblement améliorée en France au cours des dernières années.

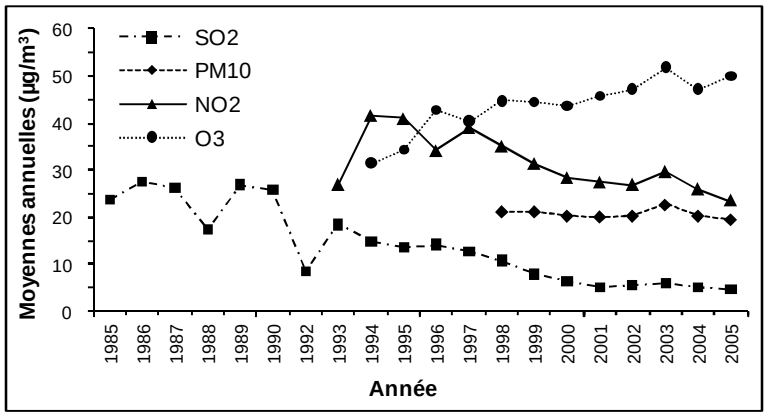


Figure I.3. Evolution des concentrations moyennes annuelles des polluants de l'indice ATMO pour les sites urbains [Elichegaray et al. (2006)]

1.2.2. Effet de serre

L'emploi massif de combustibles fossiles pour la production d'énergie entraîne le rejet d'importantes quantités de CO_2 dans l'atmosphère. Ce gaz contribue à « l'effet de serre ». Pour bien comprendre ce phénomène, il convient de présenter succinctement le bilan radiatif terrestre (Figure I.4.).

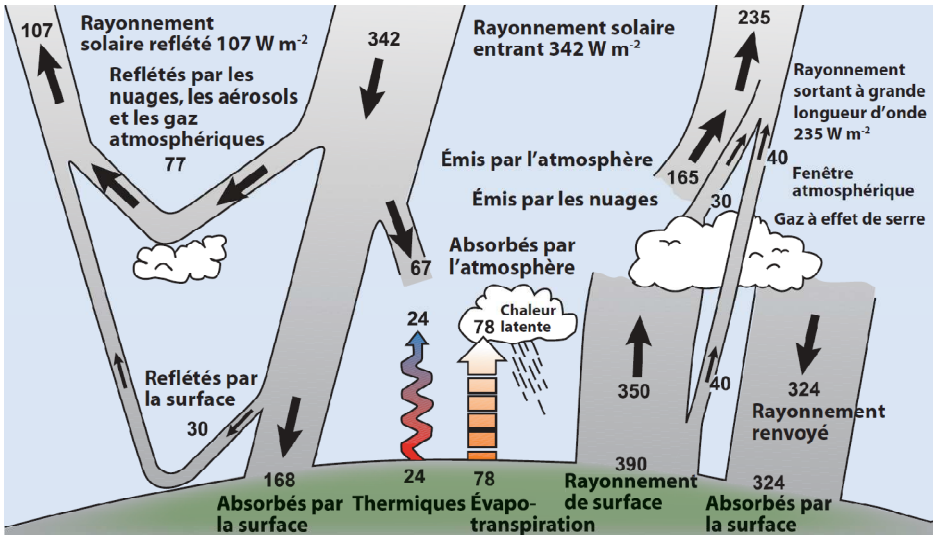


Figure I.4. Bilan radiatif terrestre [IPCC (2007)]

Lorsque le rayonnement solaire incident traverse l'atmosphère, une partie est réfléchie notamment par les nuages et les aérosols et une autre partie atteint la surface terrestre. Celle-ci est alors soit reflétée, soit absorbée. L'énergie absorbée par le sol est retransmise vers l'atmosphère grâce au réchauffement de l'air à la surface (« thermiques » sur le schéma) ou par l'évapotranspiration, ainsi que sous forme de rayonnement infrarouge (rayonnement de type corps noir). Celui-ci est alors en partie absorbé par les gaz dits « à effet de serre », dont le spectre d'absorption présente des bandes dans l'infrarouge dans la plage de longueur d'onde correspondant au rayonnement thermique de la terre (Figure I.5.). L'atmosphère renvoie alors à son tour une part de l'énergie vers l'espace ainsi que vers la Terre. De cette manière, une part de l'énergie est maintenue dans les basses couches de l'atmosphère, contribuant ainsi à l'augmentation de la température moyenne du milieu.

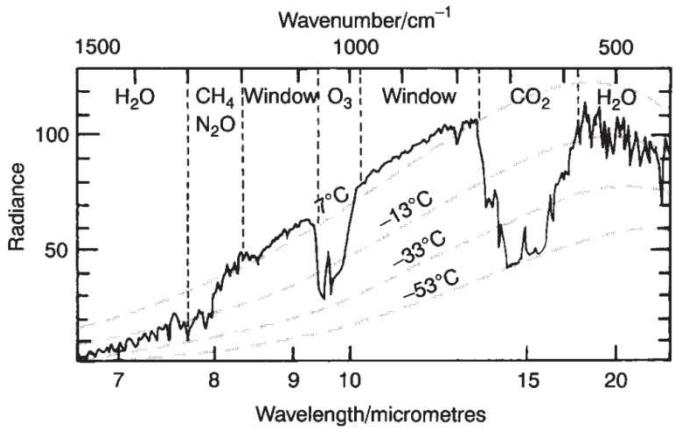


Figure I.5. Spectre de radiation thermique émis par la surface de la Terre et par l'atmosphère capté par un satellite au dessus de la mer Méditerranée. Les courbes de radiation d'un corps noir à 7°C, -13°C, -33°C et -53°C sont superposées au spectre. [Houghton (2005)]

La Figure I.6. (a) présente l'évolution de la concentration des principaux gaz à effet de serre reconnus (CO_2, CH_4 et N_2O). On note une augmentation très importante de leur concentration à partir de la première révolution industrielle (début du XIXème siècle). Les conséquences de cette augmentation de concentration sont une augmentation de l'absorption du rayonnement terrestre et, de ce fait, l'introduction d'un forçage radiatif positif ou, en d'autres termes, l'augmentation de l'effet de serre.

La Figure I.6. (b) présente les principaux facteurs de forçage radiatif anthropiques et naturels, par rapport à la période préindustrielle. L'histogramme montre que le forçage radiatif est dominé par l'effet induit par les émissions de gaz à effet de serre d'origine

anthropique. En revanche, les aérosols limitent le forçage radiatif mais les incertitudes liées à leur rôle sont encore très importantes. Le bilan des contributions attribuables aux activités humaines présente un forçage radiatif positif. C'est pourquoi le rapport du GIEC stipule : *« On peut affirmer avec un degré de confiance très élevé qu'en moyenne, les activités humaines menées depuis 1750 ont eu globalement un effet de réchauffement net, avec un forçage radiatif de + 1,6 [+ 0,6 à + 2,4] W/m². »*.

Ces conclusions ont été récemment appuyées dans un rapport de l'Académie des Sciences intitulé « le changement climatique » [Académie des Sciences (2010)].

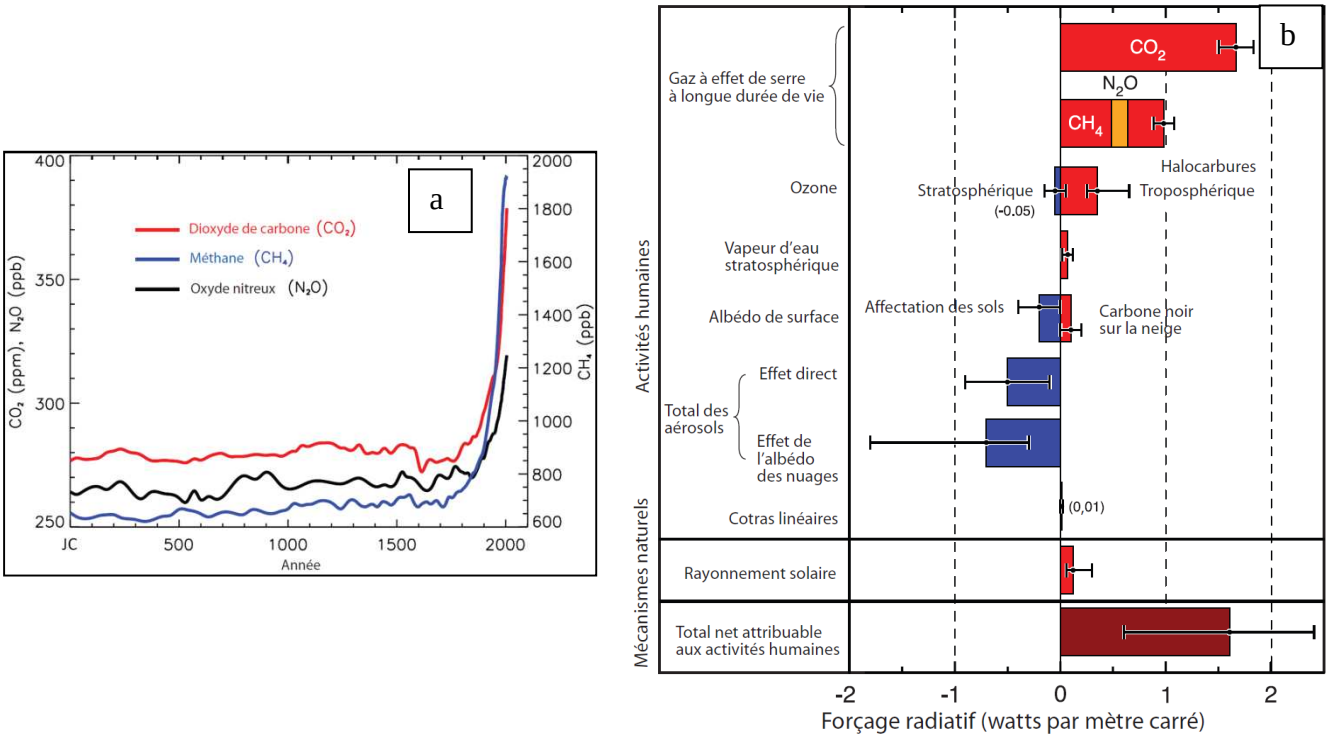


Figure I.6. Contribution des gaz à effet de serre dans le forçage radiatif [IPCC (2007)]

(a) Evolution de la concentration des principaux gaz à effet de serre de l'an 1 à nos jours

(b) Forçage radiatif moyen à l'échelle planétaire, par rapport à la période préindustrielle (1750), induit par les perturbations d'origines humaines et naturelles

Les estimations sur l'évolution de la température au cours du prochain siècle varient, selon les modèles et en tenant compte des incertitudes, de + 1°C à + 5°C. La marge entre ces températures incombe principalement d'une part à l'incertitude intrinsèque aux modèles et, d'autre part, à l'incertitude quant aux décisions prises en matière de lutte contre le réchauffement climatique.

Dans la mesure où la pollution est d'échelle planétaire, les conséquences sont multiples et varient selon la localisation géographique. On peut citer à titre d'exemple [IPCC (2007)] :

- une diminution des ressources en eau et accentuation de la sécheresse aux latitudes moyennes dans les zones semi-arides des basses latitudes ;
- un risque d'extinction accru d'espèces animales (d'intensité variable selon l'évolution de la température) ;
- une baisse du rendement des cultures céréalières aux basses latitudes ;
- une augmentation des dégâts provoqués par les crues et les tempêtes ;
- l'aggravation des effets de la malnutrition et des maladies diarrhéiques, cardio-respiratoires et infectieuses ;
- la migration de certains vecteurs pathogènes, etc.

1.3. Pénurie annoncée des combustibles fossiles

En parallèle aux problèmes environnementaux liés au recours massif à la combustion et plus particulièrement aux combustibles fossiles pour la production d'énergie, le problème de la ressource est amené à se poser à moyen terme. En effet, comme cela a été présenté dans la partie 1.1., la majeure partie de l'énergie (environ 80%) est actuellement produite à partir du pétrole, du gaz naturel ou du charbon. Cependant, chacune de ces ressources est amenée à s'éteindre à plus ou moins long terme.

1.3.1. Cas du pétrole

La prévision de l'évolution de la production de pétrole est relativement complexe. En effet, cela implique de connaître précisément les ressources disponibles. Or, de part l'importance du pétrole et, à plus forte raison, des ressources énergétiques dans l'économie mondiale, la détention de ressources revêt une grande importance stratégique. L'exactitude des chiffres annoncée par les compagnies est parfois contestée. De plus, d'autres inconnues peuvent entrer en ligne de compte telles que l'évolution des découvertes de gisement, des techniques de prélèvement, ou encore l'évolution de la croissance mondiale.

La Figure I.7., présente des exemples de scénarios de production de pétrole envisageables. Ils s'appuient sur des hypothèses avec 960 Gb (Giga barils) de réserves courantes et 695 Gb de réserves futures (données Oil and Gas Journal [Mathieu (2010b)]).

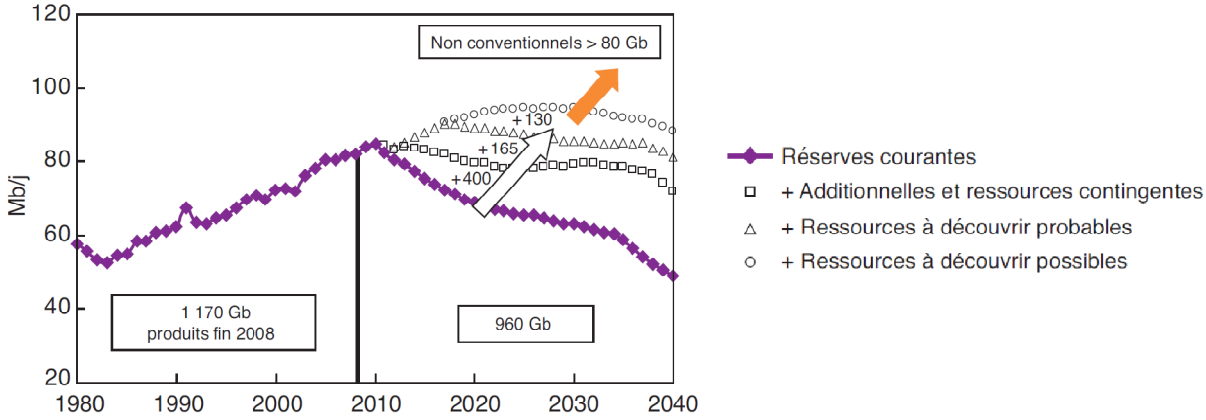


Figure I.7. Scénarios de production du pétrole selon les efforts entrepris pour l'exploitation des gisements [Mathieu (2010b)]

Le graphique, réalisé en 2009, montre que sans renouvellement des réserves courantes (i.e. volumes exploitables dans le contexte économique du moment), le déclin de la production est attendu vers 2011. Toutefois, ce scénario est peu probable puisqu'il correspond à un arrêt de l'exploration, soit une réduction des investissements de 15 à 20 %.

Le déclin est différé si l'on considère le renouvellement des réserves. Dans ce cas, cela nécessite le maintien, voire l'augmentation régulière des investissements. Les experts estiment que la mise en production des réserves additionnelles (i.e. volumes susceptibles d'être exploités sous réserve de l'amélioration des taux de récupération) et les ressources contingentes (i.e. volumes exploitables contenus dans les découvertes actuelles mais dont les mises en production ne sont pas programmées) permettrait de maintenir les productions 2008 jusqu'en 2014.

Si l'on ajoute à cela la mise en production des réserves probables (i.e. dont la probabilité d'exister est actuellement estimée à 50%) voire des réserves possibles (i.e. dont la probabilité d'exister est actuellement estimée à 10%), il est possible d'accroître la production. Le pic de production est alors estimé à 2017 dans le premier cas et à 2025 dans le second cas.

Enfin, les experts estiment que la mise en production plus massive des pétroles non conventionnels permettrait de ralentir les déclins de production.

1.3.2. Cas du gaz naturel

La Figure I.8. présente des scénarios de production du gaz naturel dans les années à venir. Comme pour le pétrole, les scénarios de production mondiale dépendent des mêmes incertitudes (exactitude des chiffres annoncés par les compagnies, évolution technologique, économique, etc.) avec, de surcroît, des contraintes techniques plus importantes concernant le transport. En effet, le transport du gaz nécessite des infrastructures lourdes en équipements divers (gazoduc, usines de liquéfaction et de regazéification).

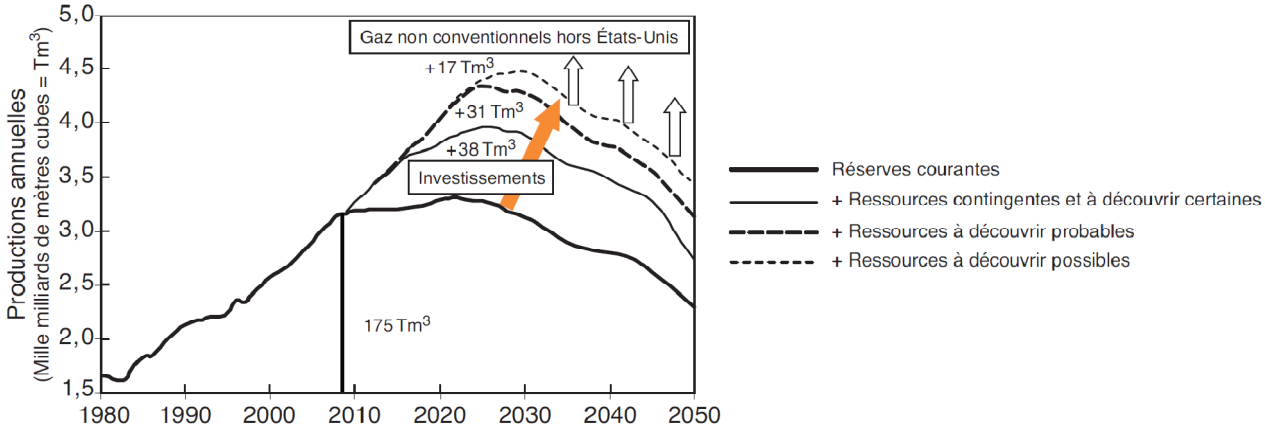


Figure I.8. Scénarios de production du gaz naturel selon les efforts entrepris pour l'exploitation des ressources [Mathieu (2010a)]

Le graphique, réalisé en 2009, montre qu'en tenant compte des réserves actuelles et des structures de transport disponibles ou en construction, la production mondiale plafonne à environ $3{,}3.10^{12}$ m^3. Dans ce cas, le pic de production se situe autour des années 2020. Il est à noter que la principale limite à l'exploitation des ressources du gaz naturel concerne son exportation. En effet, presque un tiers des réserves se trouve dans des pays éloignés des zones de consommation (Qatar, Iran, Turkménistan, par exemple).

Si l'on considère la mise en production des ressources contingentes et à découvrir certaines, accompagnées dans certains cas de la mise en place des équipements d'exportation adaptés, la production mondiale pourrait atteindre son pic de production à 4.10^{12} m^3 en 2025 environ.

Avec la découverte et la mise en production des ressources probables, la production pourrait atteindre $4{,}3.10^{12}$ m^3 voire $4{,}5.10^{12}$ m^3 avec l'exploitation des ressources possibles.

Les pics de production estimés avec ces scénarios se situent sensiblement à la même période que dans le scénario précédent, c'est-à-dire entre 2025 et 2030.

L'emploi des gaz non conventionnels, hors États-Unis (où d'importants travaux de recherche doivent encore être menés afin de mieux cerner leur existence et leur potentiel), pourrait permettre de différer légèrement ces pics. Les gaz naturels non conventionnels concernent les gaz de schistes, les gaz de houille et les gaz de réservoir ultracompacts selon qu'ils sont enfermés dans une roche mère argileuse (schistes), des filons de charbon (houille) ou des réservoirs de très faible perméabilité, difficiles à exploiter (« tight gas », en anglais).

1.3.3. Cas du charbon

Le charbon est l'énergie la plus largement répandue dans le monde (Figure I.9.). Les réserves se répartissent globalement en trois tiers à peu près égaux entre l'Amérique du Nord (30%), dominée par les États-Unis, l'Eurasie (33%), dominée par la Russie, le Kazakhstan et l'Ukraine et l'Asie-Océanie (31%), dominée par la Chine, l'Australie et l'Inde [BP (2010)].

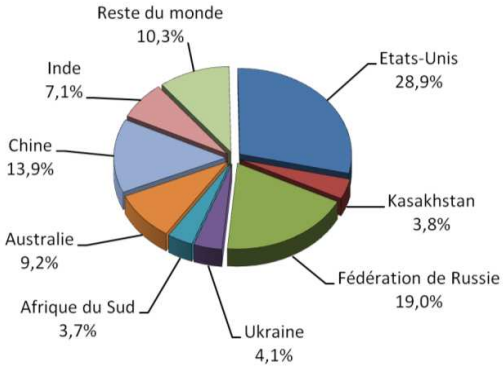


Figure I.9. Répartition géographique des réserves prouvées de charbon [BP (2010)]

Les réserves prouvées du charbon sont de l'ordre de 826 milliards de tonnes. En considérant les taux de production de l'année 2009, ces réserves permettraient, selon BP [BP (2010)], d'assurer les besoins mondiaux pendant environ 119 ans. Bien entendu, il convient d'avoir à l'esprit que cette projection ne tient pas compte des évolutions futures, tant en termes de croissance économique qu'au niveau de l'évolution de la demande dans un contexte marqué par la pénurie des ressources fossiles (pétrole et gaz naturel) et par l'impact grandissant des contraintes environnementales liées à l'utilisation du charbon.

1.4. Synthèse

Le développement des sociétés modernes a été marqué par une amélioration très conséquente de la qualité de vie, une explosion démographique ainsi que l'avènement des énergies fossiles. Néanmoins, à l'aube du XXIème siècle, deux problèmes majeurs se présentent : le réchauffement climatique et la pénurie annoncée des combustibles fossiles.

Si la question du réchauffement climatique est, encore aujourd'hui, source de nombreux débats, notamment dans la sphère médiatique, force est de constater qu'un consensus domine au sein de la communauté scientifique, dont les rapports du GIEC [IPCC (2007)] et de l'Académie des Sciences [Académie des Sciences (2010)] sont le témoignage.

La pénurie à venir des énergies fossiles est, quant à elle, physiquement indubitable. Le débat se pose sur la date à laquelle les énergies viendront à manquer. En effet, comme cela a été expliqué au cours de cette partie, les schémas prévisionnels des productions d'énergie sont soumis à de nombreuses incertitudes (exactitude des chiffres annoncés par les compagnies, évolution de la croissance économique mondiale, etc.). Toutefois, en considérant ces incertitudes, les modèles prévoient que le pic de production de pétrole devrait arriver entre 2010 et 2030 et celui du gaz naturel, entre 2020 et 2030. Bien entendu, de part leur importance dans le système économique moderne, une telle évolution doit être anticipée de manière responsable afin d'éviter de graves conséquences socio-économiques pour les populations (récessions économiques, chômage, mouvements sociaux et instabilités politiques, etc.). Les réserves de charbon sont encore relativement abondantes. Néanmoins, au cours de sa combustion, le charbon émet environ 1,3 fois plus de CO_2 que le pétrole et 1,7 fois plus que le gaz naturel.

Pour conclure cette partie, nous pouvons souligner que les deux défis majeurs que sont le réchauffement climatique et la pénurie des combustibles fossiles convergent vers une même solution : le développement de sources d'énergie alternatives propres et renouvelables. De même, il convient d'améliorer et/ou de développer de nouveaux systèmes de combustion afin d'améliorer les rendements énergétiques et de limiter la pollution engendrée.

2. Sources d'énergie alternatives issues de la biomasse

Dans cette partie, nous nous concentrerons sur le développement des sources d'énergie issues de la biomasse, pour laquelle l'énergie est obtenue essentiellement via un processus de combustion.

La biomasse est, aujourd'hui, la première ressource énergétique renouvelable sur la planète et représente environ 10% de la production énergétique mondiale (cf. partie 1.1.). L'avantage majeur de cette ressource repose sur le fait qu'elle n'entraîne pas le rejet de CO_2 additif. En effet, la biomasse recours à la photosynthèse pour sa croissance. Dans ce processus, le végétal utilise l'énergie solaire, pour décomposer l'eau qu'elle contient dans ses cellules, et le CO_2 de l'atmosphère, pour les transformer en matières végétales. De cette manière, le végétal consomme du CO_2 pendant sa croissance et c'est pourquoi le CO_2 émis dans l'atmosphère lors de la combustion de la matière végétale peut être considéré comme neutre vis-à-vis du bilan carbone dès lors que le cycle de renouvellement de la matière végétale est respecté.

Les sources d'énergie renouvelables issues de la biomasse sont très variées. Ainsi, il convient de prendre en compte les caractéristiques de chaque site géographique avant de favoriser le développement d'une filière, de sorte à garantir la meilleure rentabilité possible. Pour illustrer la présentation des différentes sources d'énergie issues de la biomasse, nous nous appuierons sur l'exemple de la région Centre, très active dans ce domaine.

La Figure I.10. présente la répartition de la production d'énergie primaire à partir de la biomasse en France, au cours de l'année 2009 [SOeS (2010)].

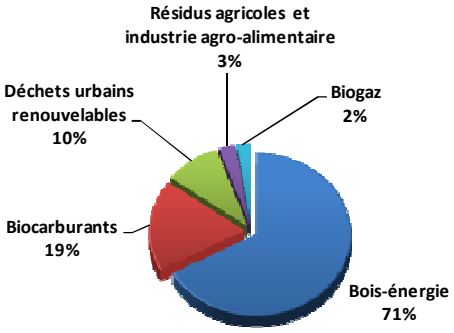


Figure I.10. Répartition de la production d'énergie primaire à partir de la biomasse en 2009 (France) [SOeS (2010)]

2.1. Bois-énergie

Le bois-énergie représente en France, en 2009, 71% de la part d'énergie produite à partir de la biomasse. Actuellement, il est principalement utilisé pour le chauffage, collectif ou individuel.

Selon l'Inventaire Forestier National (IFN), on peut distinguer trois catégories d'usages potentiels de bois définies selon des critères dimensionnels et de qualité de bois [IFN (2010)]. La Figure I.11. représente schématiquement ces trois catégories.

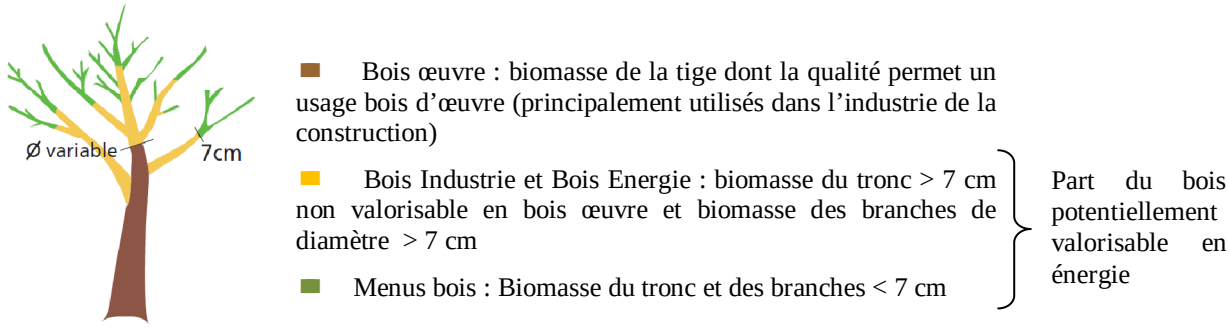


Figure I.11. Catégories de bois valorisables pour différentes formes d'utilisations [IFN (2010)]

Les bois industrie et bois énergie et le menus bois constituent les parties valorisables en énergie. La Figure I.12. représente la répartition des ressources exploitables en France.

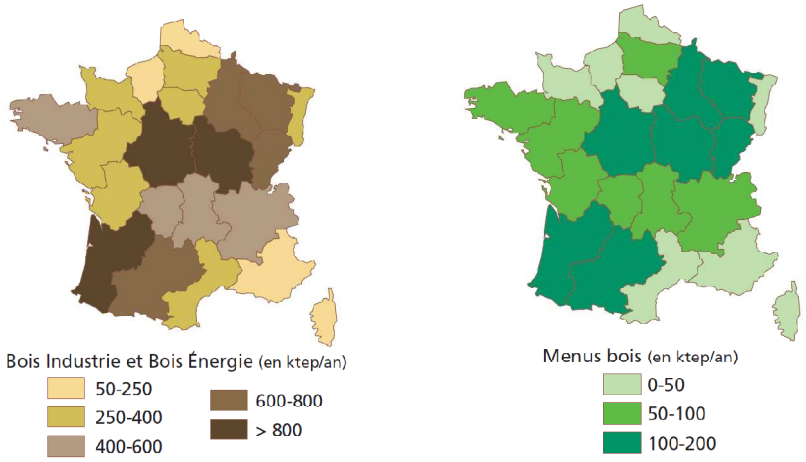


Figure I.12. Disponibilité du bois potentiellement valorisable en énergie en fonction des régions administratives [IFN (2010)]

La Figure I.12. montre que la région Centre possède une importante quantité de bois disponible pour la production d'énergie renouvelable. Selon la société Arbocentre, chargée du développement de cette filière, la Région Centre possède un fort potentiel de développement. En effet, sur les 5 millions de mètre cube de bois produits par an, seuls 2 millions de mètre cube sont employés pour la construction, la transformation industrielle et le chauffage.

2.2. Biocarburants de première génération

On entend par biocarburants de première génération deux grands types de produits : les alcools (principalement l'éthanol) actuellement mélangés en France avec l'essence et le biodiesel (constitués d'esters méthyliques d'huiles végétales) pouvant être mélangé au gazole. Le premier est produit à partir des plantes sucrières et amylacées (betteraves, canne à sucre, blé ou maïs, par exemple), le second est produit à partir de plantes oléagineuses (colza, tournesol ou soja, par exemple).

Dans le contexte énergétique actuel, les biocarburants présentent deux atouts majeurs : ils constituent une source d'énergie alternative, partielle mais immédiate, au pétrole, majoritairement employée dans le cadre des transports, et ils permettent de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

Il est délicat d'émettre des tendances sur les évolutions en termes de rejets de polluants autres que le CO_2. En effet, les « bio-alcools » et le biodiesel peuvent se présenter sous différentes compositions et être mélangés de manière plus ou moins intense avec un carburant « conventionnel ». Il est néanmoins possible de dégager certaines tendances. Ainsi, il est reconnu que le recours au bioéthanol génère une diminution des rejets d'hydrocarbures imbrûlés et de monoxyde de carbone [Agarwal (2007)] et une augmentation des rejets d'acétaldéhyde [Agarwal (2007), Kohse-Höinghaus et al. (2010)]. Il a été observé que l'emploi de n-butanol permet de diminuer de manière significative les émissions d'acétaldéhyde comparativement au bioéthanol [Dagaut et al. (2009)]. Le recours au biodiesel entraîne une diminution des rejets d'hydrocarbures imbrûlés et des suies [Agarwal (2007), Lai et al. (2011)].

Par ailleurs, l'emploi des biocarburants est l'objet de nombreux débats de part la concurrence qu'ils engendrent avec les besoins alimentaires des populations. De même, le bilan environnemental est contestable puisqu'il faut également considérer les pollutions engendrées par l'agriculture. Ainsi, on peut noter des problèmes de déforestation liés aux cultures énergétiques dans certaines zones du globe (Brésil, Malaisie, par exemple) ou des problèmes de pollution des eaux liés à l'emploi des pesticides, ou des engrais. De plus, les avantages des biocarburants liés à la diminution des rejets de gaz à effet de serre ont été récemment remis en cause puisqu'il s'avère que le recours massif aux engrais azotés pour la culture des biocarburants entraîne une augmentation des émissions de N_2O, un important gaz à effet de serre (cf. partie 1.2.2.) [Crutzen et al. (2008)].

Pour surmonter ces problèmes, les biocarburants de seconde génération sont produits à partir de végétaux non-comestibles (résidus agricoles et forestiers ou végétal à croissance rapide telles que le miscanthus giganteus, par exemple) et devraient permettre de limiter la concurrence avec les cultures alimentaires. De même, les bilans énergétiques et environnementaux devraient être meilleurs que la première génération.

Avec presque 4 millions d'hectares cultivables, la Région Centre se présente comme la première région céréalière d'Europe. Elle se présente également comme l'une des premières régions productrice de colza diester de France.

2.3. Déchets urbains renouvelables

50% des déchets urbains sont considérés d'origine renouvelable. En s'appuyant sur cela, la valorisation énergétique des déchets urbains renouvelables représente, en France, 10% de l'énergie produite à partir de la biomasse.

Les déchets sont valorisés thermiquement dans des centres d'incinération auxquels des normes antipollution drastiques sont imposées afin de limiter au maximum les rejets de polluants dans l'atmosphère.

2.4. Biogaz

Le biogaz est un mélange composé essentiellement de méthane (CH_4) et de gaz carbonique (CO_2). Suivant sa provenance, il contient aussi des quantités variables d'eau, d'azote, d'oxygène, d'hydrogène sulfuré (H_2S), des traces d'aromatiques, de composés organo-halogénés, etc (cf. Tableau I.2.).

Ce combustible est produit par un processus de fermentation anaérobie des matières organiques animales ou végétales sous l'action de certaines bactéries. Le processus est naturel et peut se dérouler dans des marécages ou encore dans les centres d'enfouissement des déchets municipaux. Ce phénomène peut également être provoqué artificiellement dans des enceintes appelées « digesteurs » où l'on introduit à la fois les déchets organiques solides ou liquides et les cultures bactériennes. Cette technique de méthanisation volontaire peut s'appliquer :

- aux ordures ménagères brutes ou à leur fraction fermentescible ;
- aux boues de stations d'épuration des eaux usées urbaines ou industrielles ;
- aux déchets organiques industriels (industrie agro-alimentaire, cuirs et peaux, chimie, parachimie, par exemple) ;
- aux déchets de l'agriculture et de l'élevage (lisier, fumier, par exemple).

Le Tableau I.2. présente les compositions de biogaz formés selon différents procédés :

Biogas	CH_4 (%)	CO_2 (%)	O_2 (%)	N_2 (%)	H_2S (ppm)	Benzene (mg m^{-3})	Toluene (mg m^{-3})
Landfill	47 57	37 41	<1	<1 17	36 115	0.6 2.3	1.7 5.1
Sewage digester	61–65	36–38	<1	<2	b.d.	0.1–0.3	2.8–11.8
Farm biogas plant	55 58	37 38	<1	<1 2	32 169	0.7 1.3	0.2 0.7
Landfill	59.4–67.9	29.9–38.6	n.a.	n.a.	15.1–427.5	21.7–35.6	83.3–171.6
Landfill	37–62	24–29	<1	n.a.	n.a.	<0.1–7	10–287
Landfill	55.6	37.14	0.99	n.a.	n.a.	3.0	55.7
Landfill	44	40.1	2.6	13.2	250	n.a.	65.9
Sewage digester	57.8	38.6	0	3.7	62.9	n.a.	n.a.
Sewage digester	62.6	37.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sewage digester	58	33.9	0	8.1	24.1	n.a.	n.a.

b.d. Below detection limit 0.1 ppm. n.a. not analysed.

Tableau I.2. Proportions des espèces chimiques présentes dans des biogaz issus de différentes sources de production [Rasi et al. (2007)]

Les importantes quantités de méthane présentes dans la composition du biogaz lui confèrent une composition proche de celle du gaz naturel et, par conséquent, il peut être envisagé de le substituer, dans certaines conditions, au gaz naturel.

Selon les applications, il convient de purifier le biogaz de manière plus ou moins prononcée. En France, lorsque le biogaz est produit au sein d'une unité agricole, il est généralement brûlé à même le site au sein d'un module de cogénération afin de produire du chauffage pour l'installation et l'habitation (voire les habitations voisines), et pour la production d'électricité, vendue au réseau EDF. Dans ce cas, l'épuration du biogaz consiste généralement à éliminer la vapeur d'eau, l'hydrogène sulfuré voire d'éventuelles traces de siloxanes et/ou de composés halogénés avant de l'utiliser pour alimenter le cogénérateur.

Lorsque le biogaz est employé au sein d'une station d'épuration où la quantité de déchets traités peut devenir très importante, celui-ci peut être valorisé au moyen d'un cogénérateur pour la production de chaleur et d'électricité et peut être également employé comme carburant automobile, tel que dans la station d'épuration de Marquette-lez-Lille (59). Dans ce cas, le traitement du biogaz est plus important puisqu'il est nécessaire d'éliminer non seulement les gaz traces tels que la vapeur d'eau, l'hydrogène sulfuré et les composés halogénés mais également le dioxyde de carbone, afin d'enrichir la concentration en méthane. L'épuration est nécessaire pour produire un gaz similaire au gaz naturel. Par ailleurs, à condition de disposer d'un gaz suffisamment pur, il est également possible d'intégrer le biogaz au sein du réseau Gaz de France.

En définitive, lorsque le gaz est valorisé, il se présente sous la forme d'un mélange CH_4/CO_2 ou bien sous la forme d'un gaz très riche en CH_4.

En région Centre, le biogaz est globalement assez peu développé. En effet, l'investissement nécessaire pour la mise en place d'une installation de méthanisation est relativement lourd, notamment pour une installation agricole. C'est pourquoi le Conseil régional du Centre et l'ADEME ont mis en place un appel à projet « méthanisation » en mai 2009 afin d'accompagner la réalisation des projets les plus matures. Récemment, une unité de méthanisation a été mise en place dans la commune de Saint Germain des Prés dans le département du Loiret.

3. Influence de la pression sur la combustion

3.1. Combustion de méthane et de biogaz à haute pression

Le méthane est un composé important du gaz naturel et du biogaz. Le gaz naturel peut être employé pour des applications domestiques (pour la cuisine ou le chauffage, par exemple), industrielles (recyclage des déchets, incinération, procédés de séchage, chauffage, par exemple), pour les véhicules et pour la production d'électricité au sein de turbines à gaz. Dans les deux derniers cas, la combustion a lieu sous haute pression (environ 4 MPa dans un moteur automobile au gaz naturel et environ 1,5 MPa dans une turbine à gaz). Les applications du biogaz ont été présentées dans la partie précédente. Rappelons que le biogaz peut être valorisé par combustion sous la forme d'un mélange CH_4/CO_2 au sein de modules de cogénération ou bien sous une forme épurée, sans CO_2, en tant que carburant pour véhicule par exemple.

Une connaissance précise de la cinétique de combustion est indispensable afin de gérer au mieux l'énergie produite par ces combustibles dont une grande partie des applications a lieu à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Or, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, aujourd'hui peu d'études expérimentales sont menées à haute pression, notamment en structure de flamme, ce qui rend difficile la validation de mécanismes cinétiques à haute pression.

Au cours de cette partie, l'influence de la pression sur la combustion d'un hydrocarbure léger tel que le méthane est présentée. Cet aspect a été traité en détails dans une publication de Law (2006) et ne seront développées ici que les conclusions majeures.

3.2. Influence de la pression sur la cinétique de combustion

Pour certaines réactions, la cinétique chimique varie en fonction de la pression. C'est par exemple le cas des réactions pseudo-unimoléculaires et trimoléculaires.

- <u>Cas des réactions pseudo-unimoléculaires</u>

En combustion, il s'agit généralement de réactions de dissociation. Le réactif A semble réagir spontanément pour former le ou les produits P :

$$A \rightarrow P \qquad (k_1) \qquad \text{(R.1)}$$

La vitesse de réaction, définie par une constante de réaction k_1, s'exprime sous la forme :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = -k_1[A] \qquad \text{(I.1)}$$

Néanmoins, en réalité, il n'est pas concevable qu'une réaction impliquant la rupture ou la formation de nouvelles liaisons chimiques puisse avoir lieu sans transfert d'énergie au niveau de la molécule. En 1922, Lindemann montre que ce transfert d'énergie est assuré par des collisions intermoléculaires (théorie du complexe activé) et propose un mécanisme en trois étapes :

1- Activation du réactif A par choc moléculaire :

$$A + M \rightarrow A^* + M \qquad (k_2) \qquad \text{(R.2)}$$

où M représente la partenaire de collision et A* le réactif activé

2- Désactivation du réactif A* par choc moléculaire :

$$A^* + M \rightarrow A + M \qquad (k_3) \qquad \text{(R.3)}$$

3- Dissociation de la molécule activée (étape la plus lente) :

$$A^* \rightarrow P \qquad (k_4) \qquad \text{(R.4)}$$

En appliquant le principe de l'état quasi-stationnaire au réactif excité A* (dA*/dt=0), la concentration du réactif excité est donnée par :

$$A^* = \frac{k_2[A][M]}{k_4 + k_3[M]} \tag{I.2}$$

La vitesse de réaction de formation des produits s'écrit alors :

$$\frac{d[P]}{dt} = k_4[A^*] = \frac{k_4 k_2[A][M]}{k_4 + k_3[M]} \tag{I.3}$$

Ainsi, d'après l'équation (I.1), la constante de la réaction (R.1) s'exprime sous la forme :

$$k_1 = \frac{k_4 k_2[M]}{k_4 + k_3[M]} \quad \text{(relation de Lindemann} - \text{Hinshelwood)} \tag{I.4}$$

A faible pression, $k_3[M] \ll k_4$, on obtient alors :

$$k_1 = k_0 = k_2[M] \quad \Rightarrow \text{réaction R. 1. d'ordre 2} \tag{I.5}$$

A haute pression, $k_3[M] \gg k_4$, on obtient alors :

$$k_1 = k_\infty = \frac{k_4 k_2}{k_3} \quad \Rightarrow \text{réaction R. 1. d'ordre 1} \tag{I.6}$$

A pression intermédiaire, l'ordre de réaction est compris entre 1 et 2. La constante de réaction se situe dans une zone de « fall-off ». Ce comportement est présenté dans la Figure I.13.

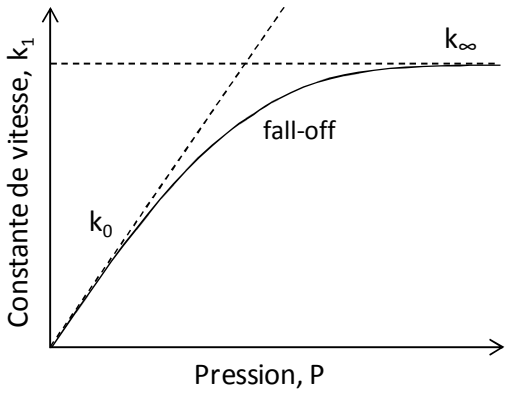


Figure I.13. Variation caractéristique d'une constante de réaction unimoléculaire avec la pression.

- <u>Cas des réactions trimoléculaires</u>

Il s'agit des réactions de recombinaison pour lesquelles les réactifs A et B donnent les produits P.

$$A + B \rightarrow AB \qquad (k_5) \qquad (R.5)$$

La théorie du complexe activé de Lindemann décompose cette réaction globale en trois étapes :

1- Formation du complexe activé :

$$A + B \rightarrow AB^* \qquad (k_6) \qquad (R.6)$$

où AB* représente le complexe activé

2- Décomposition du complexe activé :

$$AB^* \rightarrow A + B \qquad (k_7) \qquad (R.7)$$

3- Recombinaison du complexe activé :

$$AB^* + M \rightarrow AB + M \qquad (k_8) \qquad (R.8)$$

En appliquant la même démarche que dans le cas des réactions pseudo-unimoléculaires, on trouve la relation :

$$[AB^*] = \frac{k_6[A][B]}{k_7 + k_8[M]} \qquad (I.7)$$

La constante de vitesse de la réaction (R.5.) s'écrit :

$$k_5 = \frac{k_8 k_6[M]}{k_7 + k_8[M]} \qquad (I.8)$$

A faible pression, $k_8[M] << k_7$, on obtient alors :

$$k_5 = k_0 = \frac{k_8 k_6[M]}{k_7} \quad \Rightarrow \text{réaction (R.5) d'ordre 3} \qquad (I.9)$$

A haute pression, $k_8[M] >> k_7$, on obtient alors :

$$k_5 = k_\infty = \frac{k_8 k_6}{k_8} \quad \Rightarrow \text{réaction (R. 5) d'ordre 2} \tag{I.10}$$

Les variations de la constante de réaction trimoléculaire en fonction de la pression sont similaires à celle observées dans le cas des réactions pseudo-unimoléculaires (Figure I.13.). En effet, l'expression (I.9) montre qu'à basse pression, la constante de réaction k_5 est proportionnelle à la concentration de l'espèce collisionnelle et donc à la pression. A haute pression, l'expression (I.10) montre que k_5 est constant.

3.3. Influence de la pression sur la température adiabatique de flamme

Il est globalement reconnu que le pic de la température adiabatique des flammes d'hydrocarbures en fonction de la richesse est décalé par rapport à la stœchiométrie de manière plus ou moins importante à haute pression. Récemment, Law et al. (2006) ont étudié l'origine de ce décalage. Pour cela, ils ont comparé le profil de température adiabatique (noté T_{ad}) de flammes CH_4/air à différentes richesses dans les conditions standard de température et de pression (298 K, 0,1 MPa) avec les profils de dégagement de chaleur (*heat release* en anglais, noté q_p) (Figure I.14.).

Pour ce travail, la stœchiométrie des mélanges est exprimée en « richesse normalisée ». L'emploi de cette grandeur permet de palier les problèmes d'interprétation liés à la nature asymétrique de la définition classique de la richesse (notée Φ). En effet, d'après cette définition, Φ s'étend de 0 à 1 en milieu pauvre et de 1 à ∞ en milieu riche, la stœchiométrie étant obtenue lorsque $\Phi = 1$. La richesse normalisée (notée $\boldsymbol{\Phi}$) permet d'introduire une symétrie dans l'expression de la stœchiométrie du mélange. De cette manière les valeurs des mélanges pauvres et riches en combustible sont compris entre $0 < \boldsymbol{\Phi} < 0{,}5$ et $0{,}5 < \boldsymbol{\Phi} < 1$, respectivement, la stœchiométrie étant obtenue lorsque $\boldsymbol{\Phi} = 0{,}5$. La richesse normalisée est donnée par la relation :

$$\boldsymbol{\Phi} = \frac{\Phi}{1 + \Phi} \tag{I.11}$$

$$\text{avec :} \qquad \Phi = \frac{\left(\frac{X_{combustible}}{X_{comburant}}\right)_{mélange\ étudié}}{\left(\frac{X_{combustible}}{X_{comburant}}\right)_{stoechiométrie}} \qquad \text{(I.12)}$$

Les travaux de Law et al. (2006) montrent que, dans le cas des flammes d'hydrocarbure, le décalage de la température adiabatique maximale vers la stœchiométrie est lié aux réactions de dissociation, plus nombreuses en milieu pauvre. En effet, les réactions de dissociation sont endothermiques et, par conséquent, la chaleur dégagée par la combustion est d'autant plus faible que les réactions de dissociation sont nombreuses. Pour compléter cette information, il faut noter que la formation des produits de dissociation n'a que peu d'influence sur la capacité calorifique totale du mélange (en considérant la masse du mélange constante), autre paramètre important dans la définition de la température adiabatique ($T_{ad} = T_{GF} + q_p/c_p$, où T_{GF} représente la température des gaz frais [K], q_p le dégagement de chaleur [$kJ.kg^{-1}$] et c_p la capacité calorifique des gaz brûlés [$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$]).

A haute pression, les réactions de dissociation sont moins importantes (principe de modération de Le Chatelier). Par conséquent, la chaleur dégagée par la réaction de combustion est plus importante et la température adiabatique de flamme est également plus élevée. Cet aspect est mis en évidence sur la Figure I.14., où les profils de température adiabatique (T_{ad}) sont présentés à différentes pressions. Par ailleurs, le pic de température en fonction de la richesse tend vers la stœchiométrie.

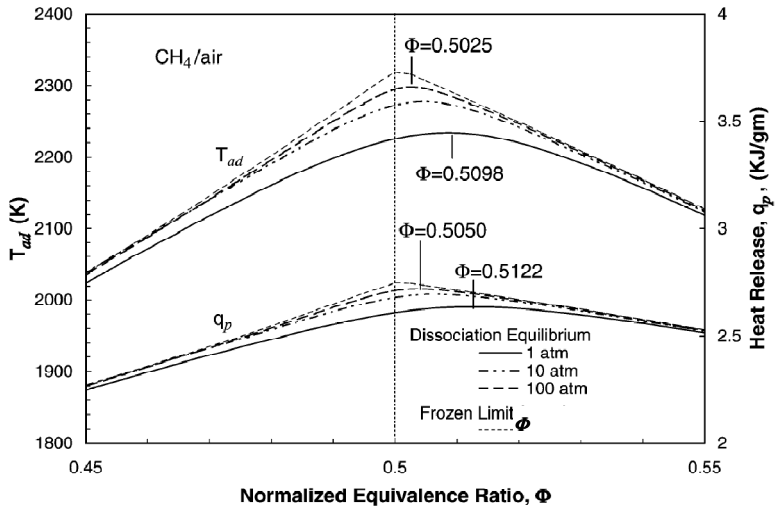


Figure I.14. Dépendance de la température adiabatique de flamme et de la chaleur dégagée en fonction de la richesse normalisée (***Φ***) pour des flammes CH_4/air à différentes pressions [Law et al. (2006)]

3.4. Notion de flux de combustion et épaisseur de flamme

Le flux de combustion (en anglais *« laminar burning flux »*), également connu sous le nom de taux de combustion massique (en anglais *« mass burning flux »*) représente la quantité de mélange brûlée par unité de surface en fonction du temps. Il s'exprime en $kg.m^{-2}.s^{-1}$.

Le flux de combustion (f^0) et l'épaisseur de flamme (ℓ^0) peuvent être exprimés en fonction de la masse volumique au moyen des relations :

$$(f^0)^2 \sim (\rho D)\omega_{ad} \tag{I.13}$$

$$(\ell^0)^2 \sim (\rho D)/\omega_{ad} \tag{I.14}$$

Où D représente la diffusivité massique ($m^2.s^{-1}$) et ω_{ad} (unité variable selon l'ordre global de la réaction de combustion) le taux de réaction à la température adiabatique, défini par la relation :

$$\omega = AP^n e^{-Ea/RT} \tag{I.15}$$

Avec : A : Facteur pré-exponentiel [unité variable selon l'ordre global de la réaction] ;
P : Pression [Pa] ;
n : Ordre global de la réaction de combustion ;
Ea : Energie d'activation [$J.mol^{-1}$] ;
R : Constante des gaz parfaits [$J.K^{-1}.mol^{-1}$] ;
T : Température [K].

L'équation (I.15) montre que le taux de réaction dépend de la pression. Cet aspect s'explique par le fait que l'intensité des réactions dans un milieu est en partie dictée par l'intensité des collisions entre les molécules. En effet, une collision constitue la première étape d'une réaction chimique et, de ce fait, on comprend facilement que dans un milieu où la densité est plus importante, le nombre de collisions sera plus important et, par conséquent, le taux de réaction sera plus important. Par ailleurs, le facteur ρD est indépendant de la pression. Ainsi, Law (2006) conclue que, d'une part, l'influence de la pression sur le flux de combustion est principalement liée à la variation du taux de réaction. En d'autres termes, lorsque la pression augmente, la réactivité du milieu est plus importante et le flux de combustion augmente. D'autre part, l'équation (I.14) montre que l'épaisseur de flamme est inversement proportionnelle au taux de réaction. De ce fait, à haute pression, le front de

flamme devient de plus en plus fin. Cet aspect explique que, dans le cadre de la stabilisation des flammes sur brûleur à flamme plate, la flamme devienne de plus en plus proche du brûleur et de plus en plus fine au fur et à mesure que la pression augmente.

3.5. Influence de la pression sur la vitesse de flamme

La vitesse de flamme peut être exprimée en fonction du flux de combustion par l'expression :

$$S_u^0 = \frac{f^0}{\rho_u} \qquad \text{(I.16)}$$

Avec : S_u^0 : Vitesse de flamme [m.s^{-1}].

f^0 : Flux de combustion [kg.m^{-2}.s^{-1}] ;

ρ_u : Masse volumique des gaz imbrûlés [kg.m^{-3}].

Il est reconnu que, pour les flammes d'hydrocarbures, la vitesse de flamme diminue avec la pression. A titre d'exemple, la Figure I.15. (a) représente les vitesses de flamme de CH_4/air mesurées par Egolfopoulos et al. (1989) en fonction de la richesse et pour des pressions allant de 0,25 à 3 atm. Le flux de combustion est également présenté sur la partie (b) de la figure.

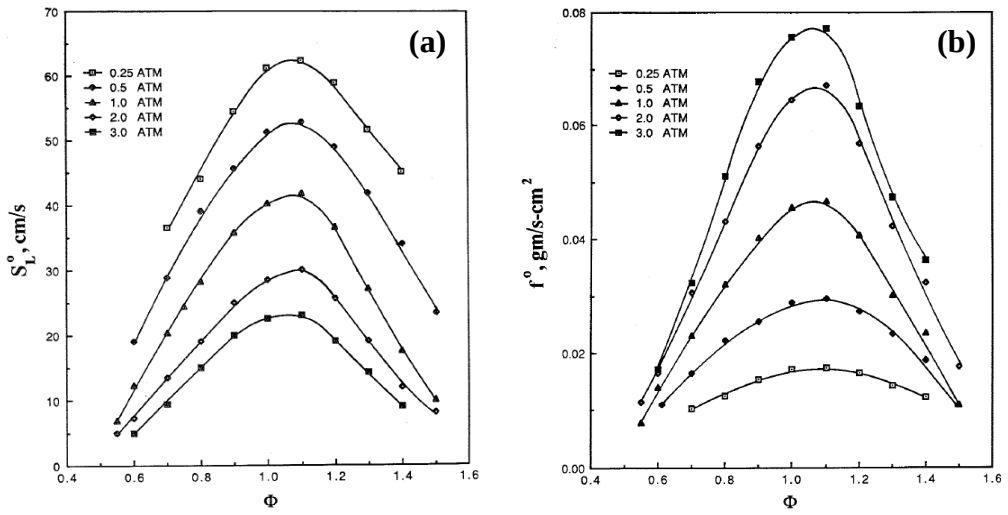


Figure I.15. Vitesses de flamme (a) et flux de combustion (b) mesurés dans des flammes CH_4/air à différentes richesses et différentes pressions [Egolfopoulos et al. (1989)]

Les résultats montrent que la vitesse de flamme diminue avec la pression alors que le flux laminaire de combustion augmente. Cela montre que la diminution de la vitesse de flamme est due à l'augmentation de la densité du milieu avec la pression.

3.6. Influence de la pression sur les instabilités

Les variations de pression sont également susceptibles d'induire des changements au niveau de la stabilité des flammes. En effet, celles-ci s'accompagnent des variations de la chimie de la flamme, de la largeur de la flamme et du nombre de Zeldovich (défini ci-dessous). Chacun de ces paramètres peut jouer un rôle plus ou moins important sur la stabilité de la flamme. Néanmoins, ces aspects, présentés en détail dans la publication de Law (2006), ne sont pas traités dans cette partie car ils sortent du cadre de la thèse.

Pour information le nombre de Zeldovich est défini par la relation [Law (2006)] :

$$\mathrm{Ze} = \frac{\mathrm{Ea}(\mathrm{T_{ad}} - \mathrm{T_i})}{\mathrm{RT_{ad}}} \qquad \text{(I.17)}$$

Avec Ea : Energie d'activation [J.mol^{-1}] ;

T_{ad} : Température adiabatique de flamme [K] ;

T_i : Température des gaz frais [K] ;

R : Constante des gaz parfaits [J.K^{-1}.mol^{-1}].

3.7. Synthèse

Nous avons vu que la pression exerce une influence sur la cinétique de combustion en modifiant la vitesse des réactions présentant un comportement de type fall-off. De plus, l'évolution de la constante de réaction avec la pression n'est pas linéaire, ce qui signifie qu'une mauvaise connaissance de son comportement en fonction de la pression peut induire des sources d'erreurs importantes.

La pression exerce également une influence sur la température adiabatique de flamme. Cet effet s'explique par la réduction de l'importance des réactions de dissociation (endothermiques) à haute pression. De même, le pic de température en fonction de la richesse, décalé en milieu riche à basse pression, se recentre vers la stœchiométrie lorsque la pression augmente.

Enfin, lorsque la pression augmente, la densité est plus importante. Ainsi, les collisions entre les molécules sont plus nombreuses et le taux de réaction augmente. Cette accentuation de la réactivité entraîne l'amincissement de la zone de réaction. Ce phénomène est très important dans le cadre des études sur la structure de flamme à haute pression puisqu'il conditionne le choix des techniques de mesure afin d'obtenir une bonne résolution spatiale.

Les caractéristiques des flammes sont influencées par la pression et les modifications engendrées sont parfois non-linéaires. L'obtention de données expérimentales à haute pression est donc indispensable pour permettre le développement et la validation de mécanismes cinétiques précis dans les conditions proches des applications.

Chapitre II

Etude bibliographique sur l'analyse de la structure des flammes CH_4/air à haute pression (≥ 0,1 MPa)

1. Introduction à la structure de flammes laminaires 39

1.1. Structure d'une flamme de prémélange 40
1.2. Structure d'une flamme de diffusion 41
1.3. Codes de calculs 1D pour la modélisation des flammes laminaires 42

2. Outils expérimentaux employés pour l'analyse de la structure de flamme 44

2.1. Brûleurs 44
2.1.1. Brûleurs à flamme plate 44
2.1.2. Brûleurs à contre-courants 48
2.1.2.1. Brûleurs de type I 49
2.1.2.2. Brûleurs de type II 50
2.2. Techniques de mesure d'espèces chimiques 51
2.2.1. Techniques de mesures intrusives 51
2.2.1.1. Prélèvements par sonde 51
2.2.1.2. Appareils de mesures 53
2.2.2. Techniques de mesure non-intrusives 55
2.3. Techniques de mesure de température 61
2.3.1. Techniques de mesures intrusives 63
2.3.2. Techniques de mesures non intrusives 66
2.3.2.1. Techniques de mesure résonantes 66
2.3.2.2. Technique de mesure non résonante 70

3. Travaux menés sur l'analyse de la structure des flammes CH_4/air à haute pression (≥ 0,1 MPa) 72

3.1. Etudes menées sur brûleur à flamme plate 72
3.1.1. Mesures intrusives 75
3.1.2. Mesures non-intrusives 78
3.1.3. Synthèse et analyse générale 82
3.2. Etudes menées sur brûleurs à contre-courants 84
3.2.1. Influence de l'étirement sur la structure des flammes de prémélange à contre-courants 84
3.2.1.1. Définition 84
3.2.1.2. Résumé des principaux travaux menés sur l'analyse de l'influence de l'étirement sur la structure de flamme 86
3.2.2. Analyse de structures de flammes à contre-courants 87
3.2.2.1. Etudes réalisées sur des flammes prémélangées 88
3.2.2.2. Etudes réalisées sur des flammes partiellement prémélangées 91
3.2.2.3. Etudes réalisées sur des flammes de diffusion 94
3.2.2.4. Synthèse et analyse générale 97

4. Synthèse et discussions sur le choix du brûleur et sur les techniques d'analyses adaptées à nos mesures 99

L'analyse de la structure de flamme laminaire consiste à étudier l'évolution des concentrations des espèces chimiques et de la température au travers de la flamme. Ces données expérimentales peuvent ensuite être comparées à la modélisation dans le but de développer et valider des mécanismes cinétiques de combustion dans différentes conditions expérimentales. Ainsi, l'étude de la structure d'une flamme se présente comme un outil puissant pour étendre les connaissances sur la chimie de combustion et, par conséquent, ce type d'étude s'est fortement développé au cours des trente dernières années.

L'objectif de ce chapitre est d'établir un bilan des travaux consacrés à l'étude de la structure des flammes de CH_4/air réalisées à des pressions supérieures ou égales à la pression atmosphérique. Dans un premier temps, une brève introduction sur les analyses de structure de flammes est présentée. La seconde partie est consacrée aux appareils employés lors de l'étude de la structure de flamme. Celle-ci comprend la présentation des différents types de brûleurs ainsi que des diverses techniques d'analyse. Une étude bibliographique sur les travaux menés sur la structure des flammes CH_4/air à haute pression est décrite dans la partie suivante. Enfin, en s'appuyant sur cette étude bibliographique et en considérant les avantages et les inconvénients des différentes techniques, le choix du brûleur et de la technique expérimentale employée dans le cas de notre étude est discuté dans la quatrième partie.

1. Introduction à la structure de flammes laminaires

On peut définir une flamme comme étant un milieu réactionnel gazeux où se produisent de concert des réactions de combustion exothermiques et des processus de diffusion de chaleur et des espèces radicalaires. On distingue généralement deux types de flammes selon la procédure utilisée pour introduire les réactifs : les flammes de prémélange et les flammes de diffusion. Dans cette étude nous nous concentrons uniquement sur les flammes dont l'écoulement est laminaire (nombre de Reynolds $\lesssim$ 2300).

1.1. Structure d'une flamme de prémélange

Dans une flamme de prémélange, le combustible et le comburant sont mélangés avant que la réaction n'ait lieu. La chaleur et les radicaux produits dans la zone de réaction diffusent vers la couche de gaz située en amont. L'augmentation de la température et la présence des radicaux entraînent l'inflammation de cette couche qui devient alors une source de chaleur et de radicaux capable d'initier une réaction dans la couche suivante, et ainsi de suite. Ainsi, la flamme se propage au travers du mélange gazeux. Dans le cas d'une flamme non étirée (définition p. 84), la vitesse de propagation de la flamme est constante et caractéristique du mélange, elle est appelée « vitesse fondamentale de flamme ». Le schéma typique de la structure d'une flamme prémélangée est présenté sur la Figure II.1.

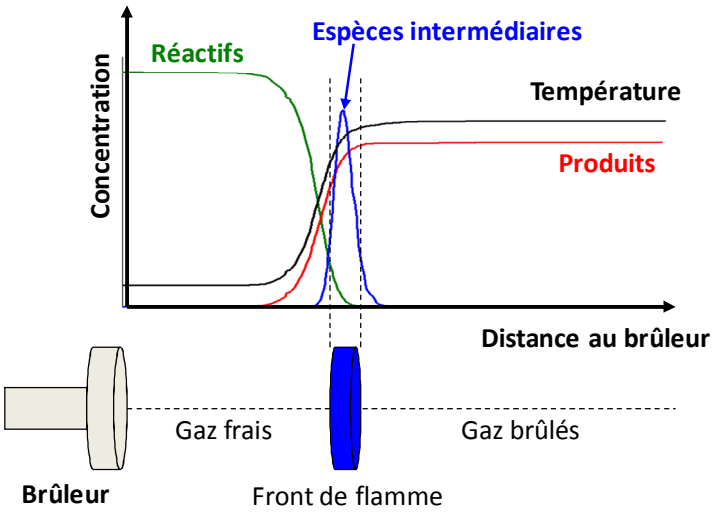


Figure II.1. Schéma de la structure d'une flamme laminaire prémélangée

En laboratoire, la structure des flammes prémélangées est étudiée en réalisant des flammes plates à l'aide de brûleurs à flamme plate (Figure II.2.a.) ou de brûleurs à contre-courants (Figure II.2.b.). L'avantage majeur de ces flammes est que leur composition sur l'axe central du brûleur ne varie, en théorie, que selon une seule direction qui est perpendiculaire à sa surface. L'analyse de la structure de la flamme consiste alors à étudier l'évolution des concentrations des espèces chimiques et de la température en fonction de la distance normale au brûleur.

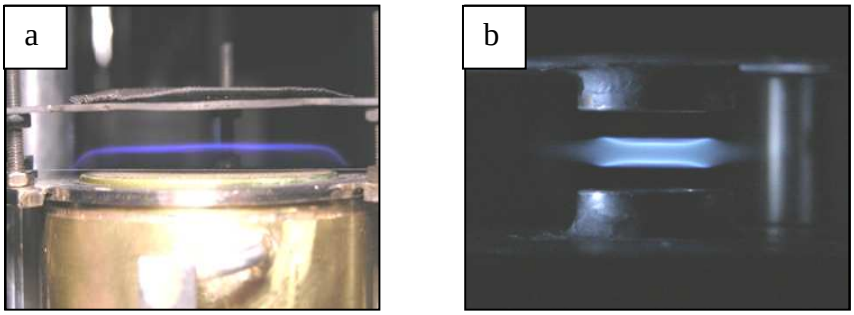


Figure II.2. Dispositifs de stabilisation de flammes plates de prémélange (Photos laboratoire ICARE, CNRS Orléans)
(a) Brûleur à flamme plate (b) Brûleur à contre-courants.

1.2. Structure d'une flamme de diffusion

Dans la flamme de diffusion, les réactifs, combustible et comburant, sont séparés. Ils sont situés de part et d'autre de la zone de réaction. Dans ce cas, la flamme est alimentée par la diffusion des réactifs. Il est alors possible de distinguer 3 zones : une zone stœchiométrique (2) où le mélange est le plus efficace, une zone riche en combustible (1) et une zone riche en comburant (3). Le schéma typique de la structure d'une flamme de diffusion est présenté sur la Figure II.3.

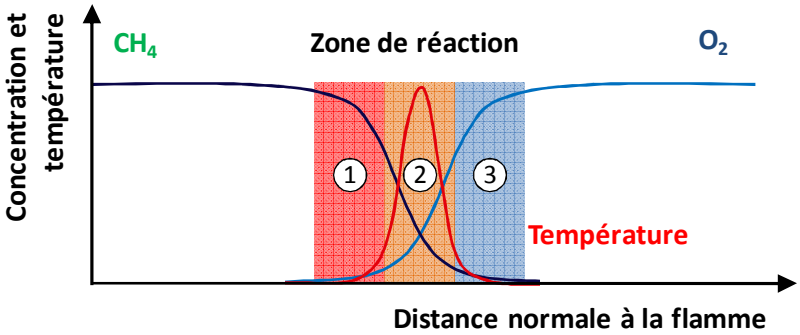


Figure II.3. Schéma de la structure d'une flamme laminaire de diffusion

En laboratoire, la structure des flammes de diffusion est généralement analysée à l'aide de brûleurs à contre-courants (Figure II.4.a.). Dans ce cas, le combustible et le comburant sont introduits séparément dans chacun des brûleurs.

A noter que les brûleurs à contre-courants permettent également de stabiliser des flammes « partiellement prémélangées » (Figure II.4.b.), en opposant d'un côté un mélange

combustible/comburant très riche en combustible et de l'autre, le comburant. Cette configuration aboutit à la formation de deux flammes : une flamme de prémélange très riche (notée FP sur la Figure II.4.b.) et une flamme de diffusion (notée FD).

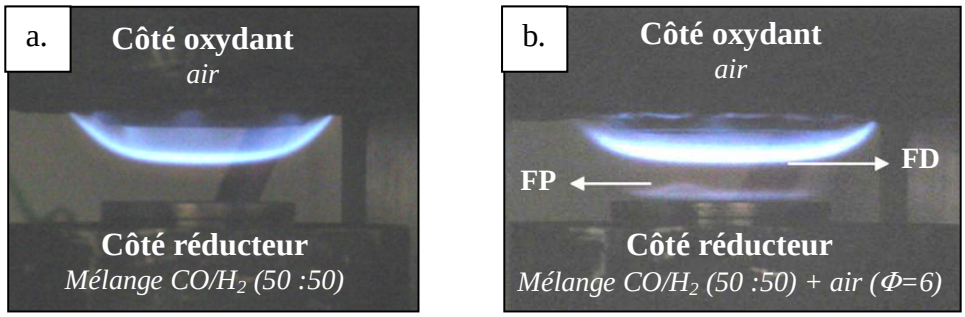


Figure II.4. Photographies de flammes à contre-courants [Som et al. (2008)]

(a) Flamme de diffusion CO/H_2/air stabilisée sur brûleur à contre-courants

(b) Flamme partiellement prémélangée CO/H_2/air stabilisée sur brûleur à contre-courants

1.3. Codes de calculs 1D pour la modélisation des flammes laminaires

Les flammes plates stabilisées en laboratoire peuvent généralement être considérées comme monodimensionnelles. Cette configuration présente l'avantage de simplifier grandement les calculs de simulation. Ainsi, il est possible d'employer des mécanismes cinétiques complexes (plusieurs dizaines d'espèces chimiques et plusieurs centaines de réactions) pour simuler la combustion des hydrocarbures au moyen d'ordinateurs de bureau classiques.

Il existe plusieurs ensembles de codes de calculs capables de calculer les profils d'espèces chimiques et de température le long d'une flamme plate ou à contre-courants. Parmi ceux-ci, les plus connus sont les suivants :

- CHEMKIN [Kee et al. (1993b)], développé au Sandia National Laboratory (Californie, Etats Unis) ;
- COSILAB [COSILAB], élaboré à l'origine au sein des Universités Aachen (Allemagne), Princeton (New Jersey, Etats Unis), Heidelberg (Allemagne) et Cambridge (Angleterre) ;

- CANTERA [Goodwin (2003)], développé à l'Institut de Technologie de Pasadena (Californie, Etats Unis).

A ce jour, le code de calcul CHEMKIN reste le plus utilisé dans la communauté scientifique. Au sein de celui-ci, les codes de calculs PREMIX [Kee et al. (1993a)] et OPPDIF [Lutz et al. (1997)] permettent de simuler des flammes monodimensionnelles plates et à contre-courants respectivement. Les résultats obtenus sont, notamment, les profils des espèces chimiques, de température et de vitesse des gaz.

Ces codes de calcul utilisent des bases de données cinétiques, thermodynamiques et de transport. Les mécanismes cinétiques employés peuvent être plus ou moins détaillés en fonction des besoins et des moyens requis. Dans le cas de la combustion du méthane, un grand nombre de mécanismes cinétiques sont disponibles dans la littérature, on peut citer, à titre d'exemple, les mécanismes GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)], Le Cong (2007), Konnov (2009) ou le mécanisme GDFkin®3.0_NCN [Lamoureux et al. (2010)]. Au cours de ces travaux de thèse, les mécanismes GRI-Mech 3.0 et GDFkin®3.0_NCN seront employés.

Le mécanisme GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)] est paru en 1999. Il se compose de 325 réactions réversibles et de 53 espèces. Il présente également une base de données thermodynamiques permettant de calculer la chaleur spécifique, l'enthalpie et l'entropie de chaque espèce ainsi que d'une base de données permettant de déterminer les propriétés de transport propres à chaque espèce (viscosité, conductivité thermique, coefficient de diffusion, etc.). Ce mécanisme a été développé pour la combustion du méthane et du gaz naturel. Il est optimisé pour des conditions de température comprises entre 1000 et 2500 K, de pressions comprises entre 1300 Pa et 1 MPa, et pour des richesses allant de 0,1 à 5. Il a été validé sur un très grand nombre d'expériences pour des données fondamentales (délais d'auto-inflammation, vitesses fondamentales de flammes) et détaillées en combustion (profils d'espèces et/ou de température dans des flammes, dans des réacteurs à écoulement ou dans des réacteurs auto-agités). De ce fait, le mécanisme GRI-Mech 3.0 se présente, encore aujourd'hui, comme une référence pour la simulation de la combustion de méthane et continue à être régulièrement employé (Naik et Laurendeau (2004b), Gibaud et al. (2005), Mungekar et Atreya (2007), Knop et al. (2008) et Yan et al. (2011), par exemple).

Le mécanisme GDFkin®3.0_NCN a été développé pour la combustion du gaz naturel et a été mis à jour très récemment par Lamoureux et al. (2010). Le mécanisme cinétique se compose de 883 réactions et de 119 espèces. Il dispose également de ses propres bases de données thermodynamiques et de transport. Ce modèle a été validé sur un grand nombre de données expérimentales (structure de flamme, vitesse fondamentales de flamme, oxydation d'hydrocarbures en réacteur auto-agité, délais d'auto-inflammation, par exemple) [El Bakali et al. (2004)]. Les optimisations les plus récentes de ce mécanisme concernent principalement l'amélioration de la simulation de la formation de NO, et notamment du NO précoce [El Bakali et al. (2006), Lamoureux et al. (2010)]. Dans cette thèse, la version à pression atmosphérique a été utilisée et a été limitée à l'oxydation des hydrocarbures de C_1 à C_3.

2. Outils expérimentaux employés pour l'analyse de la structure de flamme

2.1. Brûleurs

2.1.1. Brûleurs à flamme plate

Pour étudier la structure des flammes laminaires de prémélange, les brûleurs à flamme plate sont généralement employés. Ces brûleurs sont conçus de sorte à ce que le mélange en sortie de brûleur soit réparti de façon uniforme sur toute la surface et que l'écoulement soit laminaire, stable, unidimensionnel et, par conséquent, facile à modéliser. Les brûleurs de type « McKenna » figurent parmi les brûleurs les plus utilisés en laboratoire. Leur structure est présentée sur la Figure II.5.

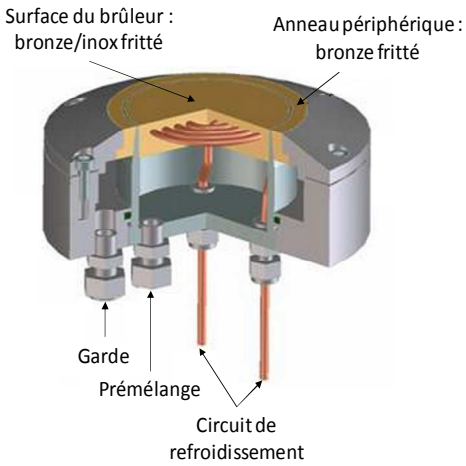


Figure II.5. Schéma d'un brûleur McKenna.

L'obtention d'un débit de gaz laminaire et uniforme sur toute la surface du brûleur est assurée par un épais « fritté » en laiton ou en inox placé en sortie du brûleur. En présence de la flamme, le brûleur agit comme un puits de chaleur, ce qui diminue la vitesse de propagation de la flamme dans son voisinage et par conséquent limite le mouvement de la flamme. Pour éviter de surchauffer la surface du brûleur, un circuit de refroidissement est intégré au fritté. Cependant, du fait des échanges de chaleur, la flamme n'est plus adiabatique. La cinétique d'une réaction chimique étant très sensible à la température, il est alors nécessaire de prendre en compte les pertes de chaleur au brûleur. La solution la plus couramment employée consiste à mesurer le profil de température le long de la flamme et à l'intégrer au calcul lors de la simulation des profils d'espèces.

Par ailleurs, Migliorini et al. (2008) ont récemment observé que la distribution radiale des suies observée dans des flammes C_2H_4/air sur brûleurs McKenna n'est pas homogène sur les brûleurs dont la surface est en inox, contrairement aux flammes stabilisées sur brûleurs avec une surface en bronze. De même, il a été observé que la distribution de température à la surface d'un brûleur en bronze est homogène alors que des variations de 10 K sont observées sur le brûleur en inox. Néanmoins, comme le soulignent Migliorini et al. (2008), cette légère différence n'est pas suffisante pour expliquer les importantes variations de distribution radiale des suies et d'autres études doivent être mises en œuvre afin de clarifier ce phénomène.

D'autres types de brûleurs permettent de limiter les pertes de chaleur voire de stabiliser des flammes adiabatiques. Parmi ceux-ci, on peut citer le brûleur adiabatique conçu par de Goey et al. (1993) et le brûleur à flamme plate conçu et utilisé par l'équipe de C.

Vovelle au laboratoire ICARE (CNRS Orléans) [Delfau et al. (2007), Biet et al. (2007), Matynia et al. (2009)].

Une solution pour limiter les échanges de chaleur entre le brûleur et la flamme est d'augmenter les débits pour éloigner le front de flamme du brûleur. En théorie, avec un débit suffisamment élevé, les échanges entre le brûleur et la flamme seraient nuls et la flamme pourrait être adiabatique. Cependant, en pratique, la flamme est soufflée bien avant que l'adiabaticité ne soit obtenue. La particularité du brûleur de de Goey et al. (1993) est que la flamme est stabilisée sur une plaque perforée qui préchauffe légèrement les gaz frais. La flamme perd de la chaleur à la surface du brûleur et en gagne par transfert de chaleur au niveau des gaz frais. Ainsi, l'état adiabatique peut-être atteint lorsque les pertes de chaleur au brûleur compensent exactement le gain de chaleur, en faisant varier la vitesse de sortie des gaz frais. Le schéma du brûleur à flamme plate de l'équipe de de Goey est présenté sur la Figure II.6.

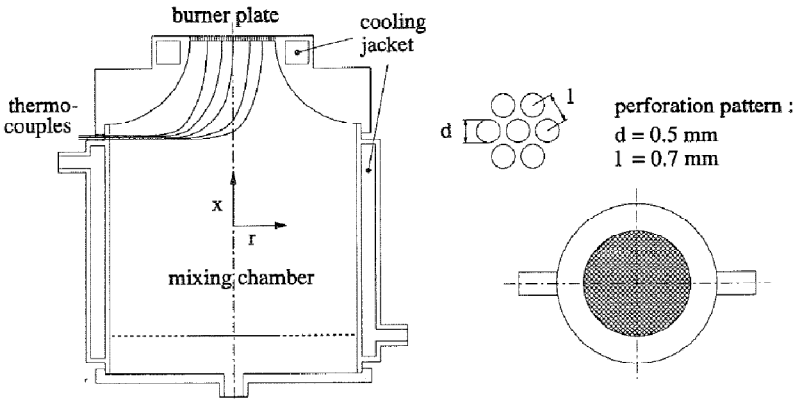


Figure II.6. Brûleur à flamme plate adiabatique [de Goey et al. (1993)]

Pour diminuer les échanges entre le brûleur et la flamme, Delfau et al. (2007), Biet et al. (2007) et Matynia et al. (2009) ont placé une grille à 1 cm au dessus du brûleur. Les gaz brûlés s'échappant vers le haut sont légèrement retenus par la grille. Sa présence permet d'augmenter le débit du prémélange sans que la flamme ne soit soufflée. Ainsi, la flamme est décollée du brûleur, ce qui, d'une part, facilite le prélèvement des échantillons gazeux dans les gaz frais et, d'autre part, limite les échanges de chaleur entre le brûleur et la flamme. Les bons accords obtenus entre les profils d'espèces et de température expérimentaux et les profils simulés en considérant une flamme adiabatique montrent que les flammes stabilisées avec ce dispositif sont proches de l'adiabaticité. Le schéma du brûleur est présenté sur la Figure II.7.

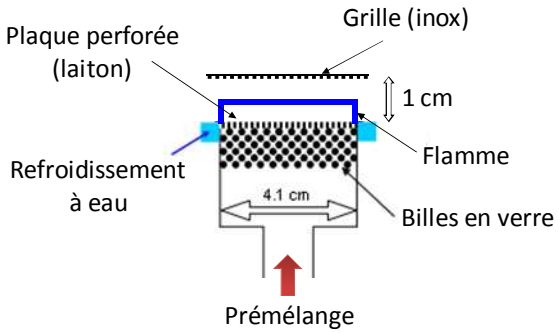


Figure II.7. Schéma du brûleur à flamme plate du laboratoire ICARE (CNRS Orléans)

Suivant le même principe, S. de Ferrières (2008) a ajouté, au cours de sa thèse, une plaque en acier réfractaire de 15 cm de diamètre et de 1,5 cm d'épaisseur au dessus d'un brûleur à flamme plate McKenna pour l'étude de flammes de gaz naturel/hydrogène à pression atmosphérique.

Les brûleurs à flamme plate ne sont pas très adaptés à l'étude de structure de flammes à haute pression. En effet, deux évolutions majeures se produisent lorsque la pression augmente. D'une part, le front de flamme devient de plus en plus fin. Ce phénomène, présenté dans la partie 3.4. du chapitre I, est lié à l'augmentation de la densité du milieu qui entraîne une augmentation du nombre de collisions entre les molécules et, par conséquent, une augmentation de la réactivité du milieu. Dans ces conditions, à haute pression, il est nécessaire d'employer des techniques de diagnostic optique, non intrusives et dotées d'une bonne résolution spatiale, pour mesurer des profils de température et d'espèces au sein d'une flamme. La deuxième évolution importante est qu'à haute pression, le front de flamme se situe très près du brûleur puisque la flamme est stabilisée par les échanges de chaleur entre le brûleur et la flamme et que l'évolution des espèces est très rapide. De ce fait, il est très difficile d'obtenir des profils expérimentaux de température et d'espèces le long d'une flamme stabilisée sur brûleur à flamme plate au-delà de la pression atmosphérique. Une solution pour éloigner les fronts de flamme du brûleur tout en conservant une structure unidimensionnelle consiste à employer des brûleurs à contre-courants.

2.1.2. Brûleurs à contre-courants

Dans le cadre de l'analyse de la structure de flammes prémélangées, l'avantage majeur des brûleurs à contre-courants est d'éloigner les fronts de flammes du brûleur tout en conservant une structure monodimensionnelle afin de simplifier les calculs de modélisation. Dans cette configuration, les flammes sont stabilisées de part et d'autre d'un plan de stagnation (Figure II.8). Une circulation de gaz inerte (généralement d'azote) est mise en place à la périphérie de la flamme (« garde N_2 » sur le schéma) afin de décoller les flammes des bords des brûleurs et de les préserver de l'influence des gaz recirculant dans l'enceinte.

Du fait de la séparation entre le front de flamme et le brûleur, les pertes de chaleur au brûleur sont quasi-nulles et les flammes stabilisées sont proches de l'adiabaticité. Cependant, l'étirement auquel sont soumises les flammes à contre-courants n'est pas négligeable. L'influence de l'étirement sur la structure des flammes a été étudiée pour diverses conditions de mélanges et de pression. Les résultats de ces travaux sont présentés dans la partie 3.2.1. (p. 84) de ce chapitre.

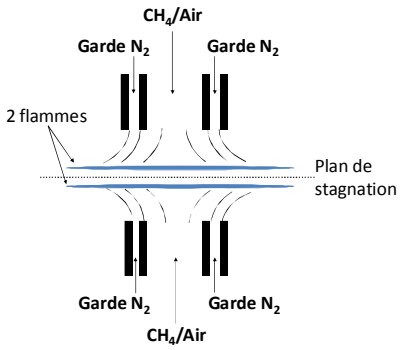


Figure II.8. Représentation schématique des flammes à contre-courants

On peut classer les brûleurs à contre-courants en deux types de familles : les brûleurs dont l'écoulement est uniformisé par une grille en sortie, que nous qualifierons ici de « type I », et les brûleurs constitués d'un convergent à symétrie axiale (type II).

2.1.2.1. Brûleurs de type I

Dans le cas des brûleurs de type I, des poreux, des grilles ou des lits de billes en verre sont employés afin d'obtenir un écoulement de gaz laminaire et homogène à la surface du brûleur. Les avantages de ce type de brûleur résident dans la simplicité de sa conception, son faible encombrement, et dans le fait qu'il fournisse une protection en cas de retour de flamme. En revanche, il est généralement compliqué d'employer des techniques impliquant un ensemencement du mélange gazeux comme c'est le cas pour effectuer des mesures de vitesses de flamme par vélocimétrie par imagerie de particules ou par anémométrie laser, par exemple. De plus, comme l'a montré Rolon (1988), les profils de vitesse à la sortie de ce type de brûleur ne sont pas uniformes. Cet aspect est lié à la topographie accidentée de la surface du brûleur puisque celle-ci présente une multitude de trous destinés au passage des gaz. Ces irrégularités peuvent s'avérer préjudiciables pour la stabilisation de flammes à contre-courants prémélangées. Ainsi, des problèmes d'instabilités ont été observés lors de l'étude de la structure des flammes CH_4/air à haute pression réalisée au cours de la thèse de Thomsen (1999). A titre d'exemple, le modèle de brûleurs à contre-courants employé par Thomsen est présenté sur la Figure II.9.

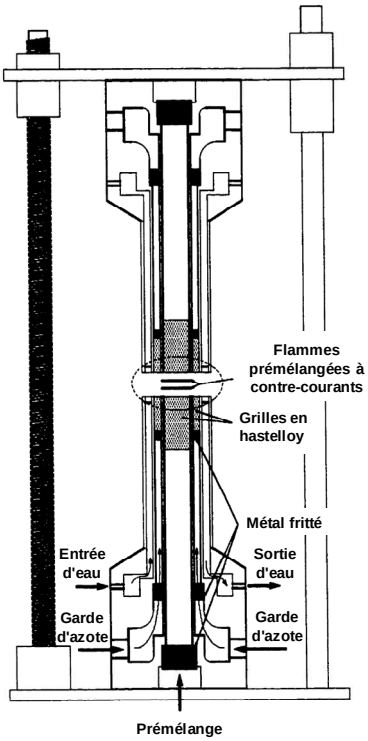


Figure II.9. Schéma des brûleurs à contre-courants employés au cours de la thèse de Thomsen [Thomsen (1999)]

2.1.2.2. Brûleurs de type II

Dans ce cas, chaque brûleur est constitué d'un convergent à symétrie axiale. A l'entrée du brûleur, l'écoulement est rendu laminaire et uniforme à l'aide d'un système pouvant être composé de poreux, de grilles métalliques ou encore de lit de billes en verre. Le prémélange passe ensuite par un deuxième cylindre puis par une buse convergente dont la géométrie a été élaborée de sorte que le profil radial de vitesse des gaz à la sortie du brûleur soit quasiment uniforme. L'avantage de ce type de brûleur est qu'il n'y a aucun élément dans le passage du gaz pour perturber l'écoulement. Les problèmes liés aux effets topographiques observés à la surface des brûleurs de type I sont ainsi évités. Cette meilleure qualité de l'écoulement permet d'étendre significativement le domaine de stabilité des flammes, notamment à haute pression. Cet aspect s'est révélé capital lors du choix du type de brûleur employé pour effectuer les travaux de cette thèse. A titre d'exemple, une coupe du brûleur employé au laboratoire EM2C à Paris et développé au cours de la thèse de Rolon (1988) est présentée sur la Figure II.10.

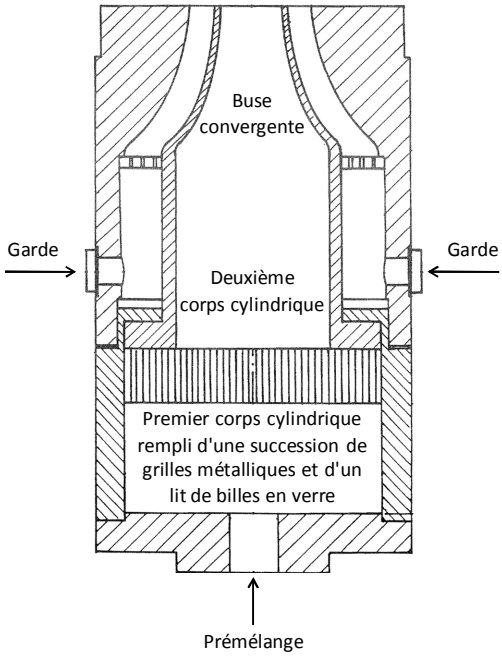


Figure II.10. Schéma du brûleur à contre-courants employé au cours de la thèse de Rolon [Rolon (1988)]

2.2. Techniques de mesure d'espèces chimiques

2.2.1. Techniques de mesures intrusives

2.2.1.1. Prélèvements par sonde

La mesure de concentration des espèces chimiques présentes dans la flamme peut se faire à l'aide de prélèvements d'échantillons gazeux dans la flamme. Cette méthode, dite intrusive, consiste à employer une sonde, généralement en quartz, afin d'extraire un volume de gaz du milieu réactif et de le diriger vers un appareil d'analyse. L'avantage majeur de ce système de prélèvement est qu'il permet d'analyser un grand nombre d'espèces simultanément. L'obtention de profils d'espèces majoritaires et minoritaires dans une flamme est très importante pour caractériser précisément sa chimie de combustion. Cependant, il est reconnu que la sonde perturbe le milieu sondé. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées à ce sujet. Les principales formes de perturbations observées sont les suivantes :

- refroidissement de la flamme dû à la création d'un puits de chaleur lié à la présence de la sonde [Desgroux et al. (1995), Douté et al. (1997), Hartlieb et al. (2000b)] ;
- perturbation dans la diffusion des espèces réactives (telles que le radical OH) qui diffusent habituellement depuis les gaz brûlés vers les gaz frais [Stepowski et al. (1981), Hartlieb et al. (2000b)] ;
- perturbation dans l'écoulement des gaz pouvant entraîner, dans certaines conditions un phénomène d'accrochage de la flamme à la sonde [Biordi et al. (1974), Yi et Knuth (1986), Hartlieb et al. (2000b)] ;
- présence de réactions parasites modifiant la composition chimique de l'échantillon [Nogueira et Fisher (2003)].

Ces effets intrusifs sont plus ou moins prononcés selon le type de sonde utilisée. Il existe principalement trois types de sonde (Figure II.11.) : les microsondes (*microprobe*), les sondes intermédiaires (*hybrid cone*), et les cônes (*cone*). Elles se distinguent notamment par leurs angles et par leurs formes.

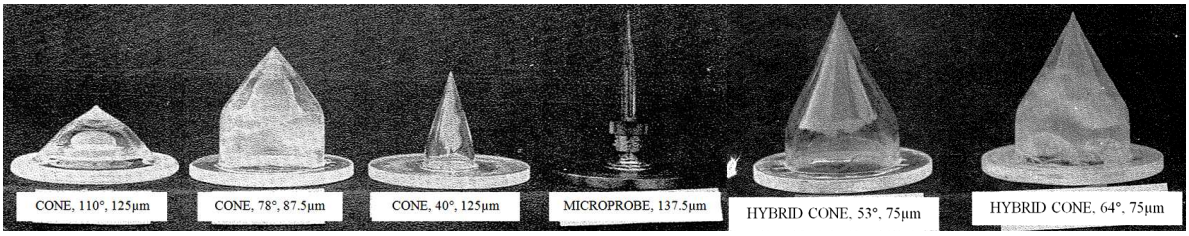


Figure II.11. Photographies de différents types de sondes de prélèvement. Les légendes présentent le nom du type sonde, l'angle interne de la sonde puis le diamètre de l'orifice en µm.

La forme profilée et l'angle très faible de la microsonde permettent de limiter très fortement les problèmes de perturbations de l'écoulement [Biordi et al. (1974), Douté et al. (1997)]. En revanche, dans cette configuration, un plus grand nombre de réactions de recombinaison des atomes et des radicaux le long des parois chaudes de la sonde peuvent se dérouler, ce qui peut modifier la composition du mélange gazeux avant l'analyse.

La sonde intermédiaire est un compromis entre la microsonde et le cône de prélèvement. Les perturbations de l'écoulement sont plus faibles que dans le cas du cône et plus importantes que dans le cas de la microsonde. Néanmoins, la composition chimique est susceptible d'être modifiée si le temps de vol entre le point de prélèvement et la détection est long ou si la pression dans la sonde est trop élevée.

La géométrie des cônes de prélèvement permet d'éviter ce type de problème. En effet, celle-ci permet de générer une détente supersonique et de générer un faisceau moléculaire. L'ajout d'un second cône de prélèvement placé en aval permet d'extraire la partie centrale du jet et de ne pas prélever la périphérie du jet, perturbée par des interactions avec le gaz résiduel situé à l'intérieur du cône de prélèvement. Ainsi, ce système permet d'analyser des espèces très instables comme des atomes ou des radicaux. Cependant, il est reconnu que ce type de sonde refroidit la flamme et que l'aspiration de la sonde peut entraîner un décalage des profils à une distance plus éloignée du brûleur par rapport au profil réel. De nombreuses études théoriques [Yi et Knuth (1986), Smith (1981), Tereshchenko et al. (2005)] et expérimentales [Biordi et al. (1974), Hartlieb et al. (2000b), Stepowski et al. (1981)] ont été menées pour quantifier ce décalage. Ces études montrent que le décalage, de l'ordre de 3 fois le diamètre de l'orifice du cône, dépend de l'angle du cône, du diamètre de l'orifice mais également, comme le montrent Hartlieb et al. (2000b), des conditions de la flamme et de l'espèce étudiée. De ce fait, il est très difficile de quantifier le décalage lié aux perturbations de la sonde sans

une étude au cas par cas. De plus, le fait de ne pas prendre en compte les perturbations liées à la sonde peut entraîner une mauvaise interprétation des résultats lors de la comparaison entre les profils d'espèces expérimentaux et les profils simulés.

En définitive, les perturbations liées aux prélèvements par sonde sont très différentes selon la géométrie de la sonde. De ce fait, il convient de choisir judicieusement le type de sonde selon les conditions de la flamme et le type d'information recherché.

2.2.1.2. Appareils de mesures

Les appareils les plus couramment employés pour analyser les échantillons prélevés dans les flammes sont :

- le spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF),
- le Chromatographe en Phase Gazeuse (CPG),
- le Spectromètre de Masse (SM).

- <u>Spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)</u>

Le principe du spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier est basé sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules. Le rapport des intensités du faisceau avant et après absorption est étudié suivant la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})} = \exp\left(-N_{J''v''}.\sigma(\bar{\nu}).\ell\right) \qquad \text{II.1)}$$

Avec : $I_0(\bar{\nu})$: Intensité incidente du laser [$W.m^{-2}.s^{-1}$] ;

$I(\bar{\nu})$: Intensité transmise du laser après absorption [$W.m^{-2}.s^{-1}$] ;

$N_{J''v''}$: Densité de population dans le niveau rovibronique initial de la molécule [m^3] ;

$\sigma(\bar{\nu})$: Section efficace d'absorption de la molécule i relative à la température de la mesure [$m^2.Sr^{-1}$] ;

ℓ : Longueur d'absorption [m].

La concentration totale de l'espèce ciblée est reliée à la population de l'espèce ciblée au niveau rotationnel J" par la loi de Boltzmann définie dans ce chapitre à la partie 2.3.2.1., p. 66. Dans le cadre de la mesure par IRTF, la concentration totale de l'espèce est généralement obtenue en s'appuyant sur des solutions étalons dont la concentration est connue.

Cette technique de mesure permet de détecter des molécules polyatomiques dissymétriques (i.e. qui présentent un moment dipolaire). En combustion, les espèces fréquemment analysées sont CO, CO_2, H_2O, CH_4 et CH_2O.

- Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile. Cette technique est employée pour séparer les différentes espèces chimiques présentes dans un échantillon. A la sortie de la colonne de séparation, l'espèce chimique isolée peut être mesurée quantitativement à l'aide de détecteurs tels que les détecteurs à ionisation de flamme, les détecteurs à conductivité thermique ou encore un spectromètre de masse. En combustion, la flexibilité de cet appareil au niveau des détecteurs permet d'analyser une très grande variété d'espèces telles que des gaz « permanents » (O_2, N_2, CO_2 et H_2O par exemple), des hydrocarbures et des composés oxygénés.

- Spectromètre de masse (SM)

Le spectromètre de masse est un détecteur universel et très sensible. Il permet de déterminer la masse moléculaire, la formule brute et la concentration d'espèces chimiques présentes dans un échantillon. Son principe réside dans la séparation d'espèces gazeuses chargées en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Un appareil de spectrométrie de masse se compose donc d'une source d'ions, d'un analyseur de masse et d'un détecteur/amplificateur d'ions. Le prélèvement des échantillons gazeux peut-être réalisé à l'aide d'un prélèvement par microsonde ou par prélèvement par faisceau moléculaire à l'aide d'une sonde conique.

La première méthode permet de limiter les perturbations dans la flamme. Néanmoins, cette technique ne peut être employée que pour la mesure des espèces stables du fait de l'augmentation du nombre de réactions de recombinaison le long des parois de la sonde. La détection par spectrométrie de masse peut être accompagnée d'une séparation préalable des espèces prélevées par CPG. L'emploi d'un appareil de CPG va permettre de séparer des molécules de masses voisines ou de même masse (comme les isomères) qu'il est parfois difficile d'étudier séparément par spectrométrie de masse.

Le prélèvement par faisceau moléculaire permet d'analyser des espèces très réactives comme des radicaux. Récemment, l'équipe de Li et Qi [Li et Qi (2010)] a amélioré le système de détection par spectrométrie de masse. L'ionisation est réalisée par photoionisation VUV par synchrotron. Ce système dispose d'une très bonne résolution et permet de distinguer les isomères et de détecter les radicaux. Ainsi, un très grand nombre d'espèces peut être détecté au sein de la flamme à l'aide de ce seul appareil, ce qui a permis de réaliser des analyses détaillées de la structure chimique des flammes [Taatjes et al. (2005), Li et al. (2009) et Tian et al. (2009)]. Néanmoins le prélèvement par faisceau moléculaire impose d'employer un cône de prélèvement ce qui va générer des perturbations dans la flamme. De ce fait, cette technique n'est employée qu'à basse pression. En effet, à pression atmosphérique, le front de flamme est très fin et les perturbations deviennent trop importantes.

2.2.2. Techniques de mesure non-intrusives

Lorsque la pression augmente, la chimie des flammes est de plus en plus rapide et la zone de réaction de la flamme est de plus en plus fine. Il convient donc d'employer des techniques de mesure d'espèces et de température dotées d'une bonne résolution spatiale. Dans ce cas, les techniques de diagnostic laser sont très bien adaptées car elles ne perturbent quasiment pas le milieu analysé et permettent de doser les espèces avec, généralement, une très bonne résolution spatiale.

Lors de l'analyse de la structure des flammes, les techniques de diagnostic optique les plus courantes sont :

- l'absorption laser ;

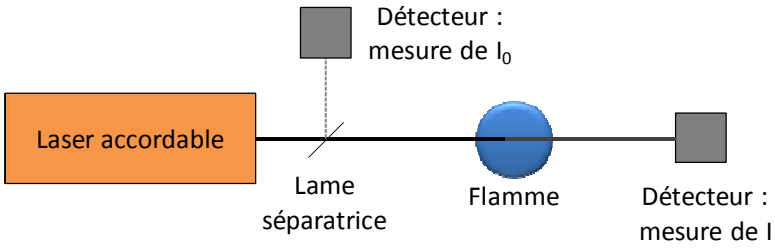
- la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique plus connue sous l'appellation anglaise « Cavity Ring Down Spectroscopy » (CRDS) ;
- la Fluorescence Induite par laser ;
- la diffusion Raman.

- <u>Absorption laser</u>

Le principe de l'absorption laser est basé sur la mesure de l'absorption du faisceau laser au sein du milieu absorbant. Le rapport des intensités du faisceau avant et après absorption est proportionnel au coefficient d'absorption de l'espèce étudiée suivant la loi de Beer-Lambert définie dans la partie 2.2.1.2. (p. 53).

La concentration totale de l'espèce ciblée est reliée à la population de l'espèce ciblée au niveau rovibronique J"ν" par la loi de Boltzmann définie dans ce chapitre à la partie 2.3.2.1., p. 66. Dans le cadre des mesures par absorption en combustion, la population totale de l'espèce est généralement obtenue à partir du calcul de la fraction de Boltzmann du niveau rovibronique ciblé. Notons que ce calcul nécessite de connaître précisément le profil de température le long de la flamme.

Le schéma typique du dispositif expérimental employé pour réaliser des mesures de concentration par absorption est présenté sur la figure suivante.



<u>Figure II.12.</u> Schéma d'un dispositif expérimental pour les mesures d'absorption dans les flammes

Un des aspects limitant de cette technique concerne la résolution spatiale. En effet, la loi de Beer-Lambert suppose que le milieu absorbant soit traversé par un faisceau de même section sur toute sa longueur. Afin d'améliorer la résolution spatiale, il est nécessaire de recourir à des systèmes de diaphragme ou de télescopes pour diminuer la taille du faisceau.

Dans ces conditions, la taille du faisceau laser est alors de quelques centaines de microns dans le meilleur des cas. Une autre limite de cette technique est sa sensibilité. Cet aspect est amplifié par le fait que le diamètre des flammes excède rarement quelques centimètres. Cette technique est donc généralement utilisée pour mesurer des espèces radicalaires présentes en grande quantité dans les flammes (OH par exemple).

- Spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique

Une des solutions pour améliorer la sensibilité de détection de la technique d'absorption est d'augmenter la longueur du milieu absorbant. Pour cela, une des méthodes consiste à renvoyer le faisceau plusieurs fois dans le milieu absorbant. Cette méthode est employée dans le cas de la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier et de la CRDS, par exemple. La particularité de la CRDS est que le faisceau retourne sur lui-même à chaque aller-retour. Par conséquent, cette technique présente une bonne résolution spatiale (quelques centaines de microns). Le schéma de principe de la CRDS, est présenté sur la Figure II.13.

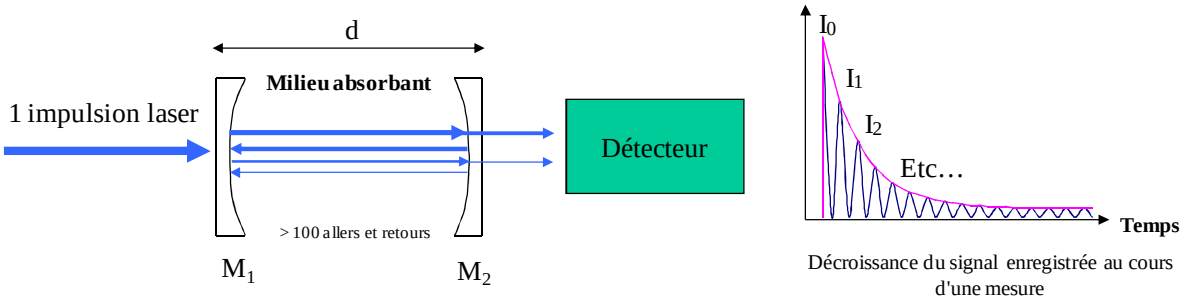


Figure II.13. Schéma de principe de la technique CRDS

Suite à l'impulsion laser, le faisceau effectue de multiples aller-retour au sein d'une cavité constituée de deux miroirs hautement réfléchissants (notés M_1 et M_2 sur le schéma). Un photodétecteur permet de recueillir le signal transmis au travers du deuxième miroir au cours du temps. Le temps de déclin du signal au sein de la cavité est lié aux pertes dues aux miroirs et à l'absorption des espèces dans le milieu. En comparant le temps de décroissance du faisceau laser dans le milieu absorbant au temps de décroissance à vide, il est possible de déduire la concentration de l'espèce ciblée.

- Fluorescence Induite par laser

On définit la fluorescence comme le rayonnement d'un atome ou d'une molécule à la suite de l'excitation d'un de ses états électroniques. La source d'excitation peut être radiative, thermique, électrique ou bien chimique, par exemple.

La Fluorescence Induite par Laser (FIL) permet la détection et le dosage d'espèces radicalaires et minoritaires et la mesure de la température. Cette technique est employée dans le cadre de cette thèse pour la mesure de OH dans les flammes à contre-courants à haute pression et son principe est présenté en détail dans l'annexe I. Seule une brève description est présentée ici.

En première approche, le principe de la fluorescence peut se comprendre avec un schéma simplifié à deux niveaux (Figure II.14).

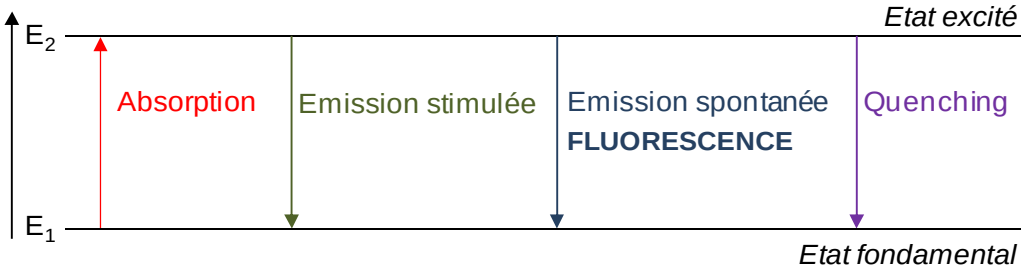


Figure II.14. Schéma de principe de la Fluorescence Induite par Laser
Hypothèse du schéma simplifié à deux niveaux

Dans un premier temps, l'espèce ciblée est excitée sur un état électronique supérieur par absorption d'un rayonnement laser dont la fréquence est accordée sur celle d'une transition rovibronique. Ce niveau va se dépeupler à son tour, par le biais de désexcitations radiatives et non-radiatives. Le processus de désexcitation appelé « émission spontanée » (fluorescence) est en compétition avec les phénomènes d' « émission stimulée » et de collisions (quenching). Le signal de fluorescence (flux de photons) est directement proportionnel à la densité de population. La mesure de concentration absolue des espèces par FIL nécessite généralement de recourir à des techniques annexes (absorption, CRDS, diffusion Rayleigh, par exemple) afin de calibrer les signaux de fluorescence.

Notons que cette technique permet de réaliser des mesures en deux dimensions. On parle alors de PLIF (de l'anglais « Planar Laser Induced Fluorescence »). Cette technique est également employée dans le cadre de cette thèse (cf. partie 3.3. du chapitre IV).

- Diffusion Raman.

Lorsque l'on focalise un faisceau lumineux dans un milieu gazeux, la plupart des photons sont transmis, certains sont absorbés et une faible partie est diffusée. Les photons diffusés à une longueur d'onde différente de celle du faisceau d'excitation correspondent à l'effet Raman. Ainsi, la spectroscopie Raman consiste à étudier les molécules à travers l'observation de la diffusion de la lumière causée par des transitions moléculaires d'origine vibrationnelle et rotationnelle. Son principe est présenté sur la Figure II.15.

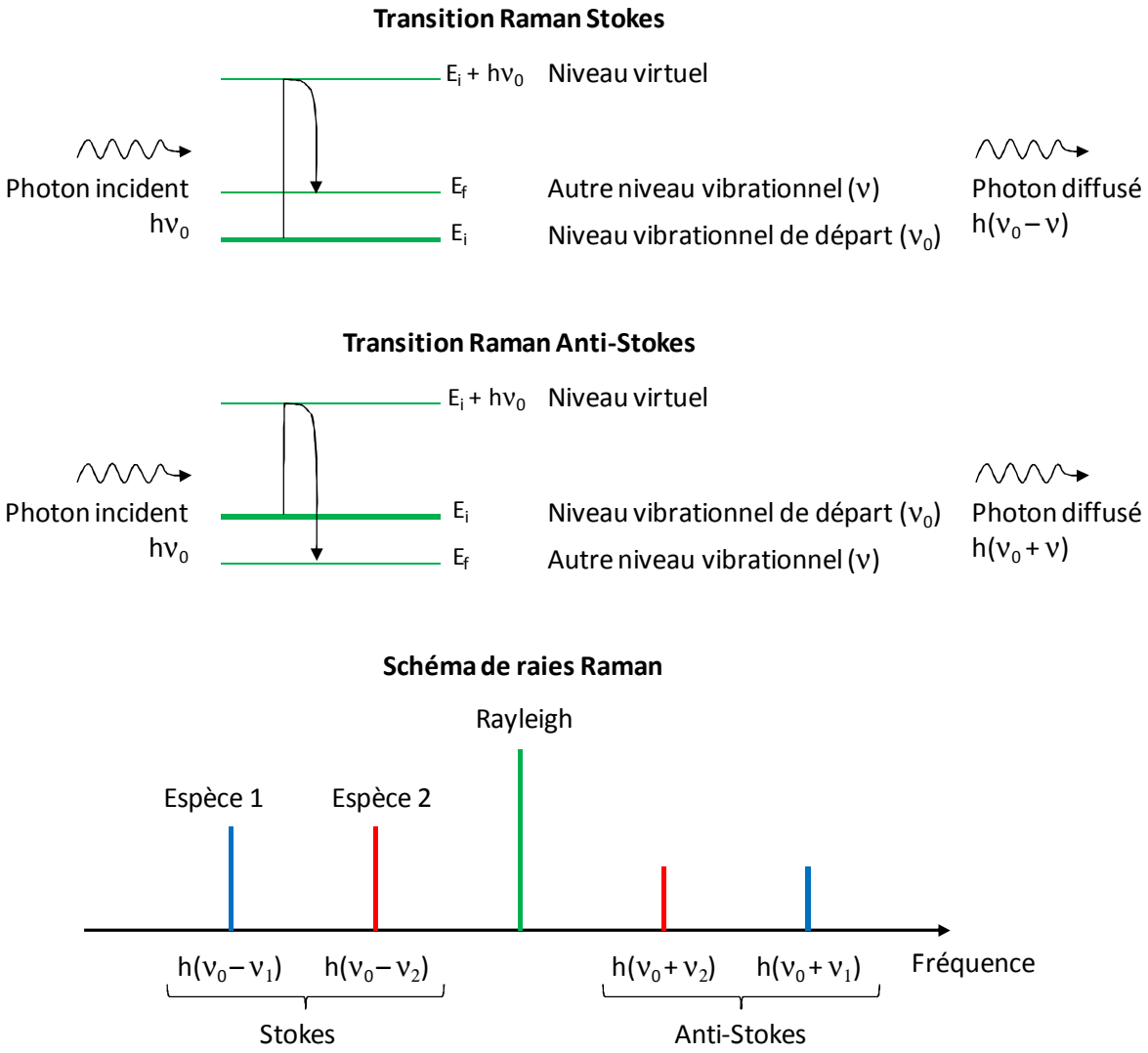


Figure II.15. Schéma de principe de la diffusion Raman

D'un point de vue quantique, la diffusion Raman correspond à un processus de diffusion inélastique dans lequel une molécule soumise à une onde électromagnétique de fréquence ν_0, passe d'un état énergétique E_i à un état énergétique « virtuel » $E_i + h\nu_0$. Du fait de l'instabilité de ce niveau énergétique, la molécule redescend à un niveau plus stable E_f en émettant un photon de fréquence $(h\nu_0 + (E_i - E_f))$ avec $E_i < E_f$ (raie Stokes) ou un photon de fréquence $(h\nu_0 + (E_i - E_f))$ avec $E_i > E_f$ (raie anti-Stokes). La raie Raman anti-Stokes est très faible comparativement à la raie Raman Stokes. Ceci est dû au fait que dans les conditions standards de pression et de température, le niveau fondamental vibrationnel $\nu = 0$ est beaucoup plus peuplé que les autres. Il est donc plus probable d'observer le processus Stokes ($\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$) que le processus anti-Stokes ($\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$).

La mesure de l'intensité du signal d'une raie Raman donnée permet d'obtenir la fraction molaire de l'espèce mesurée. En effet, on exprime l'intensité du signal Raman selon l'expression :

$$S_{ram} = G.\Omega.V.I.\sigma_{i,T}.N_i(v) \qquad \text{(II.2)}$$

avec : S_{ram} : Puissance du signal mesuré [W] ;

G : Efficacité de détection du système [sans dimension] ;

Ω : Angle solide de détection [sr] ;

V : Volume de mesure [m^3] ;

I : Irradiance du faisceau laser [$W.m^{-2}$] ;

$\sigma_{i,T}$: Section efficace Raman de la molécule i relative à la température de la mesure [$m^2.sr^{-1}$] ;

$N_i(v)$: Densité de population dans le niveau vibrationnel initial de la molécule i [m^{-3}].

En pratique, il est difficile de connaître le produit des facteurs G.Ω.V. qui dépend des conditions expérimentales. Toutefois, il est possible de déterminer ce facteur par mesure Raman de référence, par exemple dans un mélange de composition et de température connue ou par diffusion Rayleigh.

On peut relier les populations $N_i(v)$ et N_{tot} (nommée population totale) par l'équation [Schoemaecker Moreau (2002)] :

$$N_i(\nu) = N_{tot}.\left(1 - \exp\left(\frac{-h\upsilon}{k_B T}\right)\right).\exp\left(\frac{-\nu h\upsilon}{k_B T}\right) \qquad \text{(II.3)}$$

Avec : T : Température vibrationnelle [K] ;

ν : Nombre quantique vibrationnel [sans dimension] ;

h : Constante de Planck [J.s] ;

υ : Fréquence vibrationnelle du niveau vibrationnel considéré [s^{-1}] ;

k_B : Constante de Boltzmann [$J.K^{-1}$].

L'intensité d'une raie Raman est directement proportionnelle à la population de l'espèce considérée et fonction de la température. Pour mesurer la fraction molaire des espèces, il faut donc mesurer également la température puis considérer la loi des gaz parfaits.

2.3. Techniques de mesure de température

La connaissance du profil de température dans une flamme est une donnée très importante dans le cadre de l'analyse de la structure chimique d'une flamme. En effet, les constantes de vitesse de réaction s'expriment en fonction de la température à partir de la loi d'Arrhenius :

$$k = A.T^n.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \text{(II.4)}$$

Avec :
- k : Constante de vitesse [unités variables selon l'ordre de la réaction] ;
- A : Facteur pré-exponentiel [unités identiques aux unités du facteur k] ;
- T : Température [K] ;
- n : Coefficient correctif [sans dimension] ;
- Ea : Energie d'activation [$J.mol^{-1}$] ;
- R : Constante des gaz parfaits [$J.K^{-1}.mol^{-1}$] ;
- T : Température [K].

Par conséquent, une connaissance précise de la température permet de bien comprendre les mécanismes réactionnels ayant lieu le long de la flamme.

Pour les mêmes raisons, elle constitue un paramètre d'entrée capital lors de la modélisation des flammes, et ce, particulièrement dans le cas des flammes non adiabatiques stabilisées sur brûleur à flamme plate. En effet, la connaissance du profil de température permet de s'affranchir de la résolution de l'équation de conservation de l'énergie lors de la modélisation et de tenir compte des pertes de chaleur au brûleur.

Enfin, la connaissance de la température est importante dans le cadre des mesures d'espèces par diagnostic optique à l'aide de techniques de mesures résonantes. En effet, ces techniques nécessitent de connaître la température du milieu afin de relier la population rotationnelle mesurée $N_{J''}$ à la population totale de l'espèce par l'intermédiaire du facteur de Boltzmann (décrit au paragraphe 2.3.2.1.). De même, la température permet de relier la population de l'espèce mesurée (en $mol.m^{-3}$) à la fraction molaire, grandeur généralement utilisée pour décrire une flamme.

Une flamme de prémélange se caractérise par un gradient de température important au début de la zone réactionnelle, la température se stabilisant ensuite dans les gaz brûlés. La technique de mesure doit donc être capable de couvrir un domaine de température vaste et être suffisamment sensible pour reproduire les fortes variations observées. Comme pour les techniques de mesure d'espèces, les techniques de mesure de température peuvent se distinguer en deux familles : les méthodes intrusives et les méthodes non-intrusives [Joulain et Cottereau (1996)]. L'objectif de cette partie est de présenter succinctement les méthodes les plus couramment employées pour mesurer les températures de flamme.

2.3.1. Techniques de mesures intrusives

- Mesure par thermocouple

La mesure de température de flamme par thermocouple est une des méthodes les plus utilisées en laboratoire. Un thermocouple est un circuit constitué de deux fils métalliques de nature différente dont les extrémités sont reliées par soudures. Lorsque l'une des jonctions est maintenue à une température différente de l'autre, il y a apparition dans le circuit d'une force électromotrice (f.e.m.) due à la différence de nature des métaux. Le choix des métaux utilisés est en partie dicté par la plage de température à mesurer. En combustion, un des couples les plus usités est le couple (platine)/(platine rhodié), qui peut être utilisé de 273 à 2033 K. Par ailleurs, dans le cadre de la mesure de la température de flamme, il convient de limiter les effets catalytiques à la surface du thermocouple. Ce problème peut être résolu en appliquant sur le thermocouple un dépôt anti-catalytique prévu à cet effet [Kent (1970)]. Les pertes de chaleur au point de mesure par radiation et, dans certains cas, par convection doivent également être prises en compte. La correction peut être déduite soit par l'expérience (Biet et al. (2005), Delfau et al. (2007)) soit par calcul (Kaiser et al. (1986)).

Les avantages de cette méthode résident dans la simplicité de sa mise en œuvre et dans la précision de la mesure de la f.e.m. et donc de la température. Les incertitudes généralement observées lors de mesures de températures par thermocouple dans les flammes sont de l'ordre de ± 50 K dans les gaz brûlés. Celles-ci peuvent être plus ou moins importantes selon, entre autres, la prise en compte ou non des pertes par radiation du thermocouple. En revanche, cette technique est intrusive et, par conséquent, génère des perturbations au niveau de la flamme. Notons qu'il est possible de réaliser des thermocouples de très faible dimension (diamètre du fil 50 µm) afin de limiter les problèmes de perturbation et d'améliorer la résolution spatiale [Biet et al. (2005), Delfau et al. (2007)].

- <u>Mesure de température par la méthode des débits soniques</u>

Développée par Kaiser et al. (2000), cette méthode consiste à tracer les profils de température en mesurant le débit de gaz à travers l'orifice d'une sonde pour chaque position de la sonde. Le principe de cette méthode réside dans le fait que si le débit au travers de la sonde est sonique (i.e. indépendant de la pression à l'intérieur de la sonde), alors le temps de remplissage de la sonde est proportionnel à la densité de l'échantillon gazeux, donc à la température de l'échantillon. En appliquant l'équation proposée par Kaiser et al. (2000), on peut tracer le profil de température de la flamme. Cette équation permet d'établir un profil de température relatif qu'il faut calibrer avec une température de référence : la température mesurée dans les gaz brûlés avec un thermocouple par exemple. Elle se présente comme suit :

$$\left(\frac{T_1}{T_{ref}}\right) = \left(\frac{f_{ref}}{f_1}\right)^2 \times \left(\frac{M_{ref}}{M_1}\right) \qquad \text{(II.5)}$$

Avec : T_1, T_{ref} : Températures mesurées à la position 1 et à la position de référence, respectivement [K] ;

f_1, f_{ref} : Débits mesurés à travers la sonde à la position 1 et à la position de référence, respectivement [$mol.s^{-1}$] ;

M_1, M_{ref} : Masses molaires moyennes des mélanges gazeux à la position 1 et à la position de référence, respectivement [$g.mol^{-1}$].

Bien entendu, cette technique n'élimine pas les problèmes de perturbations dues à la sonde, mais elle fournit des profils d'espèces et de température cohérents lorsque l'ensemble des mesures est effectué dans les mêmes conditions (i.e. au moyen de prélèvement par sonde). Puisque cette technique de mesure est calibrée par une mesure de température dans les gaz brûlés, l'incertitude sur la température de flamme sera également de l'ordre de ± 50 K.

- <u>Mesure pyrométrique des températures de flamme</u>

Le principe de la mesure de température par pyrométrie optique sur filament fin est basé sur la mesure du rayonnement thermique de type « corps gris » d'un filament fin de céramique (carbure de silicium, SiC). L'intensité du rayonnement varie en fonction de la température selon la loi de Planck :

$$L(\lambda_0) = \frac{\epsilon(\lambda_0,T).C_1}{\lambda^5[\exp(C_2/\lambda_0 T)-1]} \; ; \quad C_1 = 2hc^2 \; ; \quad C_2 = (hc)/k_B \qquad \text{(II.6, II.7, II.8)}$$

Avec : $L(\lambda_0)$: Luminance [W.m^{-3}.sr] ;

$\epsilon(\lambda_0, T)$: Emissivité du filament [sans dimension] ;

C_1 : Première constante de radiation [W.m^2] ;

C_2 : Deuxième constante de radiation [m.K] ;

h : Constante de Planck [J.s] ;

c : Vitesse de la lumière [m.s^{-1}] ;

k_B : Constante de Boltzmann [J.K^{-1}] ;

λ_0 : Longueur d'onde dans le vide [m] ;

T : Température du filament [K].

Ainsi il est possible de déterminer la température du milieu en plaçant le filament fin dans la flamme et en mesurant la radiation. En pratique, il est nécessaire de connaître la réponse du détecteur, la transmission caractéristique des optiques et l'efficacité optique de collection du système. De ce fait, le système est calibré en plaçant le filament dans une flamme dont la température est connue. Le signal obtenu dans cette flamme peut ensuite être utilisé pour calibrer les résultats obtenus dans le milieu à mesurer.

Notons que le diamètre d'un filament de carbure de silicium peut descendre jusqu'à 15 µm. De plus, celui-ci possède une faible conductivité thermique (environ 40 fois plus faible que la conductivité d'un thermocouple Pt/Pt(Rh)) et un temps de réponse très rapide (~ 750 Hz) ce qui lui confère une très bonne résolution spatiale et temporelle. L'incertitude sur la température de flamme mesurée au moyen de cette technique a été estimée, au cours des travaux de Ravikrishna et Laurendeau (2000a,b), à environ ± 100 K.

En définitive, les techniques de mesure de température présentées dans cette partie ont pour point commun leur simplicité de mise en œuvre et présentent une bonne résolution

spatiale. Pour ces raisons elles sont couramment utilisées pour la mesure de température dans des flammes à pression atmosphérique et basse pression. Néanmoins, le caractère intrusif de ces techniques les rend difficilement applicables pour des mesures de profils de température de flammes de prémélange à haute pression où les gradients de température sont très prononcés. C'est pourquoi, dans ces conditions, les techniques de mesures de température non-intrusives leurs sont généralement préférées.

2.3.2. Techniques de mesures non intrusives

Les techniques de diagnostic optique, méthode de mesure non intrusive et bénéficiant d'une excellente résolution spatiale, permettent des mesures précises de la température dans les flammes. Les méthodes les plus couramment utilisées sont la Fluorescence Induite par Laser (Rensberger et al. (1989), Tamura et al. (1998), Pillier (2003) et Devilliers (2008)), la spectroscopie de diffusion Raman et Rayleigh (Drake et Hastie (1981), Zhao et Hiroyasu (1993), Levy et Kartvelishvili (2006)) et la Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (Furuno et al. (1983), Lawitzki et al. (1990)).

2.3.2.1. Techniques de mesure résonantes

A l'équilibre thermodynamique, le peuplement des niveaux rotationnels de l'espèce mesurée est défini par la loi de Boltzmann :

$$N_{J''\nu''} = \frac{N_{tot} \cdot g_{J''}}{Z_{tot}} \cdot \exp\left[-\frac{E_{J''}}{k_B T}\right] \qquad \text{(II.9)}$$

Avec : $N_{J''}$: Densité de population du niveau inférieur pompé par le laser [molécule.m^{-3}] ;

N_{tot} : Densité de population totale de l'espèce [molécule.m^{-3}] ;

$g_{J''}$: Dégénérescence du niveau rotationnel (= 2J''+1) [sans dimension] ;

Z_{tot} : Fonction de partition totale [sans dimension] ;

$E_{J''}$: Energie du niveau pompé [J] ;

k_B : Constante de Boltzmann [J.K^{-1}] ;

T : Température du milieu [K].

Cette loi montre que la population du niveau rovibronique de l'état fondamental ($N_{J''v''}$) est dépendante de la température. Cette propriété est employée dans le cadre de la mesure de la température par absorption laser, par Fluorescence Induite par Laser, par diffusion Raman et par Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente.

- <u>Mesure de température par absorption laser</u>

Les mesures par absorption laser permettent de déterminer la population de l'espèce ciblée au niveau rotationnel pompé par le laser (cf. partie 2.2.2., p. 56). A partir de la loi de distribution de Boltzmann (équation (II.9) et de la loi de Beer Lambert (équation II.1)), on obtient :

$$-\ln\frac{I}{I_0} \propto N_{tot}.\exp\left[-\frac{E_{J''}}{k_B T}\right] \qquad \text{(II.10)}$$

Avec : I_0 : Intensité du faisceau incident [$W.m^{-2}$] ;

I : Intensité reçue par le détecteur après passage dans le milieu absorbant [$W.m^{-2}$] ;

N_{tot} : Densité de population totale de l'espèce [$molécules.m^{-3}$] ;

$E_{J''}$: Energie du niveau pompé [J] ;

k_B : Constante de Boltzmann [$J.K^{-1}$] ;

T : Température du milieu [K].

Si on trace pour différentes transitions excitées d'une même bande vibrationnelle le logarithme népérien du rapport (I/I_0) en fonction de l'énergie $E_{J''}$ du niveau rovibronique pompé, on obtient une droite dite droite de Boltzmann dont la pente (-1/kT) permet de déterminer la température rotationnelle T et donc la température du milieu [Cattolica (1982)]. Lorsque l'on travaille avec une flamme stationnaire, il est intéressant de sonder un grand nombre de niveaux rotationnels afin de couvrir un large espace énergétique et ainsi améliorer la précision de la mesure de température.

- <u>Mesure de température par Fluorescence Induite par Laser</u>

La Fluorescence Induite par Laser bénéficie d'une bonne résolution spatiale. La température d'une flamme peut être mesurée à l'aide de cette technique en excitant au moins deux transitions rovibroniques d'une même espèce (par exemple : OH ou NO), et en collectant le signal de fluorescence correspondant (et donc en mesurant $N_{J''v''}$).

En régime linéaire en énergie, le flux de photons recueillis est proportionnel à la concentration de l'espèce ciblée de sorte que :

$$\varphi(t) \propto N_{J''v''}.\int U_\nu.Y_V(\nu).d\nu.\Phi \qquad \text{(II.11)}$$

Avec : $\varphi(t)$: Flux de photons de fluorescence [photons.s^{-1}] ;

$N_{J''v''}$: Densité de population du niveau inférieur pompé par le laser [molécule.m^{-3}] ;

U_ν : Densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence ν [J.m^{-3}.s].

$Y_V(\nu)$: Forme de la raie d'absorption [s] ;

Φ : Rendement quantique [sans dimension].

A partir de l'expression du flux de photons de fluorescence (II.11) et de la relation de Boltzmann (II.9), on peut relier la température du milieu au signal de fluorescence mesuré pour chacune des transitions rovibroniques. De la même façon que pour la mesure de température par absorption, si l'on trace pour chacune des transitions excitées le logarithme népérien du signal de fluorescence ($\varphi(t)$) en fonction de l'énergie $E_{J''}$ du niveau rovibronique pompé, on peut déterminer la température rotationnelle T et donc la température du milieu. L'incertitude sur la température de flamme mesurée est de l'ordre de $\pm$ 70 K à 2000 K [Lawitzki et al. (1990), Pillier (2003) et Kronemayer et al. (2005)].

Il est important de préciser que, pour une mesure précise, il convient de tenir compte de l'élargissement spectral de la raie d'absorption et du rendement quantique de fluorescence. La prise en compte du rendement quantique est assez délicate et est détaillée dans la thèse de L. Pillier (2003).

- Mesure de température par diffusion Raman

Au même titre que les deux précédentes techniques, la mesure de la température par diffusion Raman s'appuie sur le fait que la population des molécules dans les différents niveaux d'énergie (rotationnels, vibrationnels et électroniques) varie en fonction de la température.

Le rayonnement de diffusion Raman spontanée permet d'accéder à la mesure de la température du milieu sondé à partir des raies Raman rotationnelles ou des raies Raman vibrationnelles. Néanmoins, la détermination de la température au moyen des raies rotationnelles nécessite une très bonne résolution spectrale et c'est pourquoi la mesure de température de flamme par diffusion Raman est généralement réalisée à l'aide des raies vibrationnelles.

A basse température, le peuplement des niveaux vibrationnels supérieurs ($\nu \neq 0$) est négligeable par rapport au niveau le plus bas ($\nu = 0$). La raie Raman Stokes est uniquement composée de la transition $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$. Une élévation de la température entraîne un peuplement des niveaux supérieurs et les transitions $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$, $\nu = 2 \rightarrow \nu = 3$ (raies Stokes) et $\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$ (raies anti-Stokes) deviennent plus importantes. Cela se traduit par l'apparition de bandes « chaudes » sur la raie Raman Stokes (Figure II.16) et par une augmentation de l'intensité des raies anti-Stokes.

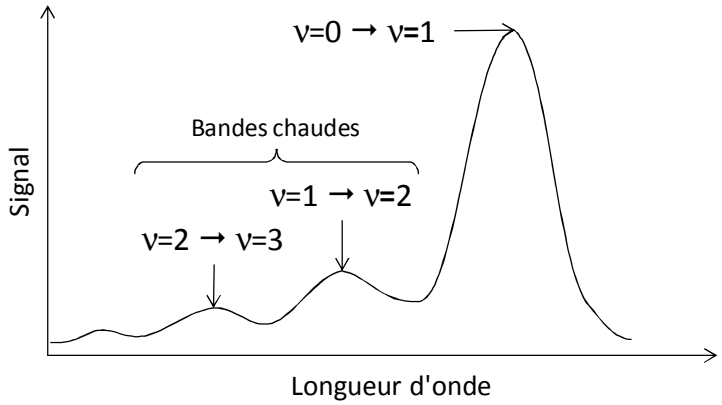


Figure II.16. Forme de la raie Stokes à température élevée

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour déterminer la température à partir des raies Raman vibrationnelles. Parmi celles-ci, on peut citer principalement le calcul de la température en s'appuyant sur le rapport des intensités de deux niveaux vibrationnels [Drake

et Hastie (1981)**]** ou le rapport entre les intensités des raies vibrationnelles anti-Stokes et Stokes [Cléon (2007)] et la comparaison du spectre expérimental avec des spectres théoriques à différentes températures [Stephenson (1979), Law et al. (1994), Sun et al. (1996)]. Une description détaillée de ces méthodes est présentée dans la partie « Flame temperature from vibrational Raman Scattering » de l'ouvrage Laser Raman gas diagnostics [Lapp et Penney (1974)]. L'incertitude sur la mesure observée au cours de ces travaux est de l'ordre de ± 50 K à 2000 K.

Il existe d'autres méthodes s'appuyant sur la diffusion Raman pour mesurer la température. Parmi celles-ci, la Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC) est une des plus connues. Cette technique est complexe à mettre en place expérimentalement mais fournit des résultats très précis (incertitudes entre ± 20 - 40 K à 2000 K [Hancock et al. (1997)]). Une description complète de la DRASC peut être trouvée dans le récent papier de Roy et al. (2010).

2.3.2.2. Technique de mesure non résonante

- <u>Mesure de température par diffusion Rayleigh</u>

La diffusion Rayleigh est la diffusion des photons par collisions élastiques avec des particules petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière, et en particulier par les molécules ou atomes d'un gaz. L'intensité du signal Rayleigh peut s'exprimer par la relation :

$$I_{ray} = G.\Omega.V.I.N_{tot}.\sigma_{ray,eff} \qquad \text{(II.12)}$$

avec : I_{ray} : Puissance du signal mesuré [W] ;

G : Efficacité de détection du système [sans dimension] ;

Ω : Angle solide de détection [sr] ;

V : Volume de mesure [m^3] ;

I : Irradiance du faisceau laser [$W.m^{-2}$] ;

N_{tot} : Nombre de molécule dans l'élément de volume sondé à la température T [m^{-3}] ;

$\sigma_{ray,eff}$: Section efficace effective du mélange gazeux [$m^2.Sr^{-1}$].

On peut déterminer la température (T_1) du milieu étudié (1) en comparant le signal Rayleigh obtenu dans ce milieu au signal Rayleigh obtenu dans les mêmes conditions et à pression identique dans un milieu (2) dont température est connue (par exemple de l'air à température ambiante, T_2). On a alors :

$$\left.\begin{array}{l} I_{ray,T_1,(1)} = \mathrm{G.I.V.\Omega.N_{T_1}.\sigma_{ray,eff(1)}} \\ I_{ray,T_2,(2)} = \mathrm{G.I.V.\Omega.N_{T_2}.\sigma_{ray,eff(2)}} \end{array}\right\} \frac{I_{ray,T_2,(2)}}{I_{ray,T_1,(1)}} = \frac{\mathrm{N_{T_2}.\sigma_{ray,eff(2)}}}{\mathrm{N_{T_1}.\sigma_{ray,eff(1)}}} \qquad \text{(II.13)}$$

D'après la loi des gaz parfaits on a :

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{PV = N_{T_1}RT_1} \\ \mathrm{PV = N_{T_2}RT_2} \end{array}\right\} \frac{\mathrm{N_{T_2}}}{\mathrm{N_{T_1}}} = \frac{\mathrm{T_1}}{\mathrm{T_2}} \qquad \text{(II.14)}$$

ainsi :

$$\mathrm{T_1 = T_2.\frac{I_{ray,T_2,(2)}}{I_{ray,T_1,(1)}}.\frac{\sigma_{ray,eff(1)}}{\sigma_{ray,eff(2)}}} \qquad \text{(II.15)}$$

La section efficace effective du mélange gazeux est définie par la relation :

$$\mathrm{\sigma_{ray,eff} = \sum_i X_i.\sigma_{ray,i}} \qquad \text{(II.16)}$$

avec : X_i : Fraction molaire de l'espèce i [sans dimension] ;

$\sigma_{ray,i}$: Section efficace de diffusion Rayleigh de l'espèce i [sans dimension].

Ainsi, il est nécessaire de connaître la composition du milieu analysé pour obtenir la température par diffusion Rayleigh. Celle-ci peut être obtenue par modélisation [Dibble et al. (1987)] ou par mesure expérimentale (par diffusion Raman par exemple [Schoemaecker Moreau (2002), Nooren et al. (2000)]). Les incertitudes obtenues sont de l'ordre de ± 60 K à 2000 K.

3. Travaux menés sur l'analyse de la structure des flammes CH_4/air à haute pression (≥ 0,1 MPa)

Dans cette partie, l'étude bibliographique sur les travaux menés sur l'analyse de la structure de flammes laminaires CH_4/air est présentée. De nombreuses études sont disponibles dans la littérature, notamment à basse pression. Néanmoins, pour réaliser ce travail, nous nous sommes limités aux études menées à des pressions supérieures ou égales à la pression atmosphérique. En effet, lorsque la pression augmente, le front de flamme devient très fin et siège très près du brûleur et, par conséquent, les problèmes expérimentaux rencontrés à basse pression et à haute pression ne sont pas toujours comparables.

L'objectif de ce travail est d'analyser les différents dispositifs expérimentaux et les différentes techniques de mesure employées pour mesurer des profils d'espèces ou de température dans les flammes à haute pression afin de distinguer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. Ces travaux constituent une base d'informations sur laquelle nous nous sommes appuyés afin de déterminer le protocole expérimental adéquat pour la mesure du radical OH dans des flammes CH_4/air à haute pression. Nous distinguerons les études menées sur brûleur à flamme plate de celles menées sur brûleur à contre-courants.

3.1. Etudes menées sur brûleur à flamme plate

Le Tableau II.1. présente les études menées sur la structure des flammes de méthane sur brûleur à flamme plate. Pour chaque étude, le type de flamme, la richesse, la pression, les espèces mesurées et les techniques d'analyse employées sont précisés. Les travaux présentés ont été réalisés à des pressions supérieures ou égales à la pression atmosphérique. Cette étude bibliographique se concentre essentiellement sur les études de structure de flamme, c'est-à-dire sur les études portant sur l'analyse de l'évolution (profils) des espèces chimiques ou de la température des gaz frais jusqu'aux gaz brûlés. De plus, quelques travaux particulièrement intéressants d'un point de vue expérimental et pionniers en la matière sont présentés. Ils concernent des mesures d'espèces réalisées par diagnostic laser uniquement dans les gaz brûlés, où l'évolution de la composition chimique du mélange est très faible. Ainsi, cette analyse bibliographique n'est pas exhaustive. L'objectif principal de ce travail étant de

présenter un ensemble représentatif des travaux réalisés sur brûleur à flamme plate, de dégager les techniques expérimentales les plus adaptées à la haute pression et de définir les difficultés majeures à surmonter.

Les protocoles expérimentaux mis en place pour réaliser ces travaux sont présentés en détails dans les parties suivantes, en distinguant les travaux réalisés à l'aide de techniques intrusives de ceux réalisés au moyen de techniques non-intrusives. Suite à cette présentation, une analyse sur ces travaux et sur le choix des techniques de mesures est proposée.

Auteurs	Flammes étudiées	Richesse	Pression (MPa)	Espèces mesurées, Température	Techniques d'analyse
Cattolica (1982)	CH_4/air	0,8-1,2	0,1	OH T	Absorption
Attal-Trétout et al. (1990)	CH_4/air	1	0,1 – 0,96	OH T	DRASC
Desgroux et Cottereau (1991)	$CH_4/O_2/N_2$	1	6.10^{-3} – 0,1	OH	TOPLIF *Calibration : absorption*
Desgroux et al. (1992)	CH_4/air	1	0,1 – 0,9	OH	TOPLIF *Calibration : absorption*
Domingues et al. (1994)	CH_4/air	0,85 – 1,15	0,1 – 0,9	OH	DFWM DPCFWM FIL Absorption
Wang et al. (1994)	CH_4/air CH_4/CH_3Cl/air	0,79	0,1	CO, CO_2, CH_4, ClHC, CH_3Cl	CPG
Versluis et al. (1997)	CH_4/air	0,95	0,1	OH	couplage absorption/PLIF
Arnold et al. (1997)	CH_4/air	1 / 1,1	0,1 / 0,5 / 2	OH	PLIF *Calibration : absorption*
Thomsen et al. (1999)	$CH_4/O_2/N_2$ (N_2/O_2=2,2)	0,6	0,1-1,48	NO	FIL *Calibration : dopage en NO*

Auteurs	Flammes étudiées	Richesse	Pression (MPa)	Espèces mesurées, Température	Techniques d'analyse
Evertsen et al. (1999) ***+ erratum : Evertsen et al. (2000)***	CH_4/air	1,2	0,1	CH	CRDS
Kaiser et al. (2000)	CH_4/air	0,74 / 1,47	0,1	CO, O_2, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, DME	CPG
				CO, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, DME, CH_2O, HOCHO (acide formique)	IRTF
	Diméthyl-éther/air	0,67 / 1,49		Température	Méthode des débits soniques
Evertsen et al. (2003b)	CH_4/air	1,1 / 1,2	0,1	CH	CRDS
				OH	Absorption
Evertsen et al. (2003a)	CH_4/air	1,1 / 1,2	0,1	HCO / CH_2	CRDS
Biet et al. (2007)	CH_4/air CH_4/CO_2/air	0,7	0,1	H_2, CO, O_2, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, CH_3CHO	CPG (détecteurs TCD + FID)
				CH_2O, H_2O	IRTF
				OH	FIL
				Température	Méthode des débits soniques
de Ferrières (2008)	$[CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ $(89/9/2)]/O_2/N_2$	0,6-1 ,35	8.10^{-3} 0,1	à 0,1 MPa : O_2, N_2, CO et H_2 + diverses espèces de C_1 à C_4	CPG (détecteurs TCD + FID + SM)
				à 0,1 MPa : CO, CO_2, H_2O	IRTF
				Température	Thermocouple

Matynia et al. (2009)	CH_4/air CH_4/CO_2/air CH4/H_2O/air	1,4	0,1	H_2, CO, O_2, N_2, H_2O, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_3H_6	CPG (détecteurs TCD + FID)
				CH_2O	IRTF
				Température	Méthode des débits soniques

Tableau II.1. Tableau récapitulatif des études de structure de flammes CH_4/air menées sur brûleur à flamme plate à des pressions supérieures ou égales à la pression atmosphérique

3.1.1. Mesures intrusives

Le prélèvement d'un échantillon gazeux à l'aide d'une sonde permet de réaliser des mesures d'espèces chimiques *ex-situ* (cf. partie 2.2.1. p. 51). Les techniques de Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), de Spectrométrie de Masse (SM) et de spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) sont les plus souvent utilisées. L'avantage majeur de ces techniques est qu'elles permettent de mesurer un grand nombre d'espèces simultanément. Cependant, la présence de la sonde dans la flamme génère des perturbations ce qui peut poser des problèmes importants, amplifiés à haute pression où le front de flamme devient très fin.

Wang et al. (1994) ont mesuré les profils des espèces CO, CO_2, CH_4, ClHC et CH_3Cl dans des flammes CH_4/air pauvres à pression atmosphérique. Les gaz ont été prélevés au moyen d'une microsonde en quartz refroidie à l'eau (diamètre de l'orifice 0,05 mm). Les espèces ont été analysées par CPG. Les molécules CO et CO_2 ont été réduite en CH_4 afin d'être analysées au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme (en anglais : *Flame Ionisation Detector*, FID). La réaction de réduction est réalisée à l'aide d'un méthaniseur composé d'un lit catalytique de ruthénium porté à 300°C et en présence d'hydrogène. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Les autres espèces ont été directement analysées à l'aide d'un second FID. Les concentrations des espèces ont été mesurées tous les 0,2 mm avec une incertitude de ± 20%. Les profils de température des flammes ont été mesurés à l'aide de thermocouples de type Pt-Pt(13%Rh).

Les mesures de températures ont été réalisées tous les 0,25 mm. Notons que dans ce travail, les thermocouples n'ont pas été recouverts par un dépôt anti-catalytique et que les pertes de chaleur par radiation du thermocouple ne sont pas prises en compte. Il est donc probable que les températures mesurées soient sous-estimées par rapport aux températures réelles. Cependant, au cours de ces travaux, ces dernières sont présentées comme des températures relatives et sont employées dans le but de comparer l'évolution de la température entre les différentes flammes de cette étude (CH_4/air $\Phi = 0,7$ puis CH_4/CH_3Cl/air $\Phi = 0,7$ avec un rapport $CH_3Cl/CH_4 = 0,25$ puis $= 0,5$). Cette démarche semble adaptée puisque l'ensemble des mesures a été pris dans les mêmes conditions et que, par conséquent, les erreurs introduites sur la température seront les mêmes pour toutes les flammes.

Kaiser et al. (2000) ont mesuré les profils de 11 espèces chimiques (CO, O_2, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, DiMéthyl-Ether (DME), CH_2O, HOCHO) dans des flammes CH_4/air et diméthyl-éther/air. Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une sonde intermédiaire (diamètre de la sonde : 6,4 mm, diamètre de l'orifice 0,03 mm, angle du sommet du cône : 80°). Les espèces CO, O_2, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8 et DME ont été analysées par CPG (les détecteurs ne sont pas précisés) et les espèces CO, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, DME, CH_2O et HOCHO ont été mesurées par IRTF. L'incertitude sur les concentrations est comprise entre 10% et 20%. L'incertitude sur la position est de ± 0,15 mm. Les profils de température des flammes ont été mesurés avec la méthode des débits soniques (présentée dans la partie 2.3.1., p. 64), consistant à déterminer la température du milieu à partir des temps de remplissage de la sonde. Le profil de température ainsi obtenu doit être calibré. Dans cette étude, le profil est calibré en mesurant la température dans les gaz brûlés à l'aide d'un thermocouple Pt-Pt(13%Rh). L'incertitude obtenue est de ± 40 K.

Plus récemment, Biet et al. (2007) ont étudié l'influence des ajouts d'hydrogène et du CO_2 dans des flammes CH_4/air au sein du laboratoire ICARE. Pour cela, ils ont mesuré les profils de 4 hydrocarbures (CH_4, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6), 2 hydrocarbures oxygénés (CH_3CHO, CH_2O), 6 espèces stables (H_2, CO, O_2, CO_2 et H_2O) et un radical (OH). Les prélèvements des échantillons gazeux ont été réalisés à l'aide d'une microsonde en quartz (diamètre de la sonde : 5 mm, diamètre de l'orifice : 0,1 mm). Les espèces H_2O et CH_2O ont été mesurées par IRTF. Les hydrocarbures et les gaz stables ont été mesurés par CPG à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un détecteur à conductivité thermique (en anglais : *Thermal Conductivity Detector*, TCD), respectivement. Le radical OH a été mesuré *in-situ* par

Fluorescence Induite par Laser et calibré en concentration absolue par absorption simple passage. L'incertitude est de ± 5% sur la concentration des espèces stables et des hydrocarbures, ± 10% sur la concentration de H_2O, ± 20% sur la concentration de CH_2O et CH_3CHO et de ± 28% sur la concentration du radical OH. Les profils de température des flammes ont été mesurés avec la méthode des débits soniques et les profils sont calibrés en mesurant la température dans les gaz brûlés à l'aide d'un thermocouple Pt-Pt(10%Rh). La résolution spatiale de l'ensemble des mesures est de 100 µm.

Ces travaux ont ensuite été complétés par l'étude de l'influence des ajouts de CO_2 et de H_2O dans des flammes CH_4/air [Matynia et al. (2009)]. Dans le cadre de ces travaux, l'analyse de la structure des flammes CH_4/air, CH_4/CO_2/air et CH_4/H_2O/air a été réalisée en milieux pauvres et riches (Φ=0,7 et Φ=1,4 respectivement). Les techniques expérimentales employées et les incertitudes mesurées au cours de cette étude sont identiques aux travaux de Biet et al. (2007).

En 2008, S. de Ferrières (2008) a étudié la structure de flammes de gaz naturel (mélanges $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ (89/9/2)) /O_2/N_2 et l'influence d'ajout d'hydrogène à basse pression (8000 Pa) et à pression atmosphérique pour des richesses comprises entre 0,6 et 1,35. A pression atmosphérique, les prélèvements ont été réalisés au moyen d'une microsonde en quartz (diamètre de la sonde : 3,2 mm, diamètre de l'orifice : 0,126 mm) et les gaz ont été analysés par CPG au moyen de détecteurs TCD (cas des espèces O_2, N_2, CO et H_2) ou par spectrométrie de masse et par FID (cas des hydrocarbures de C_1 à C_4 : CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_8, C_3H_6, C_3H_4, n- et iso-butane (C_4H_{10}), trans-but-2-ène, cis-but-2-ène, 1-butène et isobutène (C_4H_8), buta-1,3-diène et but-1-yne (C_4H_6)). Les incertitudes sont estimées entre 5 et 10% pour les espèces majoritaires telles que CH_4, C_2H_6, O_2 et N_2 et entre 10 et 15% pour les espèces intermédiaires hydrocarbonées en C_2, C_3 et C_4. La température au sein des flammes à pression atmosphérique est mesurée au moyen d'un thermocouple Pt(30%Rh)-Pt(6%Rh). L'incertitude est de ± 5% (soit ± 100 K au niveau des gaz brûlés).

3.1.2. Mesures non-intrusives

Les techniques de diagnostic laser permettent de réaliser des mesures in-situ sans perturber la flamme avec une très bonne résolution spatiale et une très bonne sensibilité (cf. partie 2.2.2., p. 55. Pour accéder à la concentration d'une espèce, diverses techniques peuvent être employées. On peut citer par exemple, la Fluorescence Induite par Laser (FIL), l'absorption laser, la diffusion Raman, etc.

Cattolica (1982) a mesuré des profils de concentration de OH et de température dans des flammes plates CH_4/air à pression atmosphérique et à différentes richesses (Φ = 0,8-1,2). La technique employée pour mesurer les concentrations de OH est l'absorption laser sur la raie $R_2(7)$ de la bande A-X(0,0). Afin d'obtenir les profils de température, des mesures d'absorption ont été réalisées sur plusieurs raies de OH de la bande A-X(0,0) en s'appuyant sur la loi de distribution de Boltzmann. Pour valider la précision de ces données, la température a été mesurée dans les gaz brûlés par thermocouple Pt-Pt(13%Rh), un bon accord a été observé. L'incertitude sur les mesures est d'environ ± 10% sur les concentrations de OH et ± 5% (soit environ ± 100 K dans les gaz brûlés) sur la température.

En 1990, Attal-Trétout et al. (1990) ont mesuré des spectres de OH et déterminé la concentration relative de ce radical dans des flammes CH_4/air stœchiométriques à haute pression (jusqu'à 0,96 MPa) au moyen de mesures par DRASC (Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente). Les mesures de OH ont été réalisées tous les 500 µm et présentent une précision de ± 5% à ± 15% à 0,1 et 0,96 MPa, respectivement. Ces mesures n'ont pas été calibrées en concentration absolue. Notons que les profils de OH mesurés ne présentent que la phase descendante de concentration de OH dans la flamme (présente dans les gaz brûlés). En effet, dans de telles conditions de pression, la flamme est très proche du brûleur et OH est formé très rapidement, il est alors très compliqué de réaliser des mesures par diagnostic optique à proximité du brûleur. Des mesures de température ont également été réalisées dans les gaz brûlés des flammes (3 mm au dessus du brûleur) par DRASC. L'incertitude sur les mesures est inférieure à ± 100 K.

En 1991, Desgroux et Cottereau (1991) ont réalisé les premières mesures quantitatives de OH par TOPLIF (Two Optical Paths Laser Induced Fluorescence) sur des flammes $CH_4/O_2/N_2$ stœchiométriques pour des pressions allant de 6000 Pa à 0,1 MPa. La TOPLIF est

une méthode de mesure par Fluorescence Induite par Laser en régime de saturation, permettant de déterminer la concentration de OH. Cette technique consiste à collecter deux signaux de fluorescence en provenance de deux volumes de mesure centrés autour d'un même point, le rapport de ces deux signaux de fluorescence étant indépendant du taux de quenching. Ces travaux ont permis de démontrer la faisabilité de cette technique à basse pression et à pression atmosphérique. La déviation standard des signaux de fluorescence est comprise entre 10 et 15% et les auteurs indiquent que la précision peut atteindre ± 5%, avec un laser très stable par exemple. Ici également, les profils de OH mesurés à pression atmosphérique ne présentent que la phase descendante de la concentration de OH. Enfin, ces mesures ont été calibrées en concentration absolue par absorption.

Ces travaux ont été poursuivis par Desgroux et al. (1992) qui ont étendu le domaine de validation de la technique de TOPLIF jusqu'à 0,9 MPa. Les mesures de OH ont été réalisées sur des flammes CH_4/air stœchiométriques et pour des pressions de 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 et 0,9 MPa. L'incertitude sur les mesures de concentrations relatives de OH s'élève à environ ± 20%. Les signaux de fluorescence ont été calibrés en concentration absolue à partir des mesures réalisées lors des travaux de Desgroux et Cottereau (1991). Les densités de population de OH déterminées à pression atmosphérique sont en bon accord avec les mesures de Cattolica (1982) et de Lück et Tsatsaronis (1979). Les profils de OH ont été réalisés dans les gaz brûlés des flammes. Les profils mesurés de 0,1 à 0,7 MPa présentent un bon accord avec les mesures de Attal-Trétout et al. (1990), ce qui permet de valider la technique de TOPLIF à haute pression.

Domingues et al. (1994) ont mesuré la concentration du radical OH dans les gaz brûlés de flammes CH_4/air entre 0,1 et 0,9 MPa et pour différentes richesses au moyen de quatre techniques de diagnostic optique, à savoir le mélange à quatre ondes (Degenerate Four Wave-Mixing, DFWM en anglais), la conjugaison de phase par mélange à quatre ondes (Double Phase-Conjugate Four-Wave Mixing, DPCFWM en anglais), la Fluorescence Induite par Laser et l'absorption laser. La technique de DFWM est peu sensible au quenching, ce qui la rend très attractive dans le cadre de mesures à haute pression. Néanmoins, sa mise en place nécessite un alignement très précis de trois faisceaux laser. De même, à haute pression et dans le cas de la DFWM, les importants phénomènes de déflexion tendent à réduire la qualité de l'alignement et donc des mesures. La DPCFWM est peu sensible aux problèmes de déflexion. En revanche, sa sensibilité au quenching, bien que limitée, est délicate à évaluer. La

comparaison des mesures de concentration relatives de OH réalisées au moyen de ces deux techniques avec les mesures de OH par TOPLIF (mesures relatives) et par absorption (mesures de concentrations absolues) démontre un bon accord entre les différentes techniques. Les mesures ont été réalisées uniquement en un point dans les gaz brûlés. L'incertitude sur les mesures de concentration n'est pas précisée.

En 1997, Versluis et al. (1997) ont mesuré des profils de concentration de OH dans des flammes CH_4/air à pression atmosphérique. Pour cela, ils ont observé la fluorescence émise par la flamme suite à l'excitation de OH par un plan laser accordé sur la raie d'excitation $P_1(8)$ de la bande A-X (0,0). En accordant le laser sur une raie très absorbante de OH, les auteurs observent une diminution du signal de fluorescence le long du profil radial de la flamme, causée par l'absorption du plan laser. La méthode présentée dans cette étude consiste à mesurer la concentration de OH à partir du rapport des signaux de fluorescence de deux images de PLIF, une avec le plan laser dans une direction définie (sens 1) et l'autre avec le plan laser dans la direction opposée (sens 2). Les auteurs démontrent que, dans les conditions de l'étude, le rapport des signaux de fluorescence, le long de la flamme, est égal au rapport des intensités des nappes laser dans les sens 1 et 2. Par conséquent, il est possible de déterminer la concentration de OH à l'aide de la loi de Beer-Lambert. Notons de plus que l'influence du quenching et du trapping sur les signaux de fluorescence s'annule lorsque l'on effectue le rapport des signaux. Les incertitudes sur la concentration de OH mesurée au cours de ce travail ne sont pas fournies.

Arnold et al. (1997) ont réalisé des mesures de OH dans des flammes CH_4/air à 0,1, 0,5 et 2 MPa par PLIF. Les profils de OH sont calibrés en concentration absolue par absorption. La résolution spatiale des mesures est de 100 µm et la précision sur les mesures est comprise entre 10 et 15%.

Dans le cadre d'une étude sur la formation de NO dans les flammes de méthane, Thomsen et al. (1999) ont mesuré des profils de concentration de NO dans des flammes CH_4/air prémélangées à 0,1 MPa et à 1,48 MPa et mesuré la concentration de NO au niveau des gaz brûlés sur un grand nombre de flammes CH_4/air pour des richesses comprises entre 0,5 et 1,2 et des pressions comprises entre 0,1 et 1,48 MPa. Les mesures ont été réalisées par FIL puis calibrées en concentration absolue par dopage en NO. Cette méthode consiste à ajouter des quantités connues de NO dans une flamme CH_4/air puis à mesurer le signal de fluorescence dans les gaz brûlés. Ces mesures peuvent être employées pour tracer la droite de

calibration du signal de fluorescence en fonction de la concentration de NO. Notons toutefois que pour employer cette méthode, il est important de s'assurer que le monoxyde d'azote injecté ne réagisse pas dans la flamme dans les conditions de l'étude. L'incertitude sur la concentration de NO est de ± 10% à pression atmosphérique et ± 30% à 1,48 MPa. La température dans les gaz brûlés a également été mesurée par thermocouple Pt-Pt(10%Rh). L'incertitude est de ± 75K.

Evertsen et al. (1999) [+ erratum : Evertsen et al. (2000)] ont réalisé des mesures de CH dans une flamme CH_4/air par CRDS. Lors des mesures par CRDS, la largeur minimale du faisceau laser au centre de la cavité est généralement de l'ordre de quelques centaines de microns (dans cette étude, environ 400 µm). Dans ces conditions, il est compliqué d'obtenir une résolution suffisante pour tracer des profils d'espèces dans des flammes à pression atmosphérique. Evertsen et al. (1999) ont développé une méthode pour palier ce problème. En considérant le profil d'énergie du faisceau laser et le profil de CH comme des gaussiennes, ils ont déconvolué le profil de CH mesuré par le profil spatial d'énergie laser (cf. Figure II.17.). En procédant ainsi, ils ont pu réaliser des mesures de concentration de CH tous les 30 µm. Pour exploiter des mesures d'absorption, il est nécessaire de connaître la longueur du milieu absorbant, dans cette étude, la longueur est considérée comme égale au diamètre du brûleur.

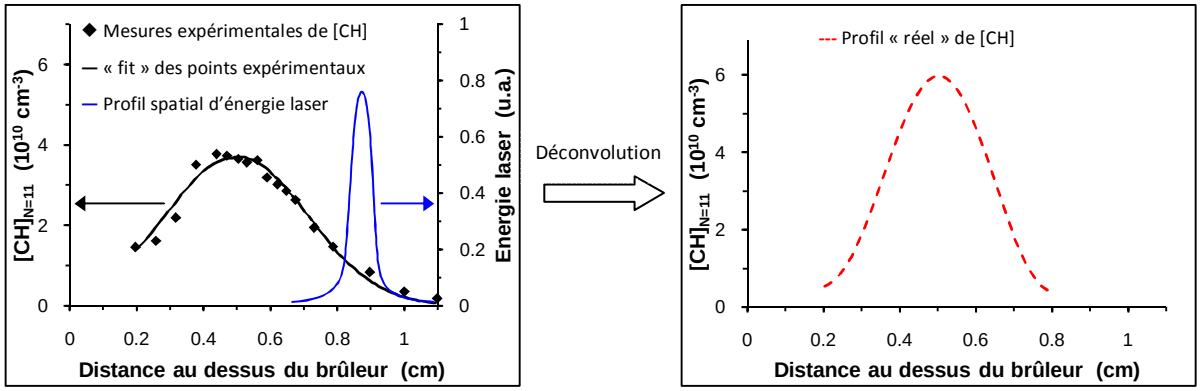


Figure II.17. Représentation schématique des corrections apportées au profil de CH mesuré expérimentalement par Evertsen et al. (1999)

Evertsen et al. (2003b) ont mesuré des profils de CH et de OH dans des flammes CH_4/air à pression atmosphérique. Les profils de concentration de CH mesurés dans les travaux de Evertsen et al. (1999) ont été mesurés une nouvelle fois car les propriétés du brûleur ont été optimisées. En particulier, le système dispose d'un meilleur contrôle des débits de gaz et de la température du brûleur. Dans ces travaux, la mesure de la longueur du milieu

absorbant est plus précise puisqu'elle est déterminée, d'une part, en s'appuyant sur l'observation de la chimiluminescence de CH* et, d'autre part, par inversion d'Abel en mesurant l'absorption du faisceau laser en fonction de la distance radiale par rapport au centre du brûleur. Les longueurs mesurées sont, respectivement, 27,1 mm et 26,4 mm (diamètre du brûleur : 30 mm). La longueur du milieu absorbant retenue par les auteurs est la moyenne des deux mesures, soit 26,8 mm. La méthode décrite dans les travaux de Evertsen et al. (1999) permettant de déterminer les profils de CH par CRDS avec une très bonne résolution spatiale a été utilisée. Les profils de OH ont été mesurés par absorption simple passage. Les mesures ont été effectuées tous les 100 µm. L'incertitude sur les mesures de OH est d'environ ± 10%.

La même année, le même groupe de chercheurs a publié des travaux sur les profils de HCO et de CH_2 dans une flamme prémélangée de CH_4/air [Evertsen et al. (2003a)]. Les espèces ont été mesurées par CRDS. Cependant, en raison de problèmes de déflexion du faisceau laser dans le voisinage du front de flamme, les mesures n'ont pas pu être réalisées près du brûleur. De ce fait, les profils mesurés présentent seulement la phase décroissante de CH_2 et HCO. Les mesures ont été réalisées tous les 30 µm bien que le faisceau laser ait une largeur d'environ 300 µm au niveau du point de mesure. Ainsi, pour tenir compte de l'influence du faisceau laser sur les profils expérimentaux lors de la comparaison avec la modélisation, les profils modélisés ont été convolués avec le profil spatial d'énergie laser.

3.1.3. Synthèse et analyse générale

Les travaux présentés dans cette partie attestent de la grande variété des molécules pouvant être mesurées par Chromatographie en Phase Gazeuse et par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier. En effet, dans le cadre de ces travaux, 25 espèces différentes ont été analysées à l'aide de ces deux techniques. L'incertitude des concentrations mesurées est comprise entre 10 et 20% selon les espèces. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que les résolutions spatiales obtenues lors des prélèvements par microsonde peuvent être très bonnes (jusqu'à 100 µm). Cependant, comme cela a été présenté dans la partie 2.2.1.1, les espèces très réactives, telles que les radicaux, ne peuvent pas être mesurées au moyen de prélèvements par microsonde puisque des réactions sont susceptibles de se produire le long des parois chaudes à l'intérieur de la sonde.

Les espèces instables telles que OH, CH, HCO et CH_2 ont été mesurées par diagnostics optiques. Ces techniques sont non intrusives et permettent, entre autres, de surmonter les problèmes liés aux réactions parasites à l'intérieur des sondes et aux perturbations de l'écoulement dans les flammes. De plus, certaines techniques telles que la CRDS et la FIL permettent de mesurer des espèces avec une excellente sensibilité, ce qui est un critère indispensable pour la mesure d'espèces minoritaires dont la fraction molaire dans les flammes peut ne pas dépasser, dans certains cas, 1 ppm. Les incertitudes sont comprises entre 10 et 30% selon les espèces et selon les conditions. Comme dans le cas des mesures par microsondes, les résolutions spatiales obtenues avec les techniques de diagnostic optique sont de l'ordre de 100 µm. Toutefois, il est possible d'obtenir de meilleures résolutions spatiales par exemple lors des mesures par FIL ou par diffusion Raman en adaptant le système de collection. La résolution spatiale minimale est, dans ce cas, principalement gouvernée par la qualité du rapport signal/bruit.

L'espèce NO a été mesurée par FIL par Thomsen (1999). Cette espèce est produite en faible quantité dans les flammes de méthane/air à pression atmosphérique (<50 ppm dans les gaz brûlés des flammes stœchiométriques), l'emploi de techniques très sensibles est alors nécessaire. La FIL est une technique qui répond à cette contrainte.

Parmi les travaux présentés dans cette étude bibliographique, un grand nombre d'analyses a été réalisé sur brûleur à flamme plate à pression atmosphérique. Les travaux de Attal-Trétout et al. (1990) (P = 0,1-0,96 MPa), Desgroux et al. (1992) (P = 0,1-0,9 MPa), Domingues et al. (1994) (P = 0,1-0,9 MPa), Arnold et al. (1997) (P = 0,1-2 MPa), et de Thomsen (1999) (P = 0,1-1,48 MPa) ont été réalisés à haute pression. L'ensemble de ces mesures a été réalisé par diagnostics optiques. Attal-Trétout et al. (1990), Desgroux et al. (1992), Domingues et al. (1994) et Arnold et al. (1997) ont mesuré des profils de OH dans des flammes CH_4/air. L'évolution de OH est très rapide et les résultats montrent qu'il est très compliqué d'observer l'évolution de la formation de OH à des pressions supérieures à la pression atmosphérique puisque la flamme est trop proche du brûleur. Pour les mêmes raisons, les mesures de NO de Thomsen (1999) ont été réalisées essentiellement dans les gaz brûlés, notamment dans les flammes à P > 0,1 MPa. L'emploi de brûleur à flamme plate est donc peu adapté aux mesures de profils d'espèces dans les flammes haute pression (P > 0,1 MPa), il est préférable d'utiliser des brûleurs à contre-courants.

3.2. Etudes menées sur brûleurs à contre-courants

Dans le cas des brûleurs à contre-courants, les flammes sont stabilisées par étirement aérodynamique le long d'un plan de stagnation. Les flammes sont décollées des brûleurs ce qui permet la mesure de profils d'espèces ou de température le long du front de flamme. De plus, les pertes de chaleur aux brûleurs sont très faibles et, par conséquent, les flammes sont quasi-adiabatiques.

Les flammes à contre-courants présentent un écoulement bidimensionnel et les flammes sont étirées. Cependant, il est reconnu que l'étirement a une influence sur la température de flamme et également sur les vitesses de flamme [Law et Sung (2000)]. Dans ces conditions, il est important de vérifier l'influence de l'étirement sur la structure de ces flammes. Ainsi, la première partie de cette étude bibliographique est consacrée aux travaux portant sur l'influence de l'étirement sur la structure de flamme de prémélange à contre-courants. Les parties suivantes portent successivement sur les analyses de structures de flammes prémélangées, partiellement prémélangées puis de diffusion.

3.2.1. Influence de l'étirement sur la structure des flammes de prémélange à contre-courants

3.2.1.1. Définition

L'étirement peut se définir comme étant l'évolution de la surface d'un élément de la flamme. Pour quantifier cette évolution, Chung et Law (1984) proposent la relation :

$$K = \frac{1}{A}\frac{dA}{dt} = \left(\vec{\nabla} \cdot \overrightarrow{v_{s,t}}\right) + \left(\overrightarrow{V_f} \cdot \vec{n}\right)\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}\right) \qquad \text{(II.17)}$$

Avec :

- K : étirement $[s^{-1}]$;
- A : aire d'un élément infinitésimal de la surface de flamme $[m^2]$;
- $\overrightarrow{v_{s,t}}$: vecteur de la vitesse du gaz tangente à la surface de la flamme ;
- $\vec{n}$: vecteur normal au front de flamme ;
- $\overrightarrow{V_f}$: vecteur vitesse de déplacement de la flamme.

L'écoulement dans une flamme à contre-courants est schématisé sur la Figure II.18. Pour un écoulement « potentiel » (i.e. dont le gradient de vitesse est constant en amont de la flamme), les coordonnées cylindriques du vecteur vitesse sont $\vec{v} = [(a/2)x,-ay,0]$ [Law (1988)]. De ce fait, les coordonnées du vecteur vitesse du gaz tangent à la surface de la flamme sont : $\overrightarrow{v_{s,t}} = [(a/2)x,0,0]$. De même, pour une flamme stationnaire en position, les termes $(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})$ et $(\vec{V_f} \cdot \vec{n})$ sont nuls. Dans ces conditions, la résolution de l'équation (II.17) aboutit à :

$$K = a \qquad \text{(II.18)}$$

Ainsi, l'étirement peut être déterminé en considérant l'évolution de la vitesse de l'écoulement selon sa composante axiale ou selon sa composante radiale (Figure II.18.). L'étirement subi par la flamme doit être mesuré au plus près de la zone de réaction. Dans le cas idéal d'un écoulement « potentiel » (cas (a) sur la Figure II.18), le gradient de vitesse de l'écoulement en amont de la flamme est constant et l'étirement K est égal à l'opposé du gradient de vitesse. En réalité, le gradient de vitesse de l'écoulement en amont de la flamme n'est généralement pas constant (cas (b) sur la Figure II.18). On qualifie alors l'écoulement de type « *plug flow* » [Davis et al. (2001)]. Ainsi, l'étirement est généralement mesuré en amont de la zone de diffusion thermique (caractérisée par l'augmentation de la vitesse d'écoulement) et est égal à l'opposé du gradient maximum de vitesse.

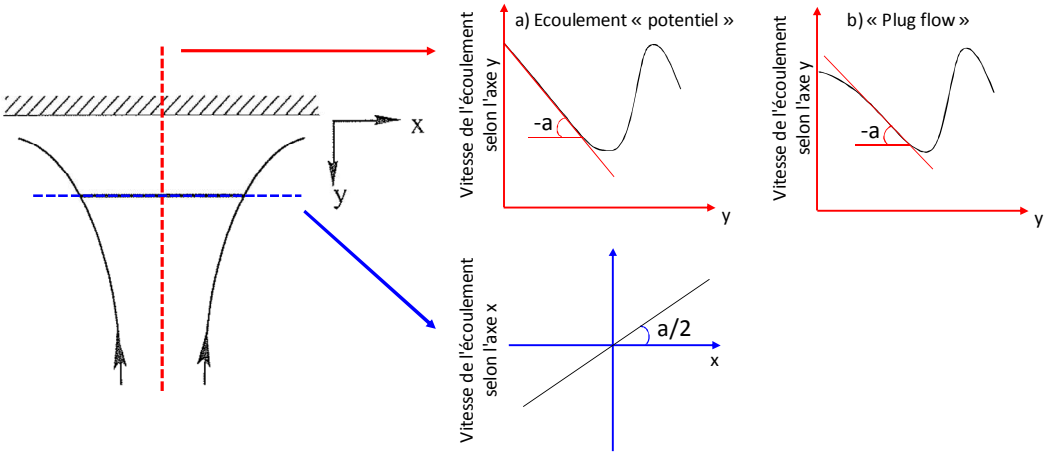


Figure II.18. Schéma de l'écoulement dans une flamme à contre-courants et détermination de l'étirement

L'étirement des flammes étudiées au cours de cette thèse a été calculé à partir de la modélisation (code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)], mécanisme GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)]). Les résultats sont présentés dans le chapitre V (partie 1.2).

3.2.1.2. Résumé des principaux travaux menés sur l'analyse de l'influence de l'étirement sur la structure de flamme

Un grand nombre de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de l'étirement sur les flammes laminaires de prémélange. Il est reconnu que l'étirement influence notamment la vitesse de flamme ainsi que la température [Law et Sung (2000)]. En revanche, les travaux menés sur l'influence de l'étirement sur les profils d'espèces sont moins nombreux, notamment pour des étirements éloignés des limites d'extinction. L'objectif des paragraphes suivants est de présenter succinctement les principales conclusions de ces études.

En 1994, Law et al. (1994) ont étudié l'influence de l'étirement sur des flammes CH_4/air proches de la stœchiométrie (Φ = 0,95) et à pression atmosphérique. Pour cela, ils ont analysé la structure de la flamme (profils d'espèces et de température) à différents étirements (K = 148, 192, 240, 348 s^{-1}). Les résultats montrent que l'évolution des profils d'espèces et de la température dans ces flammes est relativement insensible aux variations d'étirement. Notons toutefois que les températures maximales mesurées dans les gaz brûlés diminuent lorsque l'étirement augmente (diminution d'environ 120 K lorsque l'étirement passe de 148 à 348 s^{-1}). Ceci est expliqué par le fait que le temps de résidence dans la flamme des gaz est plus faible lorsque l'étirement est important et de ce fait toutes les réactions n'ont pas le temps d'avoir lieu.

En 1996, Sung et al. (1996) ont poursuivi cette étude et ont analysé l'influence de l'étirement sur la structure de flammes dont la vitesse de diffusion des gaz est différente de la vitesse de diffusion thermique, c'est-à-dire des flammes dont le nombre de Lewis (i.e. rapport de la diffusivité thermique sur la diffusivité massique) est différent de 1. Des flammes de CH_4/air et C_3H_8/air ont été étudiées à des richesses de 0,81, 1 et 1,1. Les nombres de Lewis sont respectivement 1,01, 1,04 et 1,07 pour les flammes de méthane et 1,83, 1,12 et 0,97 pour les flammes de propane. Une flamme pauvre (Φ = 0,35) H_2/air a également été étudiée. Le nombre de Lewis du mélange est 0,42. Les résultats obtenus au cours de cette étude confirment que les flammes quasi-équidiffusives, c'est-à-dire les flammes de méthane proches de la stœchiométrie, sont insensibles aux variations de l'étirement. En revanche, la structure des flammes non-équidiffusives est affectée par l'étirement, bien que les variations observées restent relativement faibles en comparaison aux variations d'étirement imposées. Ces

variations portent notamment sur le profil de température, sur le profil du dégagement de chaleur le long de la flamme (*heat release* en anglais), et sur l'épaisseur de flamme.

Sun et al. (1996) ont étudié l'effet de l'étirement sur des flammes prémélangées à différentes pressions (0,06 à 0,5 MPa). La flamme analysée est une flamme $CH_4/O_2/N_2$ diluée ($N_2/O_2 = 5$) et proche de la stœchiométrie ($\Phi = 0,95$). Le nombre de Lewis du mélange est de 1,01. Des flammes propane/air ont également été étudiées pour des richesses de 0,7 et 1,8 (Le = 1,84 et 0,93 respectivement). Les résultats montrent que plus la pression augmente, moins les flammes sont sensibles aux variations d'étirement. En effet, l'étirement influe sur la structure de flamme par le fait qu'à étirement élevé, certaines réactions n'ont pas le temps d'avoir lieu. A haute pression, la chimie de la flamme est plus rapide [Law (2006)] et, par conséquent, à étirement égal, une plus grande part de réaction à lieu.

En définitive, ces travaux ont montré que l'influence de l'étirement sur la structure de flammes laminaires de prémélange est faible et ce, notamment pour les flammes équidiffusives et à haute pression.

Le nombre de Lewis ainsi que l'étirement des flammes de prémélange étudiées dans cette thèse ont été calculés. Les résultats sont présentés dans le chapitre V. (partie 1.2). Ceux-ci montrent que, dans nos conditions et en s'appuyant sur les conclusions de Law et al. (1994), Sung et al. (1996) et Sun et al. (1996), l'influence de l'étirement sur la structure de nos flammes peut être négligée.

3.2.2. Analyse de structures de flammes à contre-courants

Au cours de cette partie, les études réalisées sur des flammes à contre-courants de prémélange, partiellement prémélangées et de diffusion sont présentées. Dans un premier temps, les techniques expérimentales mises en place sont présentées puis une analyse générale de l'ensemble de ces travaux est proposée.

3.2.2.1. Etudes réalisées sur des flammes prémélangées

Le Tableau II.2. présente les études menées sur brûleurs à contre-courants de structure de flammes CH_4/air prémélangées à des pressions supérieures ou égales à la pression atmosphérique.

Auteurs	Flammes étudiées	Pression (MPa)	Espèces mesurées, Température	Techniques d'analyse
Law et al. (1994)	$CH_4/O_2/N_2$ $\Phi = 0,95$	0,1	O_2, CH_4, N_2, CO, CO_2, H_2O	Diffusion Raman
			T	
Sung et al. (1996)	$CH_4/O_2/N_2$ $\Phi = 0,81-1,1$	0,1	O_2, CH_4, N_2, CO, CO_2, H_2O	Diffusion Raman
			T	
Sun et al. (1996)	$CH_4/O_2/N_2$ $\Phi = 0,95$	0,06-0,5	T	Diffusion Raman
Thomsen (1999)	$CH_4/O_2/N_2$ $\Phi = 0,6-1,4$	0,1-0,5	NO	FIL *calibration : dopage en NO*
Ren et al. (2001)*	$CH_4/H_2/CO/CO_2$ $\Phi = 0,62-0,78$	0,1	H_2, CH_4, H_2O, O_2, CO_2	Spectrométrie de masse
			NOx	Analyseur de NOx par chimiluminescence
Qin et al. (2001)*	CH_4/CO_2/air $\Phi = 0,65-0,8$	0,1	H_2, CH_4, H_2O, O_2, CO_2	Spectrométrie de masse
			NOx	Analyseur de NOx par chimiluminescence
Thomsen et Laurendeau (2001)	$CH_4/O_2/N_2$ $\Phi = 0,65-1,5$	0,1	NO	FIL *calibration : dopage en NO*

Tableau II.2. Tableau récapitulatif des études de structure de flammes CH_4/air prémélangées stabilisées sur brûleur à contre-courants.
(*) Etudes réalisées sur brûleur à flamme stabilisée contre une plaque.

Au cours de l'étude sur l'influence de l'étirement sur la structure des flammes, Law et al. (1994) ont mesuré les profils des espèces majoritaires (CH_4, O_2, N_2, CO, CO_2, H_2O) dans des flammes à contre-courants de CH_4/air avec différents étirements (73 s^{-1} à 298 s^{-1}) à pression atmosphérique. Ces mesures ont été réalisées par spectroscopie Raman. Le principe

de cette technique est présenté dans la partie 2.2.2. (p. 59). Pour accéder à la fraction molaire des espèces présentes dans le volume de mesure, le signal Raman est calibré en absolu en effectuant une mesure de référence à pression atmosphérique dans un mélange de composition connue afin d'identifier les sections efficaces Raman et l'efficacité du système de détection pour chaque espèce mesurée. Les profils de température ont été mesurés en comparant les spectres expérimentaux de N_2 avec des spectres théoriques simulés à différentes températures au moyen d'une librairie de spectres Raman. La précision sur ces mesures est de ± 50 K. Les incertitudes sur les concentrations ne sont pas précisées. Les mesures ont été prises tous les 200 µm.

Ces travaux ont ensuite été complétés par l'étude de l'influence de l'étirement sur la structure de flammes équidiffusives et non-équidiffusives [Sung et al. (1996)]. Pour cela, la structure des flammes CH_4/air (Φ = 0,81/1/1,1), C_3H_8/air (Φ = 0,81/1/1,1) et H_2/air (Φ = 0,35) a été analysée à pression atmosphérique. Les mesures des espèces majoritaires (CH_4, O_2, N_2, CO, CO_2, H_2O) et de la température ont été réalisées par spectroscopie Raman avec un protocole expérimental identique à celui employé lors des travaux de Law et al. (1994). L'incertitude sur les mesures de température est de ± 50 K. Les incertitudes sur les concentrations ne sont pas précisées. La résolution spatiale de l'ensemble des mesures est de 200 µm.

Au cours de sa thèse, Thomsen (1999) a mesuré les profils de concentration de NO dans des flammes CH_4/air à différentes richesses (Φ=0,6-1,4) et différentes pressions (P=0,1-0,5 MPa). Les mesures ont été réalisées par FIL. La calibration a été réalisée par dopage en NO. La résolution spatiale est de 250 µm et l'incertitude sur la mesure est d'environ ± 18%.

En 2001, Ren et al. (2001) ont réalisé des profils d'espèces dans des flammes CH_4/air avec ajouts de CO, H_2 et CO_2 à pression atmosphérique. Notons que les mesures ont été réalisées sur un brûleur à flamme stabilisée contre une plaque. Dans cette configuration, la flamme est stabilisée entre le brûleur et une plaque en acier inoxydable qui agit comme un plan de stagnation. Les flammes stabilisées avec ce dispositif sont similaires aux flammes obtenues avec un brûleur à contre-courants à ceci près que des pertes de chaleur ont lieu au niveau de la plaque et que, par conséquent, les flammes ne sont plus adiabatiques. Les échantillons gazeux ont été réalisés à l'aide d'une microsonde placée horizontalement (diamètre de l'orifice : 20 µm) puis analysés par spectrométrie de masse. Les espèces ainsi

mesurées sont CH_4, O_2, H_2, CO_2 et H_2O. Avec le même dispositif de prélèvement, les profils de concentration de NOx (NO + NO_2) sont obtenus à l'aide d'un analyseur de NOx fonctionnant par chimiluminescence. Les profils de température ont été mesurés à l'aide d'un thermocouple. Les incertitudes ne sont pas précisées. La résolution spatiale des mesures est de 100 µm.

La même année, Qin et al. (2001) ont étudié la structure de flammes CH_4/air avec ajouts de CO_2 (de 0 à 50%). Le dispositif expérimental est similaire à celui utilisé par Ren et al. (2001).

Thomsen et Laurendeau (2001) ont travaillé sur la formation de NO dans les flammes CH_4/air à pression atmosphérique. Dans le cadre de cette étude, ils ont analysé l'évolution de la concentration de NO le long de flammes CH_4/air pour une large gamme de richesses (de 0,65 à 1,5). Les mesures ont été réalisées par FIL puis calibrées en concentration absolue par la méthode du dopage en NO. Pour cette série de mesures, la résolution spatiale est de 250 µm et l'incertitude sur la mesure est d'environ ± 16%.

3.2.2.2. Etudes réalisées sur des flammes partiellement prémélangées

Le Tableau II.3. présente les études de structure de flammes CH_4/air partiellement prémélangées stabilisées sur brûleurs à contre-courants.

Auteurs	Flammes étudiées	Pression (MPa)	Espèces analysées, Température	Techniques d'analyse
Ravikrishna et Laurendeau (2000a)	prémélange riche : $CH_4/O_2/N_2$, Φ = 1,45-2 oxidant : O_2/N_2 (21/79)	0,1	NO	FIL *calibration : dopage en NO*
			T	Thin filament pyrometry (TFP)
Xue et al. (2002)	prémélange riche : $CH_4/O_2/N_2$, Φ = 1,4 oxidant : O_2/N_2 (21/79)	0,1	CH_4, O_2, CO, CO_2, N_2, H_2O	Diffusion Raman
Naik et Laurendeau (2004a)	prémélange riche : $CH_4/O_2/N_2$, Φ = 1,45-2 oxydant : O_2/N_2 (21/79)	0,1-1,5	NO	FIL *Calibration : Patm : dopage en NO P > 0,1 MPa : "spectral overlap"*
Naik et Laurendeau (2004b)	prémélange riche : $CH_4/O_2/N_2$, Φ = 1,45-2 oxydant : O_2/N_2 (21/79)	0,1-1,2	CH	FIL *Calibration : Patm : mesures par CRDS P > 0,1 MPa : "spectral overlap"*
Mungekar et Atreya (2006)	*10 flammes avec différentes compositions de mélanges.* Combustible : CH_4 Oxydant : O_2 Diluants : N_2, He	0,1	CO, CO_2, H_2O, H_2, O_2, CH_4, N_2, He, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6	CPG
			OH	FIL *calibration : mesures dans des flammes H_2/O_2*
			T	Thermocouple
Mungekar et Atreya (2007)	prémélange riche : $CH_4/O_2/N_2$, Φ = 10-3,4 oxydant : He/O_2 (21/79)	0,1	NO	Analyseur de NO par chimiluminescence
			OH	FIL *calibration : mesures dans des flammes H_2/O_2*
			T	Thermocouple

Tableau II.3. Tableau récapitulatif des études de structure de flammes CH_4/air partiellement prémélangées stabilisées sur brûleur à contre-courants

Ravikrishna et Laurendeau (2000a) ont analysé les profils de NO et de température dans des flammes partiellement prémélangées de CH_4/air à pression atmosphérique. Les mesures de NO ont été réalisées par FIL puis calibrées en concentration absolue par la méthode du dopage en NO. L'incertitude sur les mesures est d'environ ± 25%. Les mesures de température ont été réalisées par pyrométrie optique sur filament fin (*Thin Filament Pyrometry,* TFP). Pour obtenir une mesure précise de la température, il est nécessaire de calibrer la méthode par une mesure dans une flamme où la température est connue avec précision. Ainsi, les auteurs ont calibré leurs mesures avec une flamme pauvre H_2/air (Φ = 0,37) quasi-adiabatique dont la température à l'équilibre a été calculée puis vérifiée à l'aide d'une mesure par thermocouple. L'incertitude sur les mesures est de ± 100 K à 2000 K. Les mesures de concentration de NO et de température ont été prises tous les 500 µm.

Afin d'étudier la sensibilité des flammes à l'étirement, Xue et al. (2002) ont mesuré les profils des espèces CH_4, O_2, CO, CO_2, N_2 et H_2O par diffusion Raman dans des flammes partiellement prémélangées de CH_4/air à pression atmosphérique. La concentration absolue des espèces est calibrée au moyen de mesures par diffusion Raman dans des flammes CH_4/air (Φ = 1,4) prémélangées à contre-courants. Les incertitudes sur les concentrations des espèces sont comprises entre 2% et 10% selon les espèces. L'incertitude sur les mesures de température est de 7%. Les mesures ont été prises tous les 500 µm.

Naik et Laurendeau (2004a) ont poursuivi l'étude de Ravikrishna et Laurendeau (2000a) en mesurant les profils de NO dans des flammes partiellement prémélangées CH_4/air à pression atmosphérique et à haute pression (jusqu'à 1,5 MPa). Les mesures ont été réalisées par FIL. Les profils ont ensuite été calibrés en concentration absolue par la méthode du dopage en NO à pression atmosphérique. Pour calibrer les mesures à haute pression, les auteurs ont employé la méthode, qualifiée ici « du recouvrement spectral ». Le recouvrement spectral représente l'intégration du produit de la fonction de distribution spectrale du laser et de la raie d'excitation ciblée. La méthode développée par les auteurs consiste à déduire la concentration de NO dans la flamme étudiée à partir de la comparaison du recouvrement spectral observé dans une flamme de référence, dont la concentration de NO est connue, et dans la flamme étudiée. La méthode n'est pas décrite ici, néanmoins, une présentation détaillée peut être trouvée dans la publication de Ravikrishna et al. (2004). L'incertitude sur les mesures est d'environ ± 18% et la résolution spatiale est de 250 µm.

La même année, Naik et Laurendeau (2004b) ont mesuré des profils de CH dans les mêmes flammes à pression atmosphérique et à haute pression. Les mesures ont été faites par FIL. Notons que, dans cette étude, les mesures ont été entreprises jusqu'à 1,2 MPa. En effet, les auteurs ont observé que la largeur spectrale de la raie d'excitation de CH (A-X(0,0) Q_1(10)) augmente de façon importante avec la pression. Malheureusement cet élargissement s'accompagne d'une dégradation importante du rapport signal/bruit rendant impossible les mesures au-delà de 1,2 MPa. Les profils ont été calibrés en concentration absolue par CRDS à pression atmosphérique puis par la méthode du recouvrement spectral à haute pression. L'incertitude sur la concentration de CH est d'environ ± 25% à pression atmosphérique et s'élève à ± 35% à 1,2 MPa. La résolution spatiale est d'environ 150 µm.

Dans le cadre d'une étude sur la formation des suies, Mungekar et Atreya (2006) ont analysé la structure de flammes $CH_4/O_2/He$ partiellement prémélangées à pression atmosphérique. Des échantillons gazeux ont été prélevés le long de la flamme à l'aide d'une microsonde en quartz (diamètre de l'orifice : 80 µm) puis analysés par CPG. Ainsi, les profils des espèces CO, CO_2, H_2O, H_2, O_2, CH_4, N_2, He, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6 on été tracés. La précision sur les mesures est de ± 5% sauf pour H_2O où la précision est d'environ ± 10%. Les mesures ont été prises tous les millimètres environ. Les profils de température ont également été mesurés par thermocouple Pt-Pt(10%Rh) avec une incertitude de ± 30 K. Les mesures ont été prises tous les 500 µm dans la zone de présence de la flamme. Les profils de OH ont été mesurés par FIL en régime saturé et le signal de fluorescence a été calibré en comparant le pic de concentration de OH calculé (code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)], mécanisme GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)]) dans une flamme de référence (flamme de diffusion diluée H_2/O_2) au signal de fluorescence mesuré expérimentalement dans la flamme étudiée. Les mesures de OH ont été prises tous les 250 µm environ.

Afin d'étudier la formation de NO dans les flammes, Mungekar et Atreya (2007) ont mesuré des profils de OH, NO et de température dans des flammes partiellement prémélangées de $CH_4/O_2/He/N_2$ à pression atmosphérique. Plusieurs flammes ont été étudiées. La concentration en oxygène dans le prémélange contenant le combustible ($CH_4/O_2/N_2$) a été progressivement augmentée jusqu'à atteindre une richesse de 3,4. Le côté comburant était constitué d'un mélange He/O_2 (23,9/76,1). Les mesures de OH ont été réalisées par FIL en régime saturé. Comme dans les travaux de Mungekar et Atreya (2006), le signal de fluorescence a été calibré en comparant le pic de concentration de OH calculé dans la flamme

de référence (flamme de diffusion diluée H_2/O_2) au signal de fluorescence mesuré expérimentalement. Les mesures ont été prises tous les 250 µm. Pour mesurer les profils de NO, des échantillons gazeux ont été prélevés dans la flamme à l'aide d'une microsonde en quartz (diamètre de l'orifice : 80 µm). Les analyses ont été réalisées au moyen d'un analyseur de NO par chimiluminescence. La concentration de NO a été mesurée tous les 150 µm avec une incertitude de ± 2 ppm (pour un échantillon de 50 ppm). Les profils de température ont été mesurés par thermocouple Pt-Pt(10%Rh). L'incertitude sur les mesures est d'environ ± 40 K vers 2200 K.

3.2.2.3. Etudes réalisées sur des flammes de diffusion

Le Tableau II.4. présente les études de structure de flammes de diffusion CH_4/air stabilisées sur brûleurs à contre-courants à des pressions supérieures ou égales à la pression atmosphérique.

Auteurs	Flammes étudiées	Pression (MPa)	Espèces analysées, Température	Techniques d'analyse
Hahn et Wendt (1981)	fuel : CH_4/N_2 oxydant : O_2/N_2 (+ NH_3)	0,1	CH_4, CO, CO_2, H_2, H_2O, O_2	CPG
			NO	Analyseur de NO par chimiluminescence
			T	Thermocouple
Atreya et al. (1996)	fuel : $CH_4/(N_2$ ou $H_2)$ oxydant : $O_2/(N_2$ ou $H_2)$	0,1	CO, CO_2, H_2O, H_2, CH_4, He, O_2, N_2, *hydrocarbures* de C_1 à C_6, HAP jusqu'à C_{18}	CPG
			NO	Analyseur de NO par chimiluminescence
			OH	FIL *calibration : modélisation*
			T	thermocouple
Ravikrishna et Laurendeau (2000b)	fuel : CH_4/N_2 (25/75) oxydant : O_2/N_2 (21/79)	0,1	NO	FIL *calibration : dopage en NO*
			T	Thin filament pyrometry (TFP)
Ravikrishna et al. (2000)	fuel : CH_4/N_2 (25/75) oxydant : O_2/N_2 (21/79)	0,2-0,5	NO	FIL *calibration : dopage en NO*

Auteurs	Flammes étudiées	Pression (MPa)	Espèces analysées, Température	Techniques d'analyse
Böhm et al. (2001)	fuel : CH_4/N_2 (55/45) oxydant : air	0,1	T	Rayleigh
			OH	FIL *Mesures non calibrées*
			HAP	FIL *Mesures non calibrées*
Naik et Laurendeau (2004a)	fuel : CH_4/N_2 (25/75) oxydant : O_2/N_2 (21/79)	0,1-1,5	NO	FIL *Calibration :* *Patm : dopage en NO* *P > 0,1 MPa : "spectral overlap"*
Naik et Laurendeau (2004b)	fuel : CH_4/N_2 (25/75) oxydant : O_2/N_2 (21/79)	0,1-1,2	CH	FIL *Patm : mesures par CRDS* *P > 0,1 MPa : "spectral overlap"*
Siow et Laurendeau (2004)	fuel : CH_4/N_2 (30/70) oxydant : air	0,1	OH	FIL *calibration : modélisation*
Ravikrishna et al. (2004)	fuel : CH_4/N_2 (25/75) oxydant : O_2/N_2 (21/79)	0,6-1,5	NO	FIL *calibration : "spectral overlap"*
Gibaud et al. (2005)	fuel : CH_4 oxydant : O_2/N_2 (21/79)	0,1	CH	FIL *calibration : diffusion Rayleigh*

Tableau II.4. Tableau récapitulatif des études de structure de flammes de diffusion CH_4/air stabilisées sur brûleur à contre-courants

En 1981, Hahn et Wendt (1981) ont évalué la précision d'un mécanisme de combustion de méthane en présence d'ammoniac. Pour cela, ils ont étudié la structure de flammes de diffusion $CH_4/O_2/N_2$ à 0,1 MPa avec et sans ajout de NH_3. Les échantillons gazeux analysés ont été prélevés au sein de la flamme à l'aide d'une microsonde (diamètre de l'orifice : 600 µm) puis les espèces majoritaires CH_4, CO, CO_2, H_2, H_2O, O_2 ont été mesurés par CPG et NO a été mesuré à l'aide d'un analyseur de NO par chimiluminescence. Des profils de températures ont également été mesurés. Pour cela, un thermocouple Pt-Pt(10%Rh) a été placé sur la sonde. Les mesures ont été prises tous les 1 mm. Les incertitudes sur les mesures de concentration et de température ne sont pas précisées.

En 1996, Atreya et al. (1996) ont étudié la formation des suies et la structure de flammes de diffusion $CH_4/O_2/N_2/He$. Les échantillons gazeux ont été prélevés à l'aide d'une microsonde en quartz (diamètre de l'orifice : 100 µm). Les espèces CO, CO_2, H_2O, H_2, CH_4, He, O_2, N_2, les *hydrocarbures* de C_1 à C_6, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) jusqu'à C_{18} ont été mesurés par CPG (les détecteurs ne sont pas précisés). L'incertitude sur la mesure est de ± 5% excepté pour H_2O dont l'incertitude est de ± 10%. Une partie des gaz prélevés est dirigée vers un analyseur de NO par chimiluminescence. Le radical OH a également été mesuré par Fluorescence Induite par Laser. Les auteurs ont calibré les mesures de OH par FIL en concentration absolue en comparant le signal de fluorescence mesuré dans une flamme de méthane non « suitée » à la modélisation (code de calcul fourni par Lutz et Kee (communication personnelle), mécanisme cinétique : GRI-Mech 2.11 [Bowman et al. (1995)]). La température a été mesurée par thermocouple (Pt-Pt(10%Rh)). L'incertitude sur les mesures est d'environ ± 30 K.

Böhm et al. (2001) ont étudié la formation des HAP dans des flammes de diffusion de méthane. Dans le cadre de cette étude, des profils de température au sein des flammes ont été mesurés par diffusion Rayleigh et des profils relatifs de concentration de OH et de HAP ont été mesurés par FIL. Les profils expérimentaux de OH et de HAP publiés présentent des points tous les 120 µm. Les mesures expérimentales de température ont été prises tous les 300 µm environ. Les incertitudes sur les mesures expérimentales ne sont pas précisées.

Dans le cadre de leurs travaux sur la formation de NO, Naik et Laurendeau (2004a,b) ont mesuré des profils de concentration de CH et NO dans des flammes de diffusion de méthane. Les détails expérimentaux relatifs à ces études ont été présentés dans la partie 3.2.2.2.

Plusieurs études de l'équipe de Laurendeau [Ravikrishna et Laurendeau (2000b), Ravikrishna et al. (2000) et Ravikrishna et al. (2004)] portent sur l'analyse de la formation de NO dans les flammes de diffusion CH_4/air de 0,1 à 1,5 MPa. L'ensemble des mesures a été réalisé par FIL. En dessous de 0,6 MPa, les profils de concentration de NO ont été calibrés par la méthode du dopage en NO réalisée dans les flammes CH_4/air prémélangées (Φ = 0,7) étudiées lors des travaux de Thomsen et Laurendeau (1999). Au-delà, les profils ont été calibrés par la méthode « du recouvrement spectral ». Les mesures ont été prises tous les 250 µm excepté à 1,5 MPa où les mesures ont été prises tous les 200 µm. L'incertitude sur l'ensemble des mesures est d'environ ± 25%. A pression atmosphérique, les profils de

température ont été mesurés par pyrométrie optique sur filament fin (*Thin Filament Pyrometry*, TFP) tous les 500 µm.

Siow et Laurendeau (2004) ont mesuré les profils de OH dans une flamme de diffusion de référence CH_4/air puis dans des flammes CH_4/air avec ajouts de composés phosphorés. L'objectif de ce travail est d'analyser l'effet inhibiteur de différents composés phosphorés sur les flammes de diffusion CH_4/air. Le pourcentage de réduction de la concentration de OH mesurée sert d'indicateur pour évaluer le potentiel inhibiteur du composé phosphoré. Les mesures de OH ont été obtenues par FIL et calibrées au pic de concentration de OH à l'aide de la modélisation (package : CHEMKIN II [Kee et al. (1993b)], code de calcul : OPPDIF [Lutz et al. (1997)], mécanisme cinétique : GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)]). La résolution spatiale des mesures est de 100 µm.

En 2005, Gibaud et al. (2005) ont mesuré par FIL des profils de CH dans des flammes de diffusion CH_4/air. Les mesures ont été calibrées en concentration absolue par diffusion Rayleigh. L'incertitude résultante est de ± 30%.

3.2.2.4. Synthèse et analyse générale

Cette synthèse bibliographique montre que peu d'études ont été menées sur l'analyse de structure de flammes prémélangées de méthane/air sur brûleur à contre-courants à haute pression. Les travaux réalisés au sein de l'équipe de N.M. Laurendeau à l'Université de Purdue (Etats-Unis) représentent une grande partie des publications recensées ici. En effet, de nombreuses études ont été réalisées au sein de cette équipe sur les structures de flammes CH_4/air à pression atmosphérique et haute pression afin d'améliorer les connaissances sur la formation de NO. Dans un premier temps, ces études ont été réalisées pour des flammes prémélangées sur brûleur à flamme plate à pression atmosphérique et à haute pression [Thomsen et al. (1999)] puis des études ont été réalisées sur brûleurs à contre-courants. Cependant, comme cela a été expliqué dans la partie 2.1.2.1. de ce chapitre (p. 49), la qualité de l'écoulement à la sortie des brûleurs (non convergents), dégradée par les effets topographiques liés à la surface du brûleur, ne permet pas, dans leur cas, de stabiliser des flammes prémélangées CH_4/air au-delà de 0,5 MPa. Par la suite, ces études se sont orientées sur des flammes partiellement prémélangées et de diffusion. Ainsi, des profils de NO et de

CH ont pu être mesurés dans ce type de flamme à des pressions supérieures ou égales à 1,2 MPa [Naik et Laurendeau (2004a), Naik et Laurendeau (2004b) et Ravikrishna et al. (2004)].

Sun et al. (1996) ont également analysé la structure de flammes de prémélange à contre-courants de méthane à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Ces derniers ont mesuré des profils de température dans des flammes CH_4/air et propane /air diluées à l'azote jusqu'à 0,5 MPa. Notons que les auteurs n'ont pas évoqué de problème de stabilité de flammes dans le cadre de leurs travaux. Ceux-ci ont travaillé avec des brûleurs à contre-courants équipés de convergents (cf. partie 2.1.2.2., p. 50). Comme nous l'avons vu précédemment, le profil radial de vitesse des gaz à la sortie de ce type de brûleur est homogène, ce qui constitue un élément favorable pour la stabilisation des flammes à contre-courants. Notons que ce type de brûleur a également été employé au laboratoire EM2C pour stabiliser des flammes de prémélange (Renard et al. (1998), Fayoux et al. (2005)) et des flammes de diffusion (Thévenin et al. (1998), Böhm et al. (2001), Lemaire et al. (2005)) ainsi qu'au *Department of Aeronautics and Space Engineering* (Takita et al. (2006), Takahashi et al. (2009)). Certains de ces travaux ont été réalisés jusqu'à 0,5 MPa, cependant, les études présentées concernent principalement des travaux sur la physique des flammes (dynamique de flamme, limites d'extinction, par exemple).

Il est intéressant de remarquer que l'ensemble des études réalisées à haute pression (P > 0,1 MPa) a été entrepris au moyen de diagnostics optiques. En effet, comme nous l'avons vu dans les parties 2.2.1. et 2.3.1. de ce chapitre, à haute pression, les techniques d'analyse associées à des prélèvements intrusifs ne sont pas adaptées puisque les perturbations de l'écoulement induites par le dispositif de prélèvement/d'analyse deviennent trop importantes. Cependant, les techniques d'analyse intrusives peuvent être employées à pression atmosphérique sous réserve de ne pas trop perturber l'écoulement. Ainsi, il est possible d'employer une microsonde pour prélever des échantillons gazeux dans des flammes à contre-courants. Dans ce cas, la sonde est parallèle aux fronts de flamme [Ren et al. (2001), Qin et al. (2001), Mungekar et Atreya (2006), Mungekar et Atreya (2007), Hahn et Wendt (1981), Atreya et al. (1996)]. La très grande variété des espèces mesurées simultanément par CPG ou spectrométrie de masse, par exemple, souligne l'avantage d'employer des mesures intrusives lorsque cela est possible. A pression atmosphérique, des mesures de température ont été réalisées au moyen de thermocouples et par pyrométrie optique sur filament fin. Les

résolutions spatiales obtenues pour l'ensemble des méthodes intrusives présentées dans ces travaux peuvent être relativement bonnes puisqu'il est possible d'obtenir une résolution de 100 µm.

4. Synthèse et discussions sur le choix du brûleur et sur les techniques d'analyses adaptées à nos mesures

Dans ce chapitre, nous avons vu que les deux évolutions majeures dans la structure d'une flamme à haute pression sont l'affinement du front de flamme et, dans le cas du brûleur à flamme plate, le rapprochement de la flamme vers le brûleur. La prise en considération de ces phénomènes est capitale lors du choix du dispositif expérimental à employer pour réaliser des mesures de profils d'espèces.

L'emploi d'un brûleur à contre-courants s'impose comme une condition nécessaire pour stabiliser des flammes plates prémélangées à une distance suffisamment éloignée du brûleur pour permettre l'analyse de l'évolution des espèces chimiques le long de la flamme. Comme cela a été expliqué précédemment, les flammes obtenues sur ce type de brûleur sont quasiment adiabatiques, ce qui simplifie l'interprétation des résultats expérimentaux. Concernant la configuration du brûleur, nous avons opté pour un brûleur de type II, c'est-à-dire muni d'un convergent à symétrie axiale. Ce dispositif est reconnu comme celui fournissant la meilleure qualité d'écoulement laminaire. Il permet ainsi d'étendre la gamme de stabilité des flammes en particulier à haute pression. Ce choix s'appuie notamment sur les recommandations fournies par Thomsen (1999) à propos du choix d'un brûleur à haute pression.

Concernant la technique d'analyse à employer, nous avons vu que le prélèvement par sonde d'échantillons gazeux le long de la flamme permettait de réaliser des analyses ex-situ avec la mesure simultanée de plusieurs espèces stables (par CPG par exemple). Toutefois, la faible résolution spatiale et le caractère intrusif de ces techniques font qu'elles ne sont pas applicables dans le cas de flammes à haute pression. Cette étude bibliographique a montré que l'ensemble des mesures (profils d'espèces ou de température) réalisées à des pressions

supérieures à la pression atmosphérique a été mené à l'aide de diagnostics optiques, non intrusifs. Ces techniques sont très diverses et permettent de réaliser des mesures d'espèces majoritaires (par spectroscopie Raman par exemple), d'espèces minoritaires (par FIL, absorption ou CRDS) et de température (par absorption, FIL, spectroscopie Raman ou DRASC, par exemple). Bien entendu, les techniques de diagnostic laser ne constituent pas pour autant une panacée. D'autres phénomènes plus ou moins complexes doivent être pris en compte tels que la déflexion, l'élargissement de raie à haute pression, les interférences spectrales entre les espèces ou encore les phénomènes de quenching lors des mesures par LIF en régime linéaire.

Dans notre cas, les profils de concentration du radical OH dans des flammes CH_4/air et CH_4/CO_2/air à haute pression seront mesurés par Fluorescence Induite par Laser et calibrés en concentration absolue par absorption simple passage dans les gaz brûlés.

Chapitre III

Dispositif de stabilisation de flammes à haute pression

1. Enceinte haute pression 103

1.1. Caractéristiques générales de l'enceinte 103
1.2. Système de refroidissement de l'enceinte 105
1.3. Accès optiques 106
1.4. Passages étanches et éléments installés sur les brides inférieure et supérieure de l'enceinte 106

2. Description des éléments situés à l'intérieur de l'enceinte 108

2.1. Brûleurs à contre-courants 108
2.2. Système de déplacement des brûleurs 113

3. Circuits d'alimentation en gaz 115

4. Eléments de sécurité 117

5. Stabilisation de flammes laminaires prémélangées à contre-courants à haute pression 120

5.1. Procédure de stabilisation des flammes 120
5.2. Influence de la garde d'azote 122
5.2.1. Influence de la garde d'azote sur la stabilité des flammes 122
5.2.2. Influence de la garde d'azote sur la position des flammes 123

6. Conclusion 123

Ce chapitre présente le dispositif de stabilisation de flammes à contre-courants mis en place au cours de cette thèse ainsi que les améliorations apportées au dispositif à la suite des premières expériences.

Dans la première partie, l'enceinte haute pression ainsi que les éléments disposés sur les brides supérieure et inférieure sont présentés. La seconde partie est consacrée à la description des éléments situés à l'intérieur de l'enceinte et notamment les brûleurs à contre-courants. Le circuit d'alimentation en gaz des brûleurs est décrit dans la partie suivante. Suite à la mise en place de ce système, les premières expériences ont été réalisées et ont permis de mettre en évidence certains défauts pour lesquels des solutions techniques ont été apportées. Celles-ci sont présentées au cours de ce chapitre. La quatrième partie présente la procédure de montée en pression des flammes ainsi que l'influence de la garde d'azote sur les flammes.

1. Enceinte haute pression

L'enceinte haute pression, élaborée par la société Autoclave France, a été mise en place au laboratoire ICARE au cours de l'année 2007. Différentes coupes de l'enceinte sont présentées sur la Figure III.1.

1.1. Caractéristiques générales de l'enceinte

L'enceinte cylindrique, en acier inoxydable 316 L, est éprouvée pour supporter une pression maximale de 6 MPa et une température de paroi interne allant jusqu'à 200°C. Elle mesure environ 1 mètre de haut, son diamètre externe est de 30 cm et le diamètre interne de 25 cm. Le volume intérieur est de 41,5 litres. Les caractéristiques géométriques de cette enceinte ont été déterminées de façon à prendre en compte différents paramètres tels que :

- l'encombrement des brûleurs et de leur système de déplacement,
- le renouvellement régulier des gaz à l'intérieur de l'enceinte,
- son implantation dans la pièce,
- la facilité de mise en œuvre des diagnostics optiques.

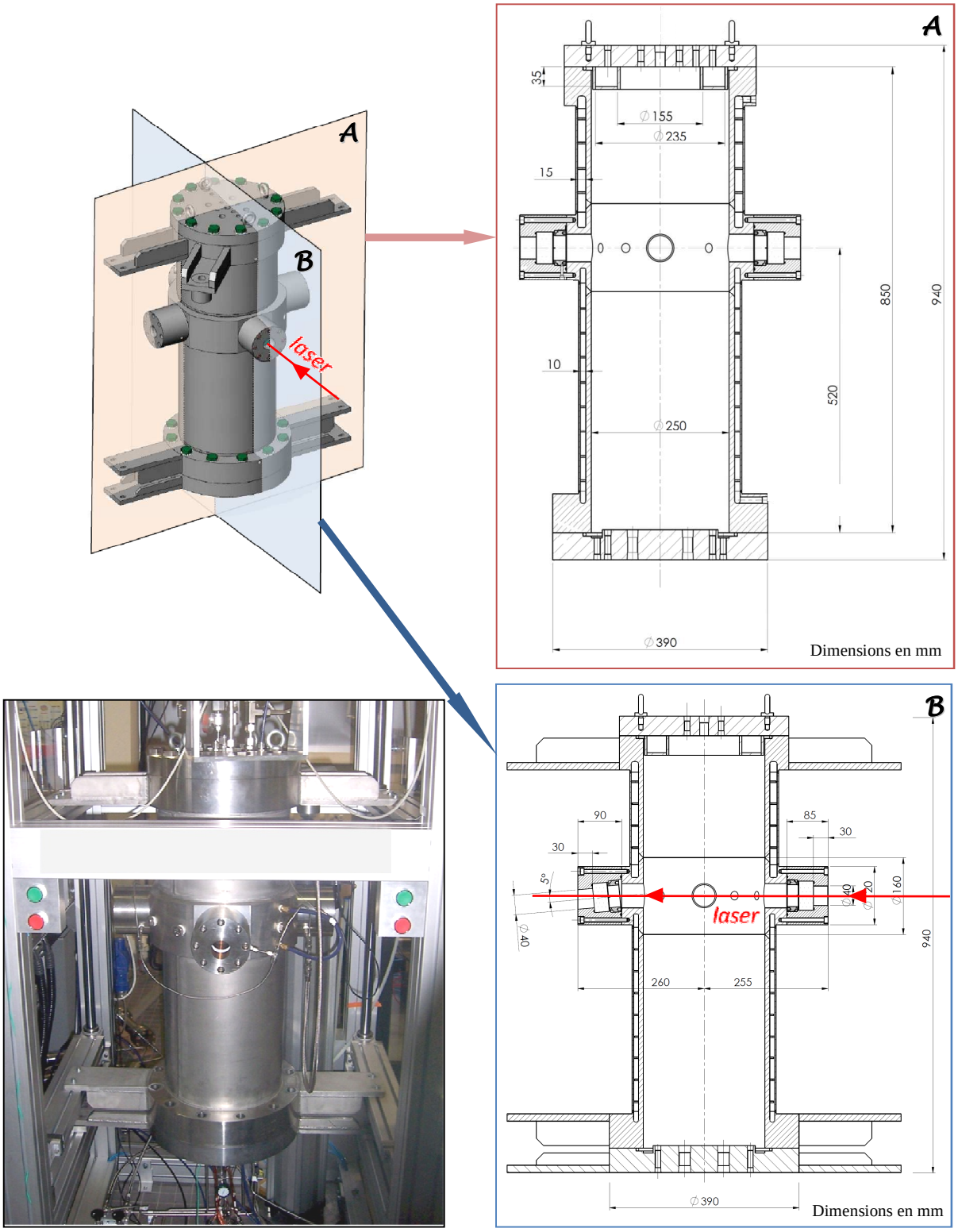
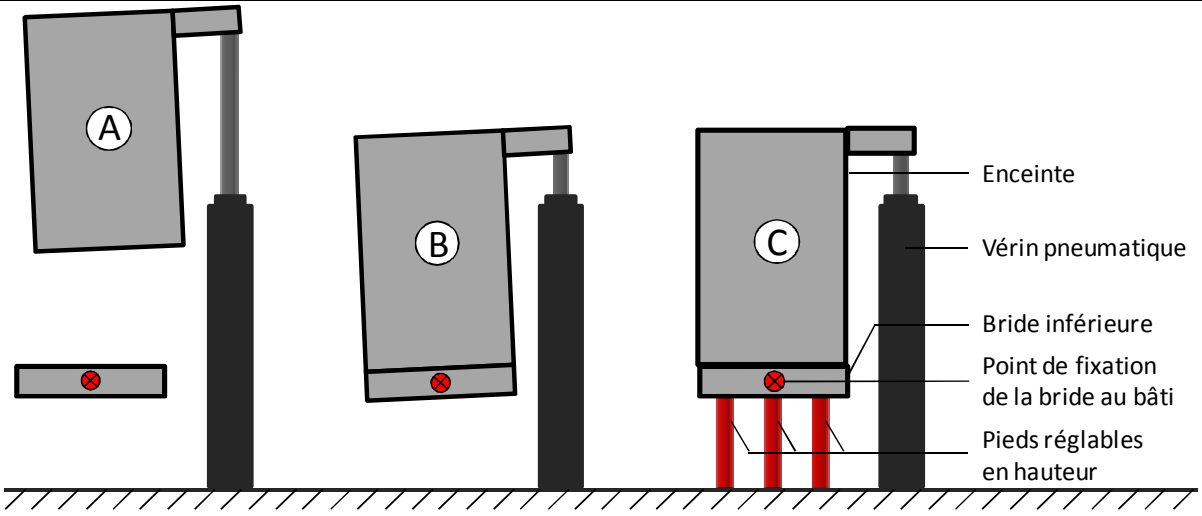


Figure III.1 Coupes et photographie de l'enceinte haute pression

L'enceinte est intégrée à l'intérieur d'un bâti composé de profilés en aluminium. L'ouverture et la fermeture de l'enceinte se font au moyen d'un vérin pneumatique. Le corps de l'enceinte et la bride supérieure sont solidaires et fixés sur l'arbre du vérin, la bride du bas restant fixe et solidaire du bâti. Suite à l'installation des brûleurs et à l'alignement du dispositif optique (qui se fait enceinte ouverte), il a été constaté un écart d'alignement selon l'ouverture ou la fermeture de l'enceinte (cf. Figure III.2.). Ce problème est lié au fait que la traction du vérin se fait sur le côté de l'enceinte, générant ainsi un porte à faux. En effet, la bride du bas n'étant fixée au bâti qu'en deux points diamétralement opposés, la fermeture de l'enceinte modifiait l'horizontalité de cette bride (cas B sur la Figure III.2.). Ce problème a été surmonté en ajoutant trois pieds ajustables en hauteur sous la bride du bas de façon à conserver l'horizontalité de la bride du bas (cas C sur la Figure III.2).



A : Corps de l'enceinte monté, bride du bas horizontale
B : Corps de l'enceinte baissé, bride du bas inclinée
C : Corps de l'enceinte baissé, bride du bas supportée par trois pieds réglables et horizontale

Figure III.2. Schématisation du problème d'inclinaison de l'enceinte

1.2. Système de refroidissement de l'enceinte

Afin de maintenir la température des parois internes de l'enceinte inférieure à 200°C, l'enveloppe latérale est constituée d'une double paroi à l'intérieur de laquelle circule de l'eau de refroidissement.

Au cours des premiers essais de montée en pression des flammes CH_4/air stœchiométriques, il a été observé que l'accumulation des gaz chauds entraînait une

augmentation de la température en haut de l'enceinte à plus de 100°C. Cependant, plusieurs éléments placés sur la bride du haut ne peuvent pas supporter des températures supérieures à 100°C. Pour palier ce problème, un circuit de refroidissement supplémentaire en forme de colimaçon en cuivre a été ajouté au-dessus du brûleur du haut. Il permet de compléter le refroidissement des gaz assuré par la bride du haut, elle-même refroidie par une circulation d'eau, et les parois refroidies de l'enceinte. Pour protéger le cuivre de l'oxydation, le circuit a été recouvert d'une couche de peinture haute température.

1.3. Accès optiques

Le dispositif est muni de quatre accès optiques de 40 mm de diamètre utile afin de permettre l'observation de la flamme et les mesures par diagnostic laser. Les hublots sont en quartz, leur épaisseur est de 30 mm et leur diamètre total est de 60 mm. Ils ont été dimensionnés pour supporter des pressions allant jusqu'à 6 MPa. Le détail du calcul est présenté en annexe V. L'ensemble des hublots est traité avec un revêtement antireflet sur la plage UV. De plus, le hublot situé en face de l'entrée du faisceau laser est incliné de 5° afin d'éviter le retour du faisceau sur lui-même (cf. Figure III.1., coupe B). Une circulation d'azote sur les faces internes des hublots a été mise en place afin d'éviter l'apparition de condensation de vapeur d'eau. Un système de chauffage des lignes d'azote (à environ 80°C) a été ajouté afin d'améliorer l'efficacité de ce système.

1.4. Passages étanches et éléments installés sur les brides inférieure et supérieure de l'enceinte

La bride du bas de l'enceinte est munie de passages étanches permettant l'arrivée des gaz, de l'eau de refroidissement des brûleurs et des connections électriques pour le moteur de translation des brûleurs, les thermocouples et le dispositif d'allumage des flammes. L'eau produite par la combustion, et condensée sur les parois refroidies, est évacuée au moyen d'une gouttière située sur la bride du bas de l'enceinte vers une ampoule de collection.

L'évacuation des gaz brûlés se fait au travers de la bride du haut. Le système d'évacuation est composé d'un capteur de pression (Wika, modèle transmitter S-10) couplé à une vanne de régulation de pression (Kämmer, modèle 030037-IP), pilotée par un automate Eurotherm (modèle 2408). Une seconde vanne à pointeau est montée en parallèle de la vanne de régulation. Son rôle intervient lors de la phase de stabilisation des flammes sous haute pression, décrite au paragraphe 5.1 (p. 120). Le système d'évacuation des gaz est complété par une soupape de sécurité (Swagelok, modèle R4-C, taré à 5,5 MPa) et un disque de rupture (OSECO, modèle FSTD, conçu pour éclater autour de 6 MPa) afin de garantir la sécurité en cas d'augmentation incontrôlée de la pression à l'intérieur de l'enceinte. Pour limiter les sifflements liés au passage rapide des gaz d'échappement dans les lignes de sortie, un pot silencieux (Bidalot S3R) a été fixé en amont du système d'évacuation des gaz à l'extérieur du bâtiment.

La vanne de régulation, le capteur de pression, la soupape de sécurité et le disque de rupture sont conçus pour fonctionner à des températures inférieures à 100°C. Le refroidissement de la bride du haut et le serpentin en colimaçon permettent de ne pas dépasser cette température qui est contrôlée par un thermocouple (type K) placé à la sortie de l'enceinte.

2. Description des éléments situés à l'intérieur de l'enceinte

La Figure III.3. représente une coupe de l'enceinte haute pression. Les différents éléments montés à l'intérieur de l'enceinte sont décrits dans cette partie.

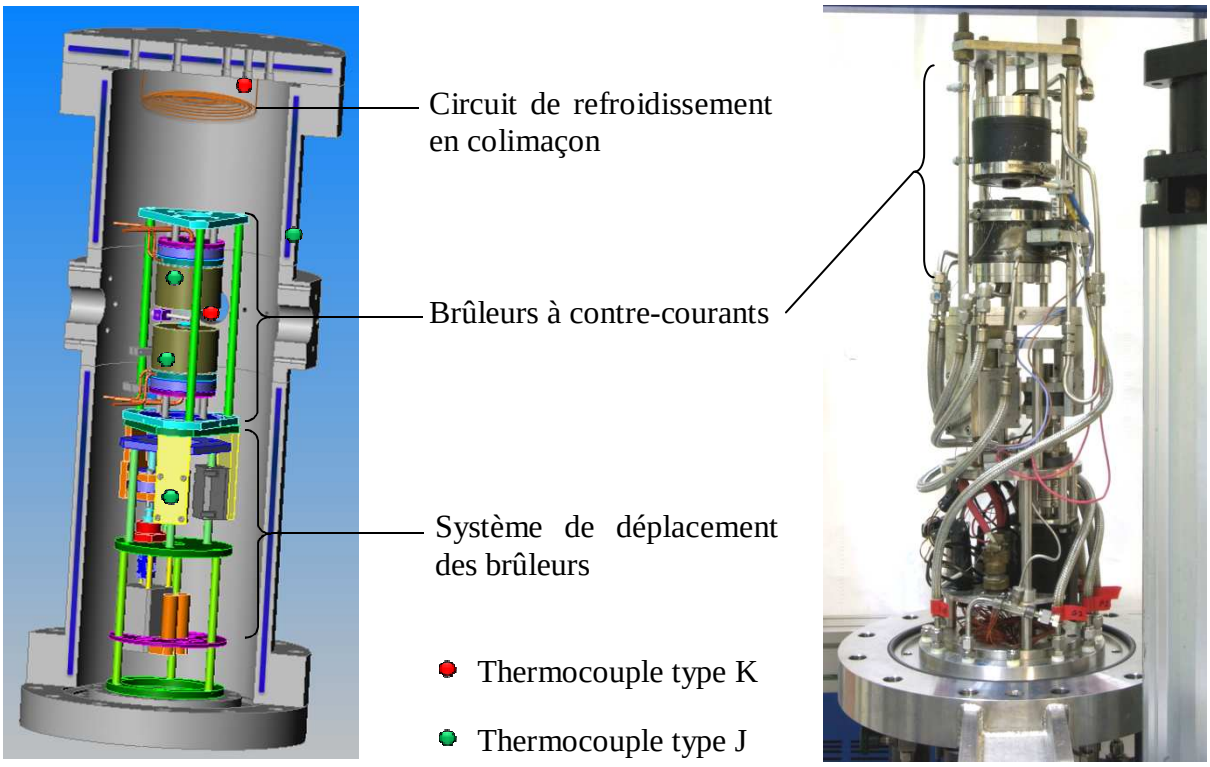


Figure III.3. Schéma et photographie des éléments situés à l'intérieur de l'enceinte haute pression

2.1. Brûleurs à contre-courants

Les flammes laminaires de prémélange sont stabilisées à haute pression à l'aide de deux brûleurs convergents identiques en configuration à jets opposés. Le schéma des brûleurs est présenté sur la Figure III.4. Le diamètre de sortie des brûleurs est de 7 mm. Ce faible diamètre permet, d'une part de limiter la consommation de gaz (notamment à haute pression), et d'autre part, de limiter les phénomènes d'absorption du faisceau laser en amont du volume de mesure et les problèmes de trapping (i.e. absorption du signal de fluorescence) lors des mesures par Fluorescence Induite par Laser. Les bords du convergent à la sortie du brûleur présentent une épaisseur de 1 mm. Une garde d'azote (*coflow* en anglais) circule autour du

prémélange et permet ainsi de décoller les flammes des bords des brûleurs et de les préserver de l'influence des gaz qui recirculent dans l'enceinte. Le diamètre externe de l'anneau de garde autour du prémélange est de 13 mm. Le rapport des surfaces de sortie entre le prémélange et la garde est de 1,8.

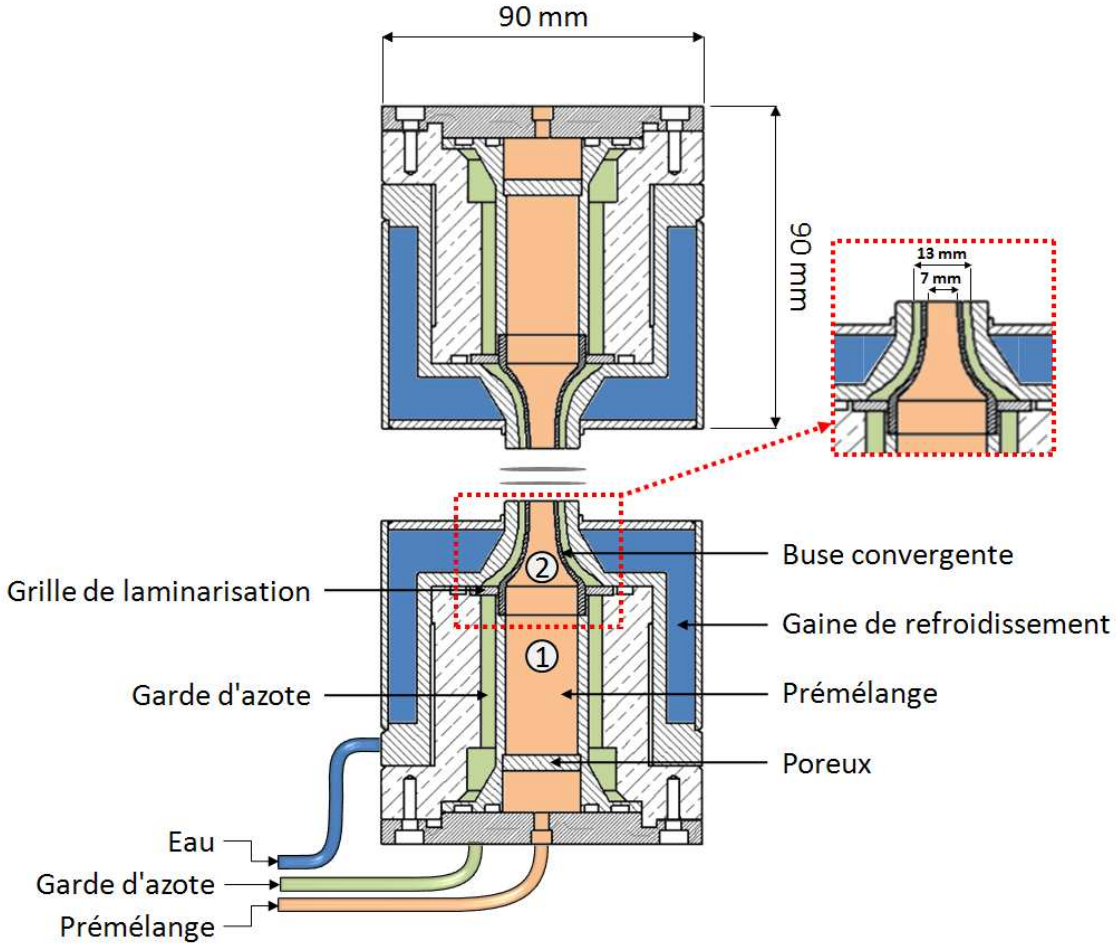


Figure III.4. Coupe des brûleurs à contre-courants

A l'entrée de chaque brûleur, le prémélange passe au travers d'un poreux afin d'homogénéiser la vitesse des gaz sur toute la surface. Le prémélange traverse ensuite un cylindre (1) puis une buse convergente (2) dont le profil est inspiré de la relation empirique proposée dans la thèse de J.C. Rolon (1988). La formule employée est :

$$R(z) = R_S \left[1 - \left[1 - \left(\frac{R_S}{R_e} \right) \right]^2 \frac{\left(1 - \frac{z^2}{d^2} \right)^2}{\left(1 + \frac{z^2}{3.d^2} \right)^3} \right]^{-1/2} \qquad \text{(III.18)}$$

Les grandeurs employées dans la relation sont définies sur la Figure III.5.

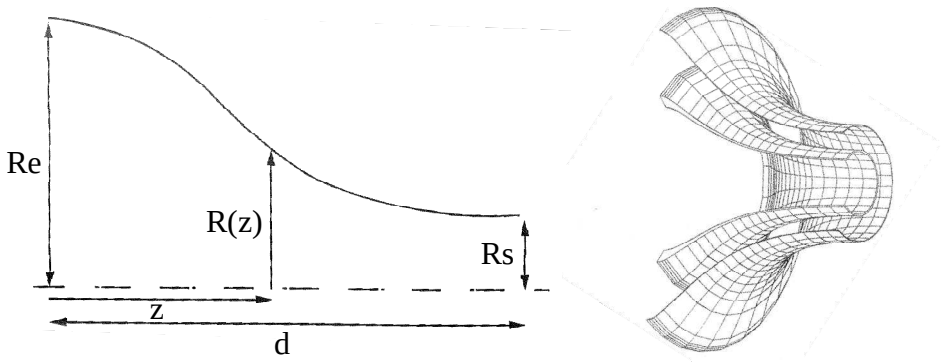


Figure III.5. Représentation des profils de convergent à l'intérieur des brûleurs [Rolon (1988)]

Cette géométrie est définie de sorte que le profil radial de vitesse des gaz à la sortie du brûleur soit quasiment uniforme. La buse de la garde d'azote a été conçue avec le même profil convergent. Au cours de la thèse de N. Bouvet (2009), les profils radiaux de vitesse axiale en sortie de ces mêmes brûleurs ont été mesurés par vélocimétrie par imagerie de particules (PIV), à pression atmosphérique, dans un écoulement d'azote à température ambiante. Les résultats, présentés sur la Figure III.6., confirment la présence d'une plage d'environ 4 mm où la vitesse de gaz à la sortie du brûleur est uniforme. La gamme des débits analysée par N. Bouvet (2009) correspond aux débits employés à pression atmosphérique dans le cadre de notre étude (i.e. entre 1,5 et 3 L/min selon la richesse).

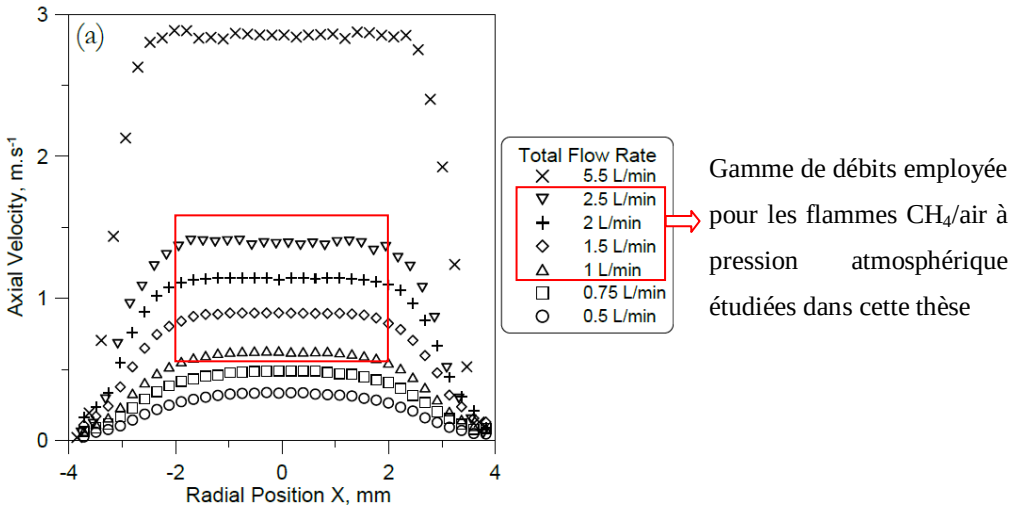


Figure III.6. Profils radiaux de vitesse de N_2 à 1 mm au dessus de la sortie du brûleur du bas obtenus pour différents débits [Bouvet (2009)]

Au début de la thèse, les brûleurs étaient refroidis par de l'eau de ville passant séparément dans chacun des brûleurs. Cependant, au cours de la montée en pression des flammes, l'apparition de condensation sur le brûleur du haut a été observée. Les gouttes d'eau formées convergeaient vers la sortie du brûleur ce qui entraînait des problèmes de stabilité des flammes car une partie de la sortie des gaz était obstruée par la présence de gouttes d'eau. Cette difficulté a été surmontée en s'inspirant de la thèse de Thomsen (1999) qui a connu le même type de problème. Il l'a résolu en augmentant la température du système de circulation d'eau dans la paroi des brûleurs. L'installation a donc été munie d'un bain thermostaté (Fisher Scientific, modèle Cryo-Polystat® 18241) afin de contrôler la température de refroidissement des brûleurs (30°C à 50°C selon les flammes). L'eau de refroidissement passe d'abord par le brûleur du haut (partiellement chauffé par les gaz brûlés) puis par le brûleur du bas afin d'homogénéiser au mieux la température des gaz frais entre les deux brûleurs.

Bien que les brûleurs soient refroidis par une circulation interne, le brûleur du haut subit un réchauffement par convection lié à l'écoulement des gaz brûlés le long de ses parois. Les échanges thermiques susceptibles de se produire au cours d'une expérience sont schématisés sur la Figure III.7.

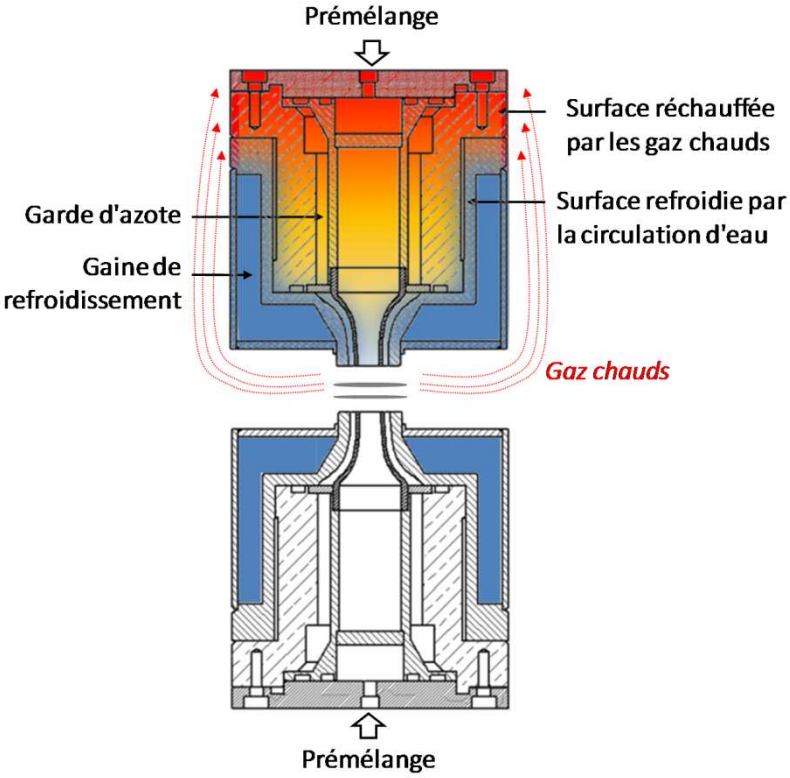


Figure III.7. Schéma des échanges thermiques pouvant survenir au cours d'une expérience

La partie supérieure du brûleur du haut, non refroidie, est chauffée et, par conduction, réchauffe l'ensemble du brûleur et le prémélange. Pour quantifier l'échauffement du prémélange, l'idéal serait de placer des thermocouples à l'intérieur du brûleur. Cependant, dans notre cas, l'ajout de thermocouples nécessiterait une modification importante de la configuration du brûleur. A défaut, la température à l'intérieur des brûleurs a été mesurée en plaçant des témoins de température autocollants (modèles 285-914, 285-920 et 285-936) à l'intérieur des convergents. Cette étude est présentée dans le chapitre V (partie 1.4.). Notons, par ailleurs, que ce problème d'échauffement pourrait être limité avec une meilleure isolation du brûleur du haut. Pour cela, il est possible, par exemple, d'isoler le brûleur du haut avec des matériaux réfractaires ou bien d'ajouter un déflecteur pour éloigner les gaz brûlés du brûleur (cf. travaux à pression atmosphérique de E. Betbeder (2008) et N. Bouvet (2009)). Cependant, dans notre cas, il se pose un problème d'encombrement puisque les brûleurs sont confinés à l'intérieur d'une enceinte haute pression.

Le brûleur du haut est solidaire d'une plaque en inox maintenue sur trois colonnes (Figure III.8.). La position en hauteur de cette plaque, et donc l'écart entre les brûleurs, peut-être ajustée au moyen d'écrous de serrage, avec une précision de ± 200 µm. Cet écart est ensuite mesuré plus précisément à l'aide du laser avec une précision de ± 100 µm. La méthode consiste à déplacer les brûleurs en hauteur par rapport au faisceau laser. La position des brûleurs est définie lorsque la moitié du faisceau laser est occultée par la surface du brûleur. L'écart entre les brûleurs a été défini de façon à garantir une bonne stabilité des flammes tout en s'assurant que les deux fronts de flamme soient suffisamment séparés l'un de l'autre et éloignés des brûleurs. Pour remplir ces conditions, l'écart entre les brûleurs est fixé à 10 mm. Ainsi, le rapport de la distance entre les brûleurs (L) sur le diamètre des brûleurs (D) est de 1,4, ce qui correspond aux rapports L/D généralement observés dans la littérature [Law et al. (1986), Law et al. (1994), Sung et al. (1996), Thomsen (1999) et Bouvet (2009), par exemple].

Afin de faire coïncider les axes des deux brûleurs, le brûleur du bas est solidaire d'une plaque pouvant être déplacée latéralement au moyen de vis pointeaux sur une course de ± 2 mm.

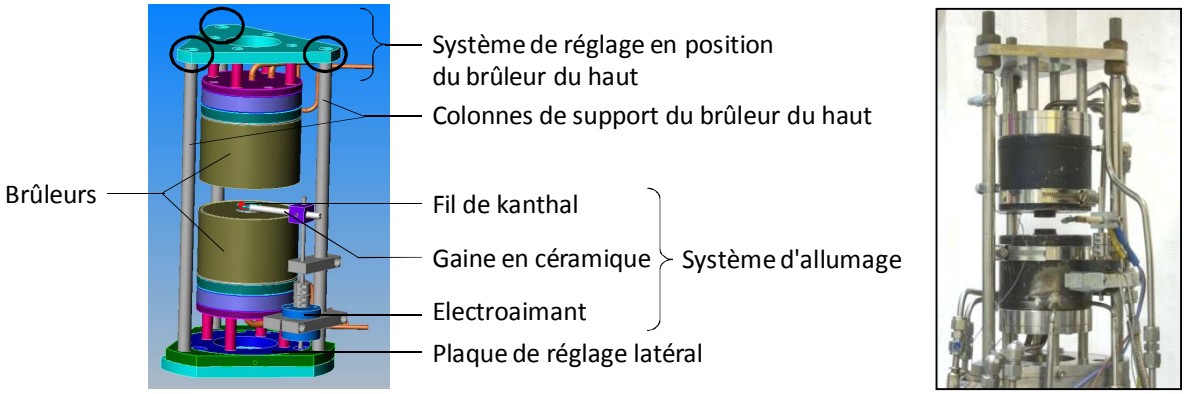


Figure III.8. Support des brûleurs à contre-courants et système d'allumage

L'allumage des flammes se fait au moyen d'un filament de kanthal disposé entre les brûleurs et porté rapidement à haute température par le passage d'un courant électrique. Ce filament est monté sur un bras, en alumine, rétractable au moyen d'un électroaimant. Une fois les flammes allumées, le système est alors déplacé sur le côté des brûleurs.

2.2. Système de déplacement des brûleurs

Le système de déplacement vertical de l'ensemble des deux brûleurs s'effectue au moyen d'une vis à rouleaux satellites (INA, modèle RGTFS12) entraînée par un moteur pas à pas SEM (modèle HDM58C6-73S). Deux arbres de guidage équipés de douilles à billes permettent de compenser le porte-à-faux. Un boîtier de commande, extérieur à l'enceinte, intégrant un driver et un contrôleur (ELMO Basoon Servo drive), permet de piloter manuellement le moteur. Le schéma du système est présenté sur la Figure III.9.

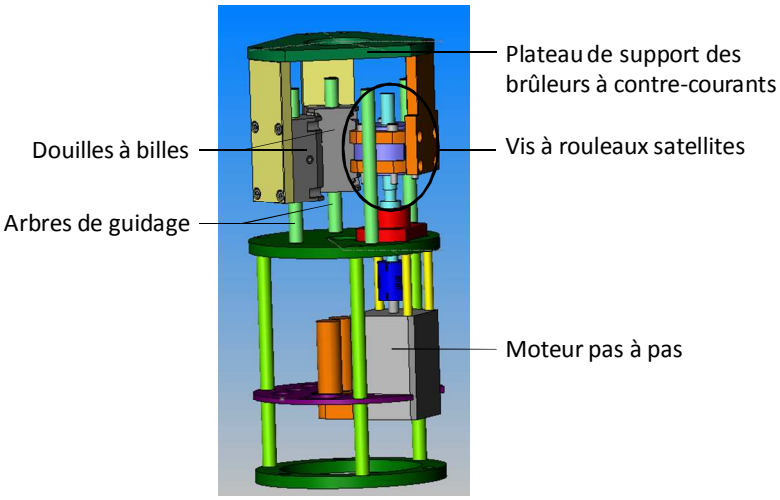


Figure III.9. Schéma du système de déplacement des brûleurs

La technologie de vis à rouleaux satellites a été sélectionnée en raison de sa plus large gamme de fonctionnement en température (allant jusqu'à 130°C) et sa précision de positionnement. Des tests sur banc en marbre ont permis de mesurer une résolution du déplacement du système d'environ 0,3 µm/pas. La précision de repositionnement est quant à elle de ± 3 µm.

La présence de vapeur d'eau dans l'enceinte, notamment à haute pression, entraîne la corrosion des parties métalliques oxydables. Les composants placés à l'intérieur de l'enceinte ont été réalisés, autant que possible, avec des métaux inoxydables. Néanmoins, quelques éléments, dont notamment des composants du système de déplacement, comportent des parties en acier et les premières traces de rouille ont commencé à apparaître rapidement. Pour palier ce phénomène, l'ensemble du dispositif de déplacement est protégé par une enveloppe semi-étanche composée de feuilles d'aluminium. Ce système présente l'avantage d'être peu coûteux et de pouvoir se mettre en place et se retirer très simplement en cas d'intervention sur le système de déplacement des brûleurs. Au cours des expériences, une circulation d'azote est débitée à l'intérieur de l'enveloppe, isolant cette dernière des recirculations des gaz brûlés et donc de la vapeur d'eau.

3. Circuits d'alimentation en gaz

Les circuits d'alimentation en gaz des deux brûleurs sont strictement identiques. La Figure III.10. présente le circuit des gaz pour un brûleur.

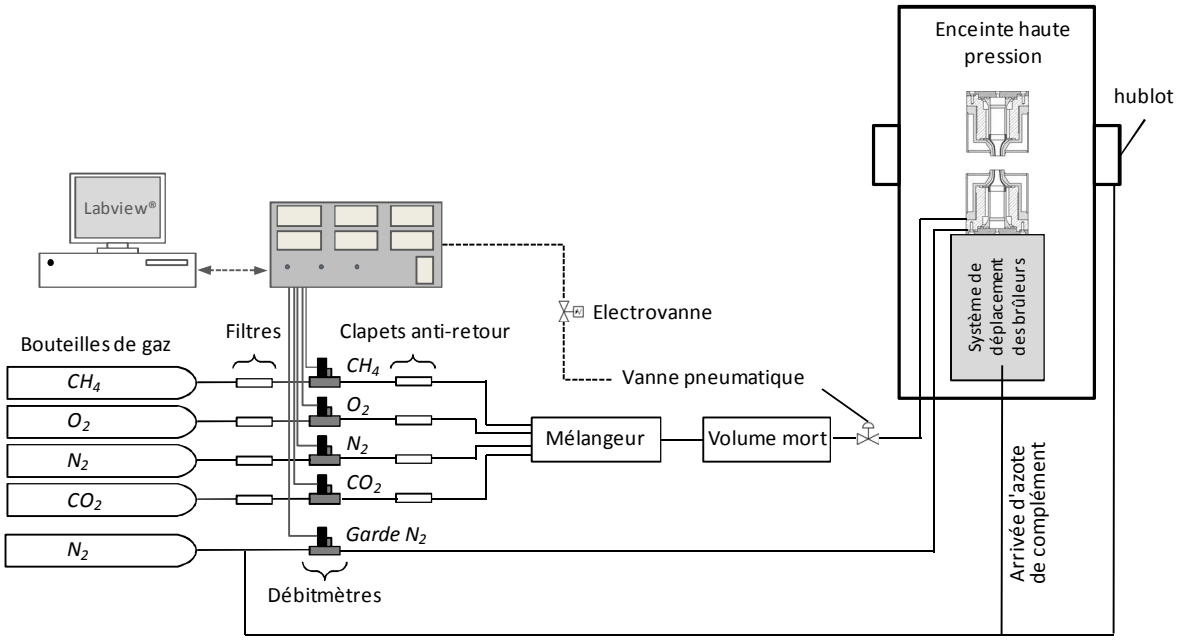


Figure III.10. Schéma du système d'alimentation en gaz pour un brûleur

Les gaz sont fournis par la société Air liquide. Les détails de la qualité des gaz et des débitmètres utilisés sont présentés dans le Tableau III.1.

Gaz	Qualité	Impuretés maximum (ppm-mol)							Pureté globale (%)	Débitmètre	Gamme de débits (NL/min)
		H_2O	O_2	CO_2	CO	H_2	N_2	C_nH_m			
CH_4	N35	5	10	10	X	20	200	250	99,95	5850S	0 - 1,1
O_2	ALPHAGAZ 1	3	X	X	X	X	X	0,5	99,995	5850S	0 - 2,2
N_2	I	40	X	X	X	X	X	X	99,5	5850S	0 - 5,5
CO_2	N45	7	10	X	2	1	25	5	99,995	5850S	0 - 0,4
N_2 (garde)	I	40	X	X	X	X	X	X	99,5	5850TR	0 - 15

Tableau III.1. Pureté des gaz utilisés et débitmètres correspondants

A la sortie des bouteilles de gaz, des filtres Swagelok (diamètre de pores 2 µm) ont été placés afin de protéger les débitmètres d'éventuelles impuretés contenues dans les bouteilles.

Les débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques Brooks (5850S et 5850TR) pouvant fonctionner jusqu'à 1 MPa et pilotés en analogique à l'aide d'un programme Labview développé au sein du laboratoire. Ce programme permet à la fois de contrôler les débitmètres via l'émission d'une tension de consigne ; de vérifier que les consignes sont correctement appliquées, en interprétant les mesures renvoyées par les débitmètres ; et d'enregistrer l'ensemble de ces données au cours d'une expérience. La communication entre l'ordinateur et les débitmètres est établie via les cartes National Instrument PCI-6703 pour l'émission de signaux analogiques vers les débitmètres et National Instrument PCI-6224 pour la mesure des signaux analogiques émis par les débitmètres.

Bien que les débitmètres aient été préalablement calibrés en usine, des calibrations supplémentaires ont été régulièrement menées pour chaque gaz afin de s'assurer que le débit fourni par le débitmètre corresponde fidèlement à la consigne indiquée. La méthode employée et les résultats obtenus sont présentés dans l'annexe IV.

Des clapets anti-retour sont disposés sur les lignes de gaz en aval des débitmètres. Les gaz sont prémélangés dans un mélangeur constitué d'un cylindre en inox rempli de billes en verre, puis passent dans une chambre de temporisation (volume mort) afin d'atténuer les variations de débit, et, par conséquent, de limiter les perturbations à la sortie des brûleurs. Ces deux éléments présentent un volume interne de 330 mL et peuvent supporter des pressions allant jusqu'à 30 MPa.

Lors des premières expériences, c'est-à-dire lors de l'analyse d'émission des flammes et les mesures des profils de OH par Fluorescence Induite par Laser avec détection monochromatique de la fluorescence (chapitre V, partie 2.1.), le débit total de la garde d'azote sur les deux brûleurs n'était assuré que par un seul débitmètre et le partage entre les deux brûleurs était ajusté à l'aide d'une vanne pointeau. Ce système présentait l'avantage de permettre d'équilibrer rapidement les débits de garde entre les brûleurs et de limiter ainsi les instabilités des flammes. Cependant, dans cette configuration les débits des gardes d'azote n'étaient pas quantifiables et donc difficilement reproductibles. Depuis, le système a été amélioré et chaque circuit de garde dispose de son propre débitmètre massique. L'analyse de l'influence de la garde d'azote sur la position des flammes est présentée dans le chapitre V (partie 1.3.).

4. Eléments de sécurité

Les éléments de sécurité du dispositif expérimental sont présentés sur la Figure III.11.

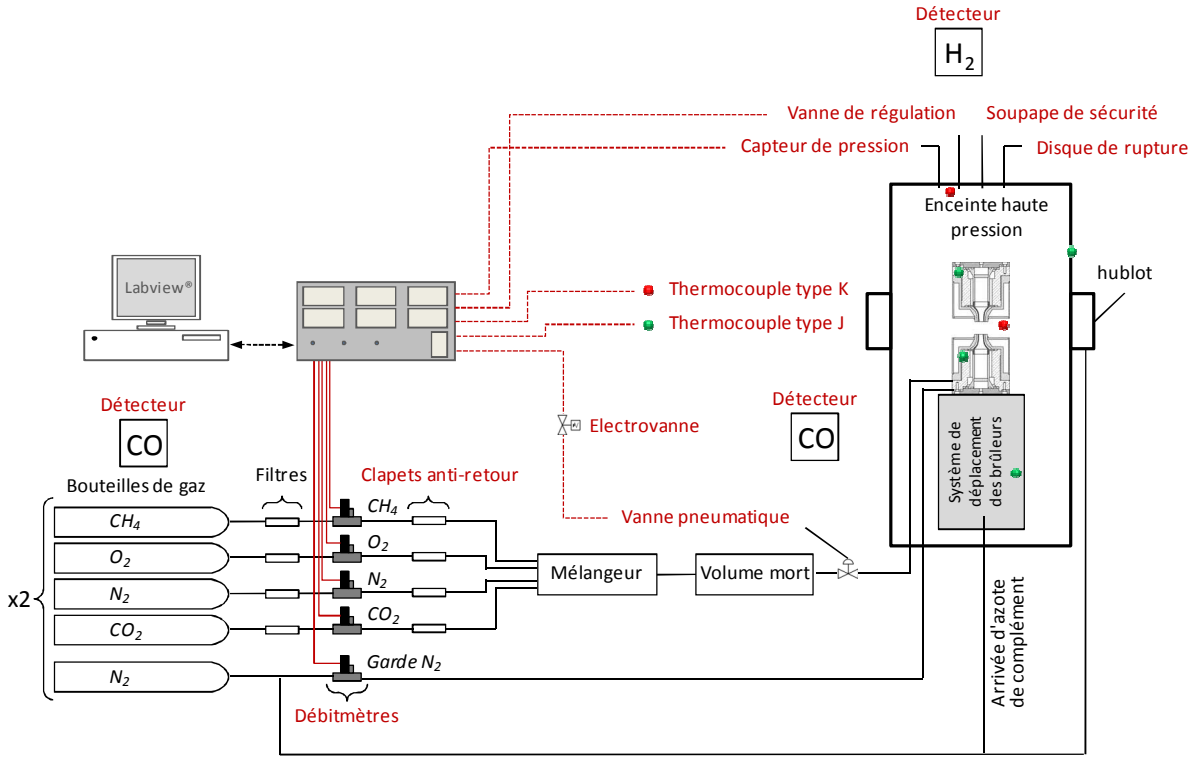


Figure III.11. Schéma du dispositif expérimental et des éléments de sécurité (en rouge)

On peut classer ces éléments en deux catégories, à savoir les systèmes de sécurité de type passif et les systèmes de type actif, ces derniers étant pour la plupart gérés par un automate.

Parmi les éléments passifs, on recense une série de clapets anti-retours, placés sur les lignes des gaz de prémélange, une soupape de sécurité (Swagelok, modèle R4-C), tarée pour s'ouvrir lorsque la pression à l'intérieur de l'enceinte dépasse 5,5 MPa, un disque de rupture (OSECO, modèle FSTD) dont la membrane doit éclater au-delà de 6 MPa, deux détecteurs de monoxyde de carbone (Oldham, modèle OLC 50), placés au niveau des bouteilles de gaz et à proximité de l'enceinte, et un détecteur d'hydrogène (Oldham, modèle CEX 300), placé au niveau du plafond au-dessus de l'enceinte.

Parmi les systèmes actifs, on compte les systèmes de contrôle de débit (débitmètres massiques), de pression (capteur de pression couplé à la vanne de régulation de pression), de

température (thermocouples) et une électrovanne couplée à deux vannes pneumatiques placées sur les lignes d'alimentation en gaz des brûleurs à contre-courants. Il est possible de placer un photodétecteur supplémentaire sur l'automate. Celui-ci peut être employé en complément du thermocouple placé à proximité de la flamme pour vérifier si la flamme est allumée et ainsi prévenir les problèmes d'extinction ou de retour de flamme. Dans ce cas, le photodétecteur détectera l'émission de CH* vers 430 nm.

Les thermocouples sont gainés en inox et sont employés pour contrôler la température :

- au niveau des deux brûleurs, afin de vérifier que ceux-ci sont correctement refroidis ;
- au niveau du moteur de déplacement des brûleurs, puisque celui-ci est conçu pour travailler à des températures inférieures à 100°C ;
- à proximité de la zone de combustion, pour vérifier la présence de la flamme ;
- au sommet de l'enceinte, afin de s'assurer que la température est compatible avec le bon fonctionnement du matériel et pour vérifier la température des gaz à l'échappement ;
- au niveau de la paroi de l'enceinte afin de vérifier que le refroidissement de l'enceinte est efficace.

Le thermocouple au niveau du brûleur du bas est maintenu en contact autour du brûleur à l'aide d'un collier de serrage. En revanche, le thermocouple au niveau du brûleur du haut ne peut pas être disposé de cette façon puisqu'il serait alors fortement chauffé par la circulation des gaz chauds autour du brûleur. Ainsi, pour estimer la température, le thermocouple est placé au niveau de la ligne de sortie du circuit de refroidissement et est protégé par une gaine isolante. La conduction de chaleur entre le point de mesure du thermocouple et la ligne de refroidissement est assurée par de la pâte thermique. Les thermocouples au niveau du moteur de déplacement, à proximité de la flamme et en haut de l'enceinte sont placés dans la zone d'intérêt. Enfin, le thermocouple au niveau des parois de l'enceinte est placé dans un « doigt de gant ».

L'ensemble de ces éléments doit garantir la sécurité des opérateurs et du matériel en cas de problème. Les principaux risques inhérents au dispositif de stabilisation de flammes à haute pression sont une déflagration à l'intérieur de l'enceinte, des problèmes d'extinction ou de retour de flamme et des problèmes de fuites de gaz.

En cas de déflagration, l'augmentation de pression peut atteindre un facteur 8. L'enceinte ayant été éprouvée pour supporter des pressions allant jusqu'à 6 MPa, si la pression venait à dépasser 5,5 MPa, une soupape de sécurité (Swagelok, modèle R4-C) s'ouvrirait à 5,5 MPa et un disque de rupture (OSECO, modèle FSTD) éclaterait à 6 MPa. Les clapets anti-retour placés en aval des débitmètres protégeront ces derniers des remontées de gaz dans les lignes. Enfin, les lignes de gaz, le mélangeur et le volume mort sont éprouvés pour supporter des pressions allant jusqu'à 30 MPa.

En cas d'extinction ou de retour de flamme, la température mesurée par le thermocouple près de la flamme diminue. En deçà d'une température seuil, ici fixée à 120°C, l'automate coupe l'alimentation des débitmètres et déclenche la fermeture des vannes pneumatiques sur les lignes de gaz.

En cas de problème de retour de flamme, le poreux, placé dans les brûleurs en amont du convergent, jouera le rôle d'arrête flamme puisque la taille de ses pores, de l'ordre de quelques dizaines de microns, est inférieure à la distance de coincement d'une flamme CH_4/air (comprise entre 100 et 200 µm d'après Boust (2006) et Karrer et al. (2008)). De plus, de part l'absence de flamme entre les brûleurs, le thermocouple mesure une température inférieure à la température seuil et, comme dans le cas d'une extinction de flamme, l'automate active les sécurités.

Des tests de fuite sont réalisés à la suite de chaque manipulation sur les lignes de gaz. Ces tests consistent à monter en pression les lignes de gaz et l'enceinte avec de l'azote ou de l'hélium et à vérifier l'absence de fuite avec de l'eau savonneuse ou un détecteur de fuite. Par ailleurs, une flamme de méthane riche produit du monoxyde de carbone et de l'hydrogène qui présentent un danger immédiat pour l'opérateur présent dans la salle. Ainsi, si malgré les précautions prises, une fuite survenait au cours d'une expérience, des détecteurs de monoxyde de carbone et d'hydrogène reliés à une alarme sont placés dans la salle afin de prévenir l'opérateur du danger.

Enfin, les débitmètres massiques sont normalement fermés. Ainsi, en cas de coupure de courant, les débits des gaz seront immédiatement arrêtés.

5. Stabilisation de flammes laminaires prémélangées à contre-courants à haute pression

5.1. Procédure de stabilisation des flammes

La flamme à l'intérieur de l'enceinte est allumée à l'aide du filament chaud de kanthal. Pour des raisons de sécurité, l'allumage est réalisé à pression atmosphérique.

La pression à l'intérieur de l'enceinte est contrôlée à l'aide du capteur de pression couplé à la vanne de régulation de pression. Lors de la montée en pression, la vanne de régulation se ferme totalement jusqu'à ce que la pression désirée soit atteinte. L'enceinte se remplit alors progressivement des gaz brûlés, de l'azote des gardes ainsi que de l'azote provenant d'une arrivée de complément située au bas de l'enceinte. Ainsi, la vitesse de montée en pression dépend des débits des gaz entrant dans l'enceinte. Cependant, dans certaines conditions, une augmentation trop rapide de la pression peut entraîner de sévères instabilités des flammes menant parfois à l'extinction. L'emploi d'une vanne manuelle de complément (Figure III.12.) permet de surmonter ce problème puisque son ouverture au cours de la montée en pression permet de laisser échapper une partie des gaz accumulés dans l'enceinte et ainsi d'adapter la vitesse de montée en pression afin de conserver la stabilité des flammes. Durant la montée en pression, les débits des gaz de prémélange et des gardes d'azote sont ajustés simultanément, tout en maintenant la richesse constante, afin de maintenir la flamme stable visuellement (critères de stabilité décrits dans le paragraphe suivant). Une fois que la pression désirée est atteinte, la vanne d'échappement s'ouvre de façon à réguler la pression avec une précision de ± 1 kPa. Enfin, pour centrer les flammes entre les brûleurs, il est parfois nécessaire de faire varier le rapport entre la vitesse des gaz en sortie du brûleur du haut et en sortie du brûleur du bas.

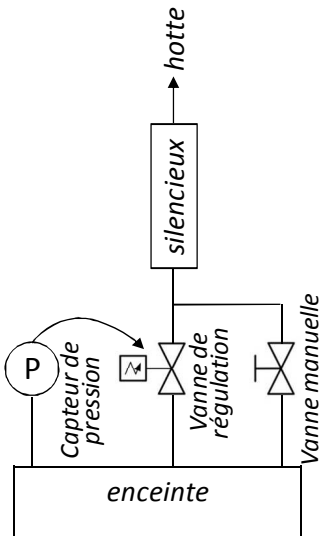


Figure III.12. Schéma du système d'évacuation des gaz complété par la vanne manuelle pour la régulation de la vitesse de montée en pression

Pour les premiers tests de stabilisation de flammes, nous nous sommes appuyés sur les travaux, alors en cours, de N. Bouvet (2009) qui a stabilisé des flammes de prémélange CH_4/air à contre-courants en imposant une vitesse des gaz en sortie des brûleurs de 3 à 4 fois supérieure à la vitesse de flamme laminaire. Les vitesses fondamentales de flammes pour chaque condition de richesse et de pression ont été calculées par modélisation à l'aide du code de calcul PREMIX [Kee et al. (1993a)], issu du package CHEMKIN II [Kee et al. (1993b)] et du mécanisme GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)] et les nombres de Reynolds ont été calculés afin de s'assurer que les écoulements soient bien laminaires en sortie de brûleur ($Re \lesssim 2300$).

Lors des tests de stabilisation des flammes, les plages de débits calculées ont servi de données de départ pour l'allumage des flammes, puis les débits ont été ajustés afin d'obtenir les flammes les plus stables possibles. En effet, dans le cadre de l'analyse de la structure de flamme à haute pression, l'évolution des espèces est très rapide dans le gradient du front de flamme et, de ce fait, il est indispensable d'obtenir des flammes bien stables. Ainsi, une lunette de visée dotée d'un fort grossissement (permettant de distinguer l'épaisseur d'un fil de 50 µm) est placée au niveau d'un hublot de visualisation pour permettre une observation minutieuse des fronts de flammes. Les flammes sont considérées comme stables lorsque leur variation en position verticale observée par la lunette de visée est inférieure à 100 µm. Cette limite a été fixée suite à l'observation de « tremblements » sur la flamme stœchiométrique à 0,1 et 0,3 MPa. La cause de ces tremblements peut être attribuée à la présence de légères

instabilités au niveau de l'écoulement. Ces flammes ont été considérées comme stables dans la mesure où les oscillations observées étaient inférieures à 100 µm. Notons que l'intensité des « tremblements » observés sur les flammes non stœchiométriques est bien plus faible.

Les conditions de l'ensemble des flammes stabilisées pour ce travail sont présentées dans la partie 1.1 du chapitre V.

5.2. Influence de la garde d'azote

5.2.1. Influence de la garde d'azote sur la stabilité des flammes

Les flammes stabilisées à contre-courants sont entourées par un flux périphérique d'azote (ou garde d'azote) afin de décoller les flammes des bords des brûleurs et de les isoler de l'environnement extérieur. De manière générale, le débit de la garde d'azote est ajusté de sorte que sa vitesse soit identique à la vitesse du prémélange à la sortie du brûleur. Néanmoins, des interactions se produisent entre la garde et le prémélange et par conséquent, dans certaines conditions, des instabilités peuvent apparaître. Au cours de sa thèse, N. Bouvet (2009) a étudié la nature de ces interactions par Vélocimétrie par Imagerie de Particules (PIV) avec des brûleurs à contre-courants similaires à ceux employés dans cette thèse (diamètre du convergent en sortie du prémélange : 15 mm ; épaisseur du convergent : 2 mm). Son étude montre que les interactions entre les écoulements de garde d'azote et de prémélange donnent lieu à des zones de recirculation dans le sillage des bords du convergent. Ces mêmes recirculations peuvent générer des instabilités au niveau des bords des flammes. A la suite de ces observations, N. Bouvet (2009) a travaillé avec un convergent dont les bords sont plus fins (0,5 mm) afin de réduire la zone de recirculation en aval du convergent. Suite à ces modifications, le domaine de stabilité des flammes (CO/H_2/air, dans ce cas) a été étendu, ce qui souligne l'importance du choix de l'épaisseur du convergent.

5.2.2. Influence de la garde d'azote sur la position des flammes

Dans le cadre de cette thèse, l'influence de la vitesse de la garde d'azote sur la position des fronts de flamme a été analysée. Le débit de la garde a été modifié de façon à obtenir différents rapports vitesse de la garde/vitesse du prémélange. De plus, le rapport des débits de garde entre le brûleur du haut et le brûleur du bas a été modifié. Cette étude est présentée dans le chapitre V (partie 1.3.). Les résultats montrent que, dans les conditions de notre étude :

- la vitesse de la garde n'a pas d'influence sur l'écart entre les fronts de flammes ;
- le rapport des vitesses de garde entre le brûleur du bas et le brûleur du haut a une incidence sur la position des flammes mais n'a pas d'influence sur l'écart entre les fronts de flamme.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, le dispositif de stabilisation des flammes à contre-courants, ainsi que les procédures de stabilisation des flammes ont été présentés. Les premiers tests de stabilisation de flammes et les premières montées en pression ont permis de déceler quelques imperfections du dispositif. Ainsi, au cours de cette thèse, celui-ci a fait l'objet d'une amélioration permanente, très couteuse en temps.

Le dispositif expérimental mis en place permet de stabiliser des flammes à contre-courants à haute pression (jusqu'à 0,9 MPa dans le cadre de cette étude). En ce sens, le dispositif satisfait pleinement les objectifs fixés au début de ce projet. Notons que, comme le suggérait Thomsen (1999), l'utilisation de brûleurs à contre-courants munis d'un convergent permet d'améliorer significativement le domaine de stabilité des flammes à haute pression.

Chapitre IV

Mesures de OH par Fluorescence Induite par Laser

1. Choix du schéma d'excitation/détection 128

1.1. Etude bibliographique sur les schémas d'excitation/détection pour les mesures de Fluorescence Induite par Laser dans les flammes 128

1.1.1. Choix du régime d'excitation 128

1.1.2. Choix de la bande vibrationnelle 132

1.1.3. Choix du niveau rotationnel 134

1.1.4. Détection du signal de fluorescence 134

1.2. Schéma d'excitation/détection de OH employé au cours des travaux de cette thèse 136

1.2.1. Schéma d'excitation 136

1.2.2. Schéma de collection 138

2. Mesure et interprétation du signal de fluorescence 139

2.1. Densité d'énergie du laser et recouvrement spectral 140

2.1.1. Intensité d'énergie du laser 141

2.1.2. Recouvrement spectral entre la raie d'absorption et la raie laser 141

2.2. Fraction de Boltzmann 151

2.3. Rendement quantique de fluorescence 151

2.3.1. Quenching 153

2.3.2. Les Transferts d'Energie Vibrationnels (VET) 160

2.3.3. Les Transferts d'Energie Rotationnels (RET) 163

2.3.4. Facteur G.Ω.V 164

2.4. Influence des corrections sur la forme des profils 165

3. Dispositifs expérimentaux 171

3.1. Appareillage 171

3.1.1. Laser 172

3.1.2. Photodiodes 174

3.1.3. Spectromètre 175

3.1.4. Filtres optiques 175

3.1.5. Photomultiplicateur 177

3.1.6. Oscilloscope numérique 178

3.1.7. Caméra intensifiée 178

3.2. Dispositif expérimental employé pour les mesures par FIL en ponctuel 180

3.2.1. Système d'excitation 181

3.2.2. Système de collection avec détection en bande large 182

3.2.3. Système de collection avec détection en bande fine 182

3.2.4. Acquisition des données 183

3.3. Mesures par PLIF 185

3.3.1. Système d'excitation 185

3.3.2. Système de collection 188

3.3.3. Mesure et traitement des données 189

3.4. Mesures de la concentration absolue de OH par absorption laser 192

3.4.1. Choix de la raie d'absorption 192

3.4.2. Dispositif expérimental 192

3.4.3. Protocole expérimental 194

La Fluorescence Induite par Laser (FIL) est une technique d'analyse aujourd'hui largement utilisée dans le domaine de la combustion. Elle permet la détection d'espèces radicalaires et minoritaires et la mesure de la température. Son succès est principalement dû à sa haute sensibilité, sa sélectivité et à la possibilité de faire des analyses en deux dimensions. Cette technique d'analyse est non-intrusive, relativement simple à mettre en œuvre et bénéficie de bonnes résolutions spatiales et temporelles.

Dans le cadre de la mise en place du dispositif expérimental à haute pression, le radical OH a été sélectionné pour réaliser les premières mesures par FIL. Il s'agit d'une espèce radicalaire très importante dans la chimie des hydrocarbures, présente de manière relativement abondante (fractions molaires de l'ordre de quelques milliers de ppm) dans les flammes de méthane. Ses propriétés spectroscopiques sont également très bien connues et une base de données importante sur les mesures de quenching est disponible dans la littérature. De ce fait, ce radical se présente comme l'espèce idéale pour la réalisation des premières mesures et pour valider la faisabilité des mesures de structures de flammes de prémélange par FIL à haute pression. Notons que plusieurs phénomènes survenant en parallèle lors des mesures par FIL tendent à s'amplifier lorsque la pression augmente. Ainsi, on peut s'attendre à une augmentation des phénomènes d'absorption du faisceau laser, en amont du point de mesure, et de trapping (i.e. absorption du signal de fluorescence). L'augmentation de la pression s'accompagne également d'une amplification des phénomènes collisionnels et, par conséquent, le recouvrement spectral (défini dans la partie 2.1.2.) ainsi que le rendement quantique de fluorescence vont varier. L'intensité de ces variations devra être prise en compte afin de pouvoir déterminer les profils de concentration de OH dans les flammes à haute pression.

Au cours de ce chapitre, le choix du schéma d'excitation/détection est discuté en s'appuyant sur les travaux disponibles dans la littérature sur la mesure de OH par FIL dans des flammes. Ensuite, le traitement du signal de fluorescence nécessaire pour obtenir la concentration de OH est décrit. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des dispositifs expérimentaux employés pour réaliser les mesures.

1. Choix du schéma d'excitation/détection

Au cours de cette partie, les choix des schémas d'excitation/détection employés dans la littérature sont présentés et discutés. En s'appuyant sur ces informations, le choix du schéma d'excitation/détection employé au cours de cette thèse a été déterminé. Ce choix est décrit au sein de cette partie.

1.1. Etude bibliographique sur les schémas d'excitation/détection pour les mesures de Fluorescence Induite par Laser dans les flammes

En raison de son rôle très important dans la combustion, le radical OH a fait l'objet de nombreux travaux. Les tableaux IV.1., IV.2 et IV.3. présentés dans la partie 1.1.1. regroupent quelques exemples de mesure du radical OH par FIL dans des flammes laminaires à différentes pressions en régime linéaire en temps, linéaire en énergie et saturé en énergie, respectivement. Les schémas d'excitation/détection utilisés par les auteurs sont précisés. De plus, l'écriture de la pression est présentée en caractère gras lorsque celle-ci est supérieure ou égale à la pression atmosphérique.

1.1.1. Choix du régime d'excitation

On distingue plusieurs régimes de fluorescence :

- le régime linéaire en temps ;
- le régime stationnaire en temps et linéaire en énergie ;
- le régime stationnaire en temps et saturé en énergie.

Le principe de chacun de ces régimes est expliqué lors de la présentation de la Fluorescence Induite par Laser, en annexe I.

- Régime linéaire en temps

Auteurs	Flamme	Energie laser	Excitation	Détection
Stepowski et Cottereau (1981)	C_3H_8/O_2 P=2,6 kPa	-	A-X(0,0) $Q_1(7)$	A-X(0,0)
Stepowski et al. (1981)	C_3H_8/O_2 3,289 Pa	-	A-X(0,0) $Q_1(7)$	A-X(0,0)

Tableau IV.1. Exemples de mesures du radical OH par FIL en régime linéaire en temps

Les mesures par Fluorescence Induite par Laser en régime linéaire en temps ont été développées au sein de l'équipe de Stepowski [Stepowski et Cottereau (1981), Stepowski et al. (1981)]. L'intérêt majeur de ce régime est que la fluorescence observée est indépendante du quenching. Ce régime est atteint lorsque la durée d'impulsion laser est très courte devant le temps de pompage (cf. annexe I). Or, le temps de pompage dépend de l'énergie laser et du quenching. De ce fait, le régime linéaire en temps impose de travailler à très basse pression et avec une faible énergie laser et, par conséquent, il n'est pas possible de l'employer dans le cas des flammes à haute pression.

- Régime linéaire en énergie

Auteur	Flamme	Energie laser	Excitation	Détection
Bechtel et Teets (1979)	CH_4/air **P=0,1 MPa**	-	A-X(0,0) $P_1(10)$, $P_2(5)$, $P_{12}(5)$, $P_2(10)$ ou $P_{12}(10)$	A-X(0,0) (R_1+R_2)
Anderson et al. (1982)	CH_4/N_2O **P=0,1 MPa**	-	A-X(1,1) $R_1(5)$	A-X(1,1)
Takubo et al. (1987)	C_3H_8/air **P=0,1 MPa**	0,1nJ	A-X(0,0) $Q_1(5)$	A-X(0,0)
Schwarzwald et al. (1987)	CH_4/air **P=0,1 MPa**	15 µJ	A-X(0,0) $Q_1(5)$	A-X(0,0)
Kasparov et al. (1989)	C_3H_8/air **P=0,1 MPa**	0,1 mJ	A-X(0,0) $Q_1(4)$	A-X(0,0)

Auteur	Flamme	Energie laser	Excitation	Détection
Laurendeau et Goldsmith (1989)	$H_2/O_2/Ar$ P=9,47 kPa	0,5 µJ	A-X(0,0) $P_1(5)$	A-X(0,0)
		2 µJ	A-X(1,0) $Q_1(5)$	A-X(1,1)
		50 µJ	A-X(0,0) $P_1(5)$	A-X(0,1)
Fleming et al. (1990)	CH_4/O_2 P=1316 Pa	1 µJ	A-X(0,0) $P_{12}(7)$	A-X(0,0) + A-X(1,1) + A-X (1,0)
Heard et al. (1992)	CH_4/air 15,8 kPa	2 µJ	A-X(0,0) $R_2(6)$	A-X(0,0)
Battles et Hanson (1995)	$CH_4/O_2/N_2$ **P=0,1-1 MPa**	< 100 µJ	A-X(1,0) $P_1(8)$	A-X(0,0)
Arnold et al. (1997)	CH_4/air **P=0,1-2 MPa**	-	A-X(1,0) $P_1(8)$	A-X(0,0) + A-X(1,1)
Nguyen et al. (1996)	$CH_4/ O_2/N_2$ **P=0,1 MPa**	40 µJ	A-X (1,0) $O_{12}(8)$	A-X(0,0) + A-X(1,1)
Atakan et al. (1997)	$CH_4/O_2/N_2$ **P=0,1-3,6 MPa**	-	A-X(1,0) $Q_1(7)$	A-X(1,1)
Bresson (2000)	CH_4/air **P=0,1 MPa**	-	A-X(1,0) $Q_1(5)$	A-X(0,0) + A-X(1,1)
Böhm et al. (2001)	$CH_4/O_2/N_2$ **P=0,1 MPa**	-	A-X(1,0) $Q_1(6)$	A-X(0,0) + A-X(1,1)
Siow et Laurendeau (2004)	$CH_4/O_2/N_2$ **P=0,1 MPa**	100 µJ	A-X(1,0) $Q_1(8)$	A-X(1,1)

Tableau IV.2. Exemples de mesures du radical OH par FIL en régime linéaire en énergie

En régime linéaire en énergie, il est possible de travailler à haute pression. En revanche, il est nécessaire de travailler avec une faible énergie laser pour ne pas saturer le niveau excité. L'inconvénient majeur de cette technique est que le signal de fluorescence est dépendant du quenching. Il faut donc mesurer ou calculer le taux de quenching de la manière la plus précise possible (cf. partie 2.3, p. 151).

- Régime saturé en énergie

Auteur	flamme	Energie laser	Excitation	Détection
Lucht et al. (1983)	$H_2/O_2/Ar$ P=9,47 kPa	3 mJ	A-X(0,0) $P_1(5)$	A-X(0,0) $R_1(3)$
			A-X(0,0) $Q_1(10)$	A-X(0,0) $P_1(11)$
Desgroux et al. (1992)	CH_4/air **P=0,1-0,9 MPa**	10 mJ	A-X(0,0) $Q_1(13)$	A-X(0,0) $P_1(14)$
Carter et Laurendeau (1994)	$CH_4/O_2/N_2$ **P=0,1-1 MPa**	10 mJ	A-X(0,0) $Q_1(8)$	A-X(0,0) $P_1(9)$
			A-X(0,0) $Q_1(10)$	A-X(0,0) (R_1+R_2)
Idir (1995)	$CH_4/O_2/Ar$ P=4,2 kPa	2-10 mJ	A-X(0,0) $Q_1(8)$	A-X(0,0) $P_1(9)$
Konnov et al. (1996)	$CH_4/O_2/N_2$ P=4,2 kPa	2-10 mJ	A-X(0,0) $Q_1(8)$	A-X(0,0) $P_1(9)$

Tableau IV.3. Exemples de mesures du radical OH par FIL en régime saturé en énergie

Le signal de fluorescence obtenu en régime saturé en énergie est indépendant de l'énergie du faisceau laser et du quenching. Par conséquent, le recours au régime de saturation se présente comme une solution intéressante lorsque le quenching est important et/ou difficile à mesurer.

Néanmoins, en pratique, il n'est pas possible d'atteindre un régime parfaitement saturé. En effet, la répartition spatiale d'énergie laser n'est pas uniforme (profil d'énergie gaussien) et la saturation n'est pas atteinte sur les bords du faisceau (cf. annexe I). Dans ces conditions, le régime est qualifié de « partiellement saturé » et une partie de la fluorescence collectée est potentiellement sensible au quenching. Plusieurs méthodes ont été proposées pour prendre en compte cet effet (mesure de la répartition spatiale de l'énergie laser à l'aide d'une barrette de photodiode [Kohse-Höinghaus et al. (1983)], collection du signal de fluorescence partiellement saturés en deux directions et mesure du paramètre de saturation [TOPLIF, Desgroux et al. (1992)]).

Par ailleurs, à haute pression, l'intensité des redistributions de population au sein des niveaux électroniques peut aboutir à un phénomène de dépeuplement des niveaux directement couplés par le laser [Carter et al. (1987)] et ainsi générer des erreurs dans

l'interprétation de la mesure de OH. Ce phénomène est présenté plus en détail dans l'annexe I.

1.1.2. Choix de la bande vibrationnelle

L'excitation par FIL du radical OH se fait très généralement au moyen de la transition électronique $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (Figure IV.1.). De plus, celle-ci se fait majoritairement sur les bandes vibrationnelles (0,0), (1,0) et (3,0).

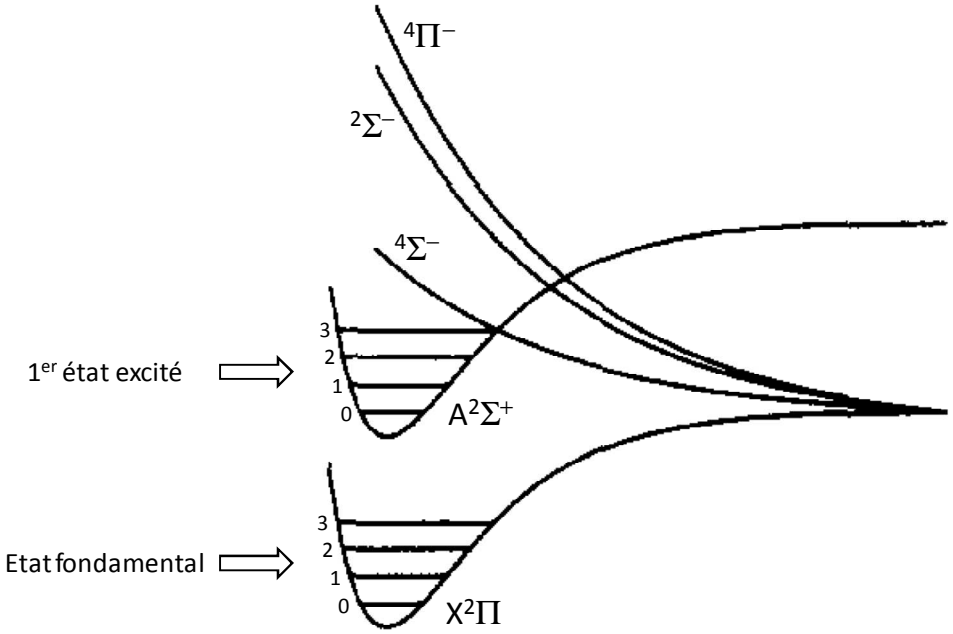


Figure IV.1. Structure électronique de OH (tiré de Daily (1997) et adapté)

- Bande A-X(0,0)

La bande (0,0) possède le facteur de Franck-Condon le plus élevé (i.e. la probabilité de transition est plus élevée sur cette bande), mais cet avantage est réduit par les problèmes liés à l'absorption du faisceau laser en amont du point de mesure, d'autant plus importants que la pression augmente car la densité augmente. Notons ces problèmes sont amplifiés lorsque la dimension de la flamme est importante.

- Bande A-X(1,0)

L'intensité des transitions sur la bande vibrationnelle (1,0) est moins importante (facteur 4 environ par rapport à la bande A-X(0,0)). Les phénomènes d'absorption sont donc réduits et, par conséquent, lorsque la pression est supérieure ou égale à la pression atmosphérique, il devient intéressant de travailler sur cette bande tant que le rapport signal sur bruit est suffisant (cf. travaux de Arnold et al. (1997), Nguyen et al. (1996), Atakan et al. (1997), Bresson (2000) et Siow et Laurendeau (2004), présentés dans le Tableau IV.2.).

- Bande A-X(3,0)

L'excitation selon la bande (3,0) mène à l'état prédissocié [Andresen et al. (1992), Allen et al. (1995) et Mansour et Chen (2008)]. Le phénomène de prédissociation est une transition non radiative vers le continuum d'un niveau voisin. Il rentre en concurrence avec l'émission de fluorescence et le rendement quantique de fluorescence vaut alors :

$$\phi = \frac{A}{A + Q + P} \qquad \text{(IV.1)}$$

avec : A : coefficient d'Einstein d'émission spontanée [s^{-1}] ;

Q : taux de quenching [s^{-1}] ;

P : taux de prédissociation [s^{-1}].

Le principal avantage de ce schéma est que, tant que le taux de prédissociation (P) est supérieur au quenching (Q), le signal de fluorescence est peu sensible au quenching. Néanmoins, le rendement quantique obtenu est très faible. De plus, le taux de prédissociation est globalement constant en fonction de la pression alors que le quenching augmente avec la pression. De ce fait, vers 2 MPa, les taux de quenching et de prédissociation du même ordre de grandeur [Koch et al. (1993)] et le rendement quantique de fluorescence est alors fortement dépendant du quenching. K. Kohse-Höinghaus (1994) estime qu'au-delà de 0,7 MPa, le signal de fluorescence doit être corrigé du quenching pour un grand nombre de conditions de flammes, lors de la mesure de OH sur la bande A-X(3,0).

1.1.3. Choix du niveau rotationnel

Le choix de la raie d'excitation s'effectue selon plusieurs critères. Tout d'abord, il convient de sélectionner une raie bien isolée des autres raies afin de déterminer correctement la transition mise en jeu lors de l'excitation de OH et éviter le recouvrement avec une raie voisine lorsque la pression augmente (augmentation de la largeur des raies avec la pression).

Ensuite, cette raie doit être suffisamment absorbante pour pouvoir présenter un rapport signal de fluorescence/bruit élevé afin d'obtenir une mesure précise de la concentration de OH. Toutefois, un compromis doit être trouvé pour que la raie choisie ne soit pas non plus trop absorbante de manière à limiter les phénomènes d'absorption laser.

Enfin, il est nécessaire de tenir compte de la distribution de population de OH dans l'état fondamental, déterminée selon la loi de Boltzmann (cf. chapitre II, partie 2.3.2.1.). Généralement, les niveaux rotationnels sont choisis de sorte que leur fraction de Boltzmann varie peu dans le domaine de température de la flamme étudiée afin de limiter les erreurs. C'est pourquoi la majorité des raies sélectionnées dans les travaux de cette étude bibliographique concernent des transitions issues des niveaux rotationnels de l'état fondamental compris entre N''=5 et N''=8.

1.1.4. Détection du signal de fluorescence

La collection du signal de fluorescence peut se faire selon deux modes distincts, à savoir en bande étroite (*narrow-band* en anglais) qui consiste à ne détecter qu'une seule raie de fluorescence, et en bande large (*wide-band* en anglais), où la fluorescence est détectée sur une large bande spectrale.

Pour comprendre les différences impliquées par ces deux schémas de collection, il faut prendre en considération un schéma réaliste multi-niveaux (cf. annexe I). Suite à l'excitation de OH, des redistributions intra-bandes (Transferts d'Energie Vibrationnels (VET) et Transferts d'Energie Rotationnels (RET)) ont lieu et modifient la distribution de population de OH sur le niveau excité. Selon les conditions expérimentales (de pression ou de

résolution spectrale de la mesure, par exemple), ces phénomènes doivent être pris en compte lors de l'interprétation du signal de fluorescence.

- Détection en bande étroite

Dans le cas de la détection en bande étroite, seules les transitions individuelles sont observées. Ainsi, pour déterminer de manière précise la concentration de OH, il est nécessaire de prendre en compte les RET et les VET. Or, la prise en compte de ces redistributions est très complexe et nécessite de recourir à des hypothèses simplificatrices ou bien d'employer des modèles sophistiqués, tels que LASKIN [Bülter et al. (2004)] permettant d'analyser finement les équations bilan mettant en jeu les variations de population des différents niveaux rotationnels et vibrationnels impliqués dans les processus de transferts au cours du pompage optique et lors de la relaxation.

Le modèle à transferts équilibrés (« Balanced Cross Rate Model ») établi par Lucht et al. (1980), employé pour l'analyse de la fluorescence en régime saturé, nécessite d'analyser le signal de fluorescence en bande étroite. En effet, ce modèle suppose que l'intensité des redistributions contribuant au dépeuplement des niveaux directement peuplés par le laser est équivalente à l'intensité des redistributions contribuant au repeuplement de ces mêmes niveaux. Dans ces conditions, l'influence des RET est négligée. Notons par ailleurs, que ce modèle ne tient pas compte des VET. Il convient donc de travailler sur la bande A-X(0,0) afin de se placer dans des conditions où les transferts de population par VET sont négligeables (transferts des niveaux $\nu' = 0$ vers $\nu' = 1$ très faibles). Ainsi, nous pouvons remarquer que l'ensemble des mesures réalisées en régime saturé de fluorescence présentées dans le Tableau IV.3. ont été réalisées exclusivement sur la bande A-X(0,0).

- Détection en bande large

La détection en bande large permet de détecter l'ensemble des radiations émises à partir du niveau directement excité et des niveaux voisins. Ainsi les redistributions de population sont directement prises en compte lors de la mesure expérimentale. De plus, ce type de mesure permet d'améliorer significativement le rapport signal/bruit puisque le signal mesuré est plus intense qu'en bande fine. De ce fait, la grande majorité des travaux réalisés

en régime linéaire en temps et en énergie (Tableau IV.1. et Tableau IV.2.) a été faite avec une détection en bande large.

1.2. Schéma d'excitation/détection de OH employé au cours des travaux de cette thèse

Le radical OH a été mesuré en régime linéaire de Fluorescence Induite par Laser au moyen d'une excitation sur la raie $P_1(7)$ de la bande A-X(1,0) (λ = 285,00 nm) avec détection en bande large sur les bandes A-X(0,0) et A-X(1,1) (λ = 305-320 nm). Pour compléter cette étude, deux schémas d'excitation/détection supplémentaires ont été employés : en régime linéaire sur la raie $P_1(7)$ de la bande A-X(1,0) avec détection en bande fine sur les raies $P_2(7)$, $P_1(8)$ et $Q_2(14)$ (λ = 311,7 nm) puis en régime partiellement saturé de fluorescence sur la raie $P_1(7)$ de la bande A-X(1,0) avec détection en bande fine sur les raies $P_2(7)$, $P_1(8)$ et $Q_2(14)$. L'influence du schéma d'excitation/détection choisi est discutée dans la partie 2.1. du chapitre V (p. 230). Les motivations sur les choix des transitions sélectionnées dans ces schémas sont présentées ci-après.

1.2.1. Schéma d'excitation

- <u>Régime d'excitation</u>

Le radical OH a été mesuré en régime linéaire et partiellement saturé de fluorescence. Le régime linéaire en temps ne peut pas être employé dans nos conditions (cf. partie 1.1.1.). Le recours au régime prédissocié nécessite l'emploi de lasers puissants afin d'obtenir un bon rapport signal/bruit. Le laser à colorant employé dans le cadre de cette thèse ne remplit pas ces conditions.

Afin de vérifier que les régimes linéaires et partiellement saturés sont bien atteints dans le cadre de nos expériences, des tests de saturation ont été réalisés. Les résultats sont présentés en annexe III. Le régime linéaire de fluorescence est atteint pour une énergie du faisceau laser tir à tir inférieure à 40 µJ. Les mesures réalisées en régime partiellement saturé ont été obtenues pour une énergie laser par impulsion de 2 mJ.

- Bande vibrationnelle

Dans notre cas, l'excitation du radical OH a été réalisée au sein de la bande vibrationnelle (1,0). La motivation de ce choix est de limiter au maximum les problèmes liés à l'absorption du faisceau laser au travers de la flamme.

- Raie d'excitation

Rappelons que pour les mesures à haute pression, il est important de sélectionner une raie bien isolée puisqu'il faut s'attendre à ce que la largeur de la raie augmente avec la pression (cf. partie 2.1.2.2., p. 144). De même, la raie ne doit pas être trop absorbante pour limiter les phénomènes d'absorption du faisceau laser en amont du point de mesure.

Le niveau rotationnel N''=7 a été choisi car sa fraction de Boltzmann présente la plus faible variation dans le domaine de présence de OH (<14% entre 1000 et 2200 K).

La raie $P_1(7)$ de la bande A-X(1-0) a été choisie car elle est bien isolée, moins absorbante que la raie $Q_1(7)$ (Figure IV.2) et les mesures réalisées présentent un bon rapport signal/bruit.

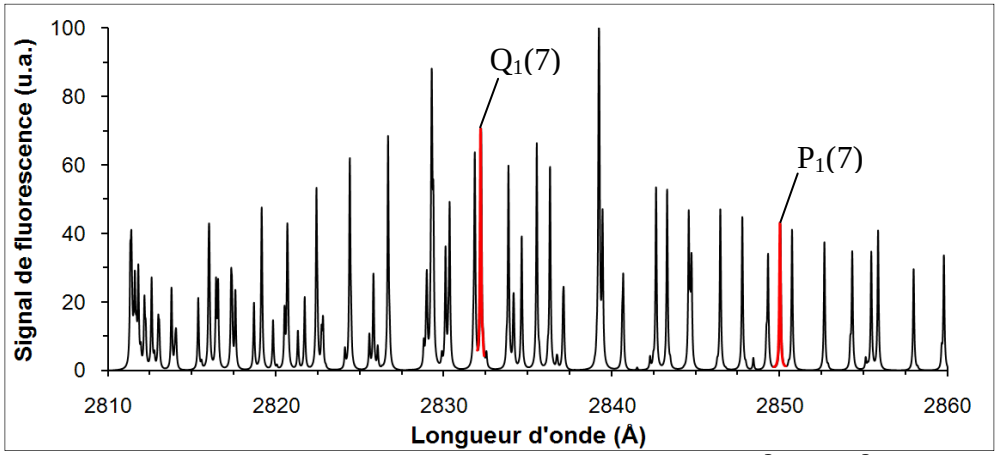


Figure IV.2. Spectre d'excitation de OH de la bande $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(1,0)$ modélisé par Lifbase [Luque et Crosley (1999)]

1.2.2. Schéma de collection

Dans le cadre des travaux de cette thèse, le signal de fluorescence mesuré en régime linéaire a été collecté en bande large et en bande étroite. Dans le cas des mesures en régime partiellement saturé, le signal a été collecté en bande étroite.

La détection du signal en bande étroite est obtenue sur l'ensemble des raies $P_2(7)$ + $P_1(8)$ + $Q_2(14)$ de la bande A-X(0,0) vers 3117 Å (Figure IV.3). Le choix de cette raie est motivé par le fait que celle-ci est bien isolée et que les pics qui la composent appartiennent exclusivement à la bande A-X(0,0), ce qui simplifie l'exploitation de la mesure.

La détection en bande large est obtenue sur l'ensemble des bandes A-X(0,0) et A-X(1,1).

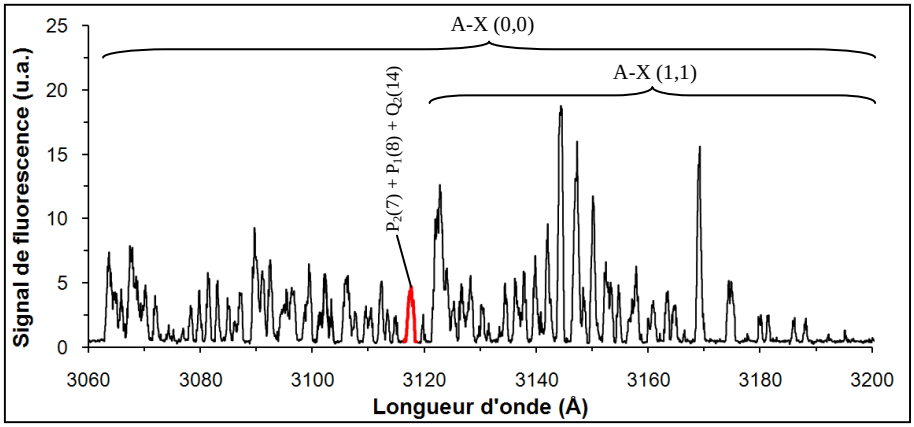


Figure IV.3. Spectre de fluorescence expérimental obtenu dans les gaz brûlés d'une flamme CH_4/air Φ=0,7, P=0,1 MPa

2. Mesure et interprétation du signal de fluorescence

L'objectif de cette partie est de présenter les différents paramètres à prendre en compte pour caractériser le signal de fluorescence mesuré et obtenir une mesure quantitative de la concentration de OH.

Pour un régime de fluorescence linéaire en énergie, la collection du flux de photons de fluorescence permet de déduire la concentration de l'espèce excitée (ici OH) via la relation (cf. annexe I) :

$$N_{OH} = \frac{\varphi(t)}{[\int U_\nu . Y_V(\nu).d\nu].F_b(J'',v'',T).\frac{\sum(A_{J'J''})_{obs}}{A_{eff}+Q_{eff}}.B_{12}.\left(\frac{G.\Omega.V}{4\pi}\right)} \qquad \text{(IV.2)}$$

avec :

N_{OH} :	Densité de population de OH [molécules.m^{-3}] ;
$\varphi(t)$:	Flux de photons de fluorescence [photons.s^{-1}] ;
U_ν :	Densité spectrale d'énergie du laser [J.m^{-3}.s] ;
$Y_V(\nu)$:	Forme de la raie d'absorption [s] ;
$F_b(J'',\nu'',T)$:	Fraction de Boltzmann [sans dimension] ;
$(A_{J'J''})_{obs}$:	Coefficient d'Einstein d'émission spontanée pour les transitions des niveaux J' vers les niveaux J'' dont l'émission de fluorescence est mesurée [s^{-1}] ;
A_{eff} :	Coefficient d'Einstein d'émission spontanée effectif [s^{-1}] ;
Q_{eff} :	Quenching effectif [s^{-1}] ;
B_{12} :	Coefficient d'Einstein d'absorption [m^3.J^{-1}.s^{-2}] ;
G :	Gain du dispositif optique de collection [sans dimension] ;
Ω :	Angle solide de collection [sr] ;
V :	Volume de mesure [m^3].

Afin de déterminer un signal de fluorescence quantitativement proportionnel à la concentration de OH, il convient de prendre en compte un certain nombre de paramètres. D'après l'équation (IV.2), il est nécessaire de prendre en compte :

- les variations tir à tir de la densité d'énergie du laser ;
- les variations du recouvrement spectral en fonction de la température et de la pression.
- la fraction de Boltzmann du niveau rotationnel pompé ;
- les variations du rendement quantique de fluorescence ;

Ces paramètres peuvent être mesurés ou calculés et sont détaillés dans cette partie.

2.1. Densité d'énergie du laser et recouvrement spectral

En régime linéaire de fluorescence, le flux de photons de fluorescence dépend de l'énergie laser et également de l'intensité de l'interaction entre la raie laser et la raie d'absorption du radical OH. Cette interaction est définie mathématiquement par le terme $\int U_\nu . Y_V(\nu) . d\nu$ présenté dans l'équation (V.2). Or

$$U_\nu = \frac{I_L(\nu)}{c} \qquad \text{(IV.3)}$$

où $I_L(\nu)$ est l'intensité spectrale d'énergie laser ($W.m^{-2}.s$) et c, la vitesse de la lumière ($m.s^{-1}$). Le terme $I_L(\nu)$ peut se décomposer par :

$$I_L(\nu) = I_L . Y_L(\nu) \qquad \text{(IV.4)}$$

où I_L est l'intensité d'énergie laser centrée au pic de la raie d'absorption ($W.m^{-2}$) et $Y_L(\nu)$ est la forme de la raie laser (s). Ainsi, l'interaction entre la raie laser et la raie d'absorption du radical OH peut s'écrire :

$$\int U_\nu . Y_V(\nu) . d\nu = \frac{I_L}{c} . \int Y_L(\nu) . Y_V(\nu) d\nu \qquad \text{(IV.5)}$$

Où le terme $\int Y_L(\nu) . Y_V(\nu) d\nu$ est le paramètre de recouvrement spectral, également noté $g(\Phi_{las}, \Phi_{abs})$.

2.1.1. Intensité d'énergie du laser

En amont du volume de mesure, une part du faisceau laser est collectée par une photodiode afin de prendre en compte les variations d'énergie tir à tir du laser. La photodiode est placée à proximité du chemin optique du laser et collecte une partie de la lumière diffusée du faisceau. La linéarité entre l'énergie lumineuse captée par la photodiode et l'énergie du faisceau a été vérifiée. Les résultats sont présentés dans la partie 3.2.1, (p. 181) de ce chapitre.

2.1.2. Recouvrement spectral entre la raie d'absorption et la raie laser

Le signal de fluorescence dépend de l'intensité de l'interaction entre la raie laser et la raie d'absorption du radical OH. Pour quantifier cette interaction, il convient de calculer le recouvrement spectral (*« spectral overlap »*, en anglais) entre la raie d'absorption et la raie du laser excitateur. Cette variable quantifie l'efficacité du pompage laser sur la raie visée. A basse pression, la raie d'excitation de OH est relativement fine et, dans certains cas, la raie laser recouvre intégralement la raie d'excitation et l'efficacité de pompage est maximale. En revanche, à haute pression la raie d'excitation est élargie par les phénomènes d'élargissement collisionnel et, dans ce cas, l'efficacité de pompage est définie par le recouvrement de la raie d'excitation par la raie laser. Pour illustrer ce comportement, la Figure IV.4. présente les formes de raie laser et de la raie d'absorption $P_1(7)$ de OH calculés dans les conditions des flammes étudiées au cours de cette thèse.

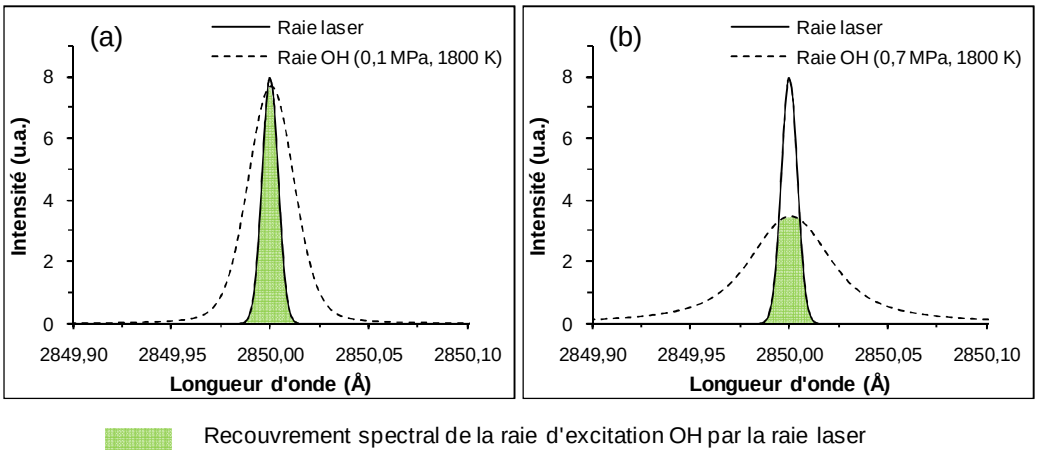


Figure IV.4. Formes de la raie laser et de la raie d'absorption de OH à pression atmosphérique et haute pression et représentation de la variation du recouvrement spectral dans chacun des cas.

Mathématiquement, le recouvrement spectral est défini par la relation :

$$g(\Phi_{las}, \Phi_{abs}) = \int_{-\infty}^{\infty} Y_L(\bar{\nu}) Y_V(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \qquad \text{(IV.6)}$$

avec : $\bar{\nu}$: Nombre d'onde [cm^{-1}]

$Y_L(\bar{\nu})$: Forme de la raie laser [cm] ;

$Y_V(\bar{\nu})$: Forme de la raie de OH sélectionnée [cm].

NB. Pour des raisons pratiques, le recouvrement spectral est présenté dans cette partie en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}). De cette manière, l'intensité du recouvrement spectral calculé ici peut être comparée aux valeurs obtenues dans la littérature [Battles et Hanson (1995), Allen et al. (1995), Ravikrishna et al. (2004)]. Afin d'être en accord avec le système d'unités employé dans l'équation (IV.2) (p. 139), le recouvrement spectral y est présenté en fonction des unités de fréquence (i.e. en seconde).

2.1.2.1. Largeur de la raie laser

Dans notre cas, la largeur spectrale du faisceau laser est de 0,1 cm^{-1} et son profil spectral est supposé gaussien.

2.1.2.2. Largeur de la raie d'absorption de OH, présentation des différents facteurs d'élargissement

La détermination de la largeur de la raie d'absorption est bien plus complexe puisque celle-ci est influencée notamment par les collisions et l'effet Doppler. On recense 3 types d'élargissement, à savoir l'élargissement naturel, l'élargissement Doppler et l'élargissement collisionnel.

- <u>Elargissement naturel</u>

L'élargissement naturel est lié au principe d'incertitude d'Heisenberg. Suite à l'absorption d'un photon, le niveau excité de l'espèce ciblée se peuple. L'espèce va ensuite revenir à l'état d'équilibre thermodynamique avec une constante de temps. Le principe d'Heisenberg indique que la « durée de vie » de l'espèce excitée se traduit spectralement par une largeur $\Delta\bar{\nu}_N$ donnée en nombre d'onde par l'équation :

$$\Delta\bar{\nu}_N = \frac{1}{2\pi.\tau.c} = \frac{A_{21}}{2\pi.c} \qquad \text{(IV.7)}$$

avec : $\Delta\bar{\nu}_N$: Elargissement naturel [cm^{-1}] ;

τ : Durée de vie de l'espèce excitée [s] ;

A_{21} : Coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence) [s^{-1}] ;

c : Célérité de la lumière [$cm.s^{-1}$].

Lorsque la pression est égale ou supérieure à la pression atmosphérique, on peut considérer que la contribution de l'élargissement naturel est négligeable devant l'élargissement collisionnel et l'élargissement par effet Doppler.

- <u>Elargissement Doppler</u>

L'élargissement Doppler est induit par le mouvement thermique de la molécule. Il est défini par la relation suivante :

$$\Delta\bar{\nu}_D = 2\bar{\nu}\sqrt{\frac{2RT.\ln(2)}{Mc^2}} \qquad \text{(IV.8)}$$

avec $\Delta\bar{\nu}_D$: Elargissement Doppler [m^{-1}] ;

$\bar{\nu}$: Nombre d'onde [cm^{-1}] ;

R : Constante des gaz parfaits [$J.mol^{-1}.K^{-1}$] ;

T : Température [K] ;

M : Masse molaire de OH [$kg.mol^{-1}$] ;

c : Célérité de la lumière [$cm.s^{-1}$].

- <u>Elargissement collisionnel</u>

L'élargissement collisionnel est lié à l'effet déphasant de la collision qui apparaît sur le spectre comme un élargissement noté $\Delta\bar{\nu}_C$. Le calcul de cet élargissement est complexe puisqu'il dépend de la pression (P), de la fraction de mélange (χ_i), du paramètre d'élargissement collisionnel ($2\gamma_i$), de la nature des partenaires de collision (i) ainsi que du niveau rotationnel excité (J) et de la température (T) du milieu :

$$\Delta\bar{\nu}_C = P\sum \chi_i.\, 2\gamma_i(T, J) \qquad \text{(IV.9)}$$

Deux méthodes ont été employées pour calculer l'élargissement collisionnel, à savoir la méthode qualifiée ici d' « usuelle », présentée dans les travaux de Rea et al. (1989) et la méthode de Bresson (2000). La principale différence entre ces deux méthodes concerne la prise en compte du niveau rotationnel de OH pompé par le laser, dans la méthode de Bresson.

✓ La méthode « usuelle »

La relation empirique généralement utilisée [Rea et al. (1989), Kessler et al. (1993), Allen et al. (1995) et Hwang et al. (2008), par exemple] définit le paramètre d'élargissement collisionnel $2\gamma_i$ comme étant fonction de la température suivant la relation :

$$2\gamma_i(T) = 2\gamma_i{}^0 \left(\frac{T_i{}^0}{T}\right)^{n_i} \qquad \text{(IV.10)}$$

avec $2\gamma_i^0$: Paramètre d'élargissement collisionnel de référence [$m^{-1}.atm^{-1}$] ;

T_i^0 : Température de référence [K] ;

T : Température [K] ;

n_i : Constante spécifique de l'espèce collisionnelle.

Le Tableau IV.4. recense les valeurs les plus récemment déterminées de $2\gamma_i^0$, T_i^0, et n_i des espèces N_2, H_2O [Hwang et al. (2008)] et de CO_2 [Rea et al. (1989)].

	Hwang et al. (2008)		Rea et al. (1989)
	N_2	**H_2O**	**CO_2**
$2\gamma_i^0$	0,0498	0,1456	0,0496
T_i^0	1640	1637	1680
n_i	0,75	0,87	1,54

Tableau IV.4. Valeur des constantes $2\gamma_i^0$, T_i^0, et n_i pour le calcul de l'élargissement collisionnel de OH

L'inconvénient de cette formule est qu'elle ne tient pas compte du niveau rotationnel alors que les travaux de Rea et al. (1989) et de Kessler et al. (1993) montrent que le paramètre d'élargissement collisionnel dépend du niveau mis en jeu.

Les constantes pour la molécule N_2 ont été déterminées en s'appuyant sur les travaux de Engleman (1969), Shirinzadeh et al. (1985), Rea et al. (1987) et de Hwang et al. (2008) pour des températures comprises entre 300 et 2500 K.

Les constantes pour la molécule H_2O ont été calculées à partir des travaux de Rouse et Engleman (1973), Wang et al. (1980), Rea et al. (1989) et Hwang et al. (2008).

Enfin, les constantes pour la molécule CO_2 ont été déterminées uniquement à partir des travaux de Rea et al. (1989). Les expériences ont été réalisées à des températures comprises entre 1680 et 2300 K.

- ✓ La méthode de Bresson (2000)

Dans le cadre de sa thèse, Bresson (2000) optimise le calcul des paramètres $2\gamma_i^0$ et n_i afin de prendre en compte les variations de l'élargissement collisionnel avec le niveau rotationnel. Pour cela, il propose les relations suivantes :

$$2\gamma_i^0 = a_i + b_i e^{-\frac{(J-c_i)^2}{d_i^2}} + \frac{i_i}{J} \qquad \text{(IV.11)}$$

$$n_i = f_i - \frac{J}{g_i + h_i T} \qquad \text{(IV.12)}$$

où a_i, b_i, c_i, d_i, f_i, g_i, h_i, i_i et T_i^0 sont des constantes propres à chaque partenaire de collision (Tableau IV.5.).

	H_2O	**CO_2**	**Ar**	**N_2**
a_i	0,095	0,048	0,035	0,0375
b_i	0,07	0,076	0	0
c_i	3,68	0	0	0
d_i	4,83	3,2	1	1
f_i	1	1,5	0,8	0,8
g_i	4,5	10000	10000	10000
h_i	0,004	0	0	0
i_i	0	0	0	0,01875
T_i^0	1620	1680	2000	2000

Tableau IV.5. Paramètres du modèle d'élargissement collisionnel de Bresson (2000)

Dans le cas de H_2O, les constantes ont été déterminées en s'appuyant sur les mesures expérimentales de Engleman (1969), Wang et al. (1980) et Rea et al. (1989), réalisées pour une gamme de température comprise entre 350 et 2400 K.

Dans le cas de CO_2, les constantes ont été déterminées en s'appuyant sur les mesures expérimentales de Rea et al. (1989) réalisées sur une gamme de température comprise entre 1680 et 2300 K.

Les données expérimentales employées pour déterminer les constantes impliquées dans le calcul de l'élargissement collisionnel de N_2 et Ar ne sont pas présentées dans la thèse de Bresson (2000).

2.1.2.3. Largeur totale de la raie OH

La Figure IV.5. représente la contribution des différents types d'élargissement ainsi que la largeur totale en fonction de la température à 0,1 et 0,7 MPa.

Notons que l'élargissement collisionnel a été calculé pour la raie $P_1(7)$ et pour un milieu composé de 72% de N_2, 19% de H_2O et 9% de CO_2. La composition de ce mélange gazeux correspond approximativement à la composition des gaz brûlés d'une flamme CH_4/air proche de la stœchiométrie.

La largeur totale obtenue en tenant compte des différents types d'élargissement a été déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de OH issu de la convolution de la raie Doppler et de la raie collisionnelle.

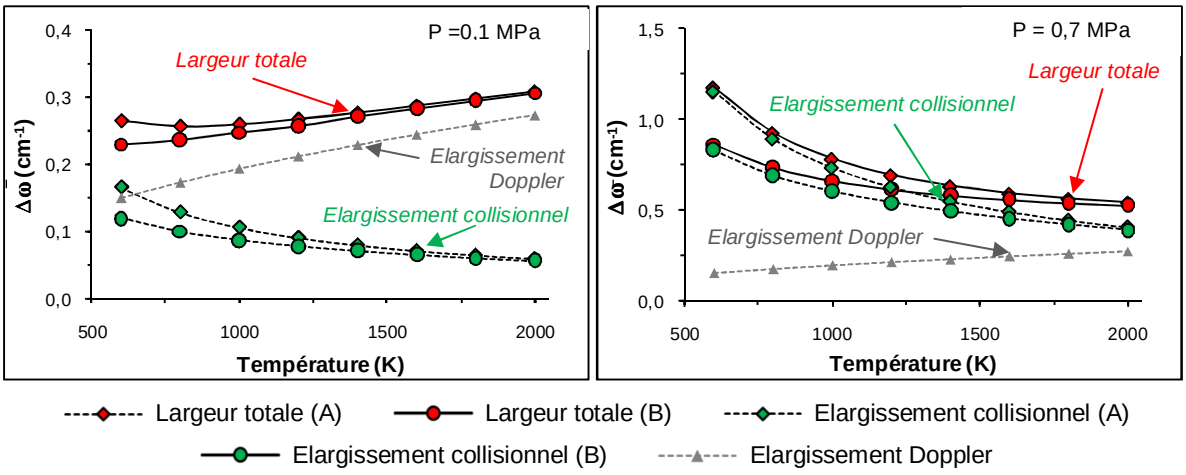


Figure IV.5. Contribution des différents types d'élargissement de raie calculés selon la méthode usuelle (A) ou la méthode de Bresson (B) en fonction de la température à 0,1 MPa et 0,7 MPa

On remarque notamment qu'à pression atmosphérique, l'élargissement Doppler domine dans le domaine de température où OH est présent (T > 1000 K), alors qu'à haute pression, l'élargissement collisionnel prédomine.

Par ailleurs, on remarque qu'en considérant le niveau rotationnel J"=7,5, l'élargissement collisionnel calculé selon la méthode de Bresson (notée B sur la Figure IV.5.), qui tient compte du niveau rotationnel, est moins important que l'élargissement calculé selon la méthode usuelle (notée A), notamment dans le domaine des températures les plus faibles (T < 1000 K). Dans le domaine de présence de OH (T > 1000 K), les élargissements de raie calculés selon la méthode usuelle et selon la méthode de Bresson sont relativement proches. De plus, on observe que l'élargissement total augmente avec la pression (facteur ≈ 2 entre 0,1 et 0,7 MPa à 2000 K). Cela s'explique par l'augmentation de l'élargissement collisionnel, d'autant plus important que la densité augmente.

Pour expliquer les différences observées dans le calcul de l'élargissement collisionnel avec les méthodes usuelles et de Bresson dans le domaine des « faibles » températures (T<1000 K), il faut examiner les valeurs des paramètres d'élargissement collisionnels calculés dans chacun des cas.

Globalement, les paramètres d'élargissement collisionnel $2\gamma_i$ calculés avec les deux méthodes présentent un bon accord entre 300 et 2000 K pour les espèces CO_2 et N_2 (différences inférieures à 10%). En revanche, des différences importantes sont observées pour

la molécule H_2O. La Figure IV.6. présente les paramètres d'élargissement collisionnels calculés selon la méthode « usuelle » (ici avec paramètres de Hwang et al. (2008)) et la méthode de Bresson (2000) ainsi que les valeurs des données expérimentales sur lesquelles se sont appuyés les deux auteurs. Celle-ci met en évidence les différences entre les calculs de l'élargissement collisionnel réalisés avec les deux méthodes lorsque la température est inférieure à 1000 K. La figure montre également que ces différences sont liées aux données expérimentales sur lesquelles se sont appuyés les auteurs. Pour approfondir cette étude, il serait intéressant de comparer les méthodes employées pour la détermination de l'élargissement collisionnel à basse température. Néanmoins, une telle étude sort du cadre de cette thèse et, dans notre cas, nous nous sommes concentrés sur les valeurs des paramètres d'élargissement collisionnels à des températures supérieures à 1000 K (domaine de présence de OH dans la flamme), pour lesquelles les mesures expérimentales et les calculs des paramètres d'élargissement collisionnels sont en bon accord.

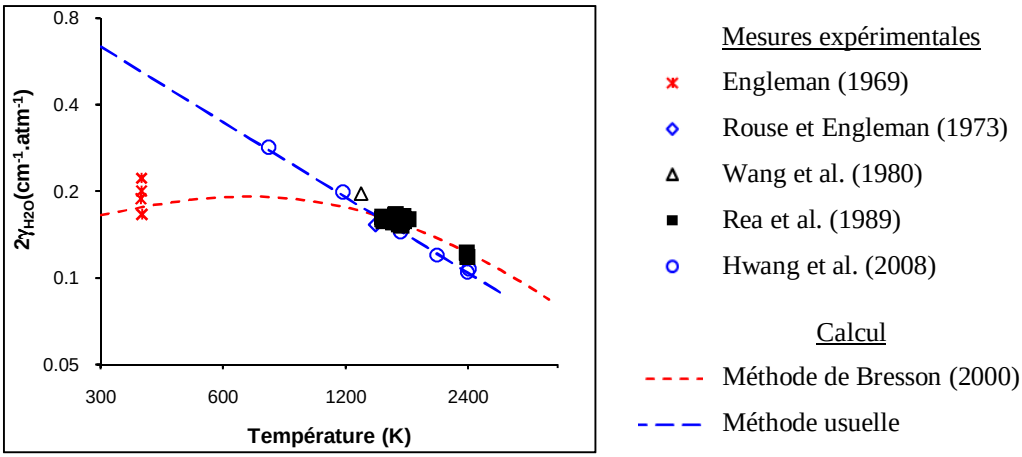


Figure IV.6. Comparaison des paramètres d'élargissement collisionnels de H_2O calculés selon la méthode « usuelle » et la méthode de Bresson et les mesures expérimentales.

NB. : Les mesures expérimentales et les calculs ont été réalisés pour le niveau rotationnel N''=5.

Distinction des mesures expérimentales employées par les auteurs pour la détermination des coefficients nécessaires au calcul de l'élargissement collisionnel

Code de couleur : *- rouge : mesures exploitées par Bresson (2000) ;*
- bleu : mesures exploitées par Hwang et al. (2008) (méthode usuelle) ;
- noir : mesures exploitées par les deux auteurs.

2.1.2.4. Recouvrement spectral calculé dans les conditions des expériences

Dans la mesure où la méthode usuelle s'appuie sur des mesures plus récentes et que la méthode de Bresson n'a, à notre connaissance, pas été publiée dans une revue scientifique, nous avons choisi de calculer le recouvrement avec la méthode usuelle. La Figure IV.7. présente le recouvrement spectral en fonction de la température et de la pression.

Pour rappel, la distribution spectrale de la raie laser est considérée Gaussienne. La forme de la raie d'absorption OH est obtenue en calculant le produit de convolution de la raie Doppler (forme Gaussienne) et de la raie collisionnelle (forme Lorentzienne). L'aire de chacune de ces raies est normalisée à 1. Le recouvrement spectral est alors calculé en intégrant le produit de la raie d'absorption avec la raie laser en fonction de la longueur d'onde (équation (IV.6) p. 142). Ce calcul est réalisé de 0,1 à 0,9 MPa et de 600 à 2000 K, ce qui correspond au domaine de présence de OH dans les flammes.

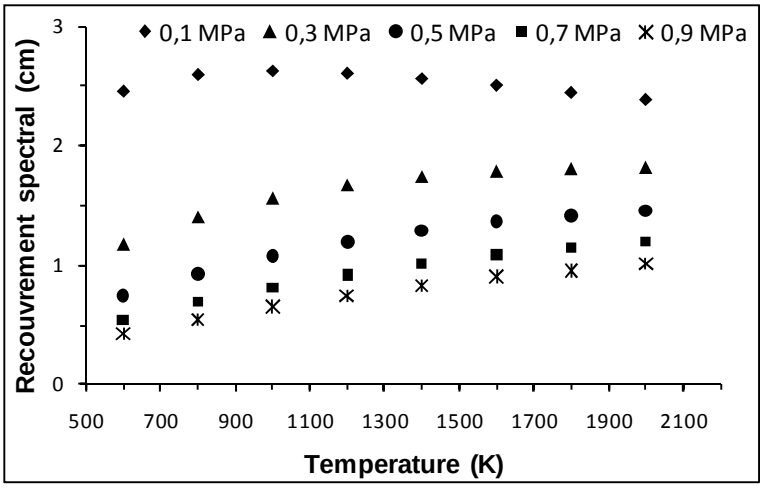


Figure IV.7. Recouvrement spectral calculé de 0,1 à 0,9 MPa, en fonction de la température pour une largeur de raie laser de 0,1 cm^{-1} et pour la raie OH A-X (1,0) $P_1(7)$

Les résultats montrent que le recouvrement spectral diminue en fonction de la pression. Cette tendance s'explique par le fait que la raie OH est plus large lorsque la pression augmente et que, par conséquent, la raie laser ne recouvre plus totalement la raie OH et l'efficacité de pompage diminue (cf. Figure IV.4., p. 142).

Par ailleurs, on remarque qu'à pression atmosphérique, le recouvrement spectral diminue légèrement lorsque la température augmente alors qu'à haute pression ($P \geq 0,3$ MPa),

cette tendance s'inverse. Cet aspect est lié au fait qu'à pression atmosphérique, au-delà de 750 K, l'élargissement Doppler domine (cf. Figure IV.5., p. 148). Par conséquent, lorsque la température augmente, la largeur de raie augmente et le recouvrement spectral diminue. A P≥0,3 MPa, l'élargissement collisionnel domine. Lorsque la température augmente, la densité diminue et l'élargissement collisionnel est moins important. La largeur totale de raie devient alors moins importante et le recouvrement spectral augmente.

2.2. Fraction de Boltzmann

A l'équilibre thermodynamique, le peuplement des niveaux rotationnels de OH est défini selon la loi de Boltzmann (cf. chapitre II, partie 2.3.2.1.). Cette loi montre que la population du niveau rovibronique de l'état fondamental ($N_{J''v''}$) est dépendante de la température. Ainsi, en connaissant le profil de température de la flamme, il est possible de prendre en compte cette variation de population.

Comme cela a été expliqué dans la partie 1.2.1. (p. 136), dans notre cas, le niveau rotationnel N''=7 a été choisi car sa fraction de Boltzmann présente une faible variation dans le domaine de présence de OH au sein de la flamme. Cela permet de limiter les erreurs pour la prise en compte des variations de population en fonction de la température. Les données spectroscopiques nécessaires au calcul ont été obtenues dans le rapport de Lucht et al. (1978).

2.3. Rendement quantique de fluorescence

Après avoir été excité via l'absorption du faisceau laser, le radical OH va se désexciter au travers de transitions radiatives et non-radiatives. Parmi les transitions radiatives, on compte l'émission stimulée et l'émission spontanée. Les transitions non-radiatives comprennent le quenching et les redistributions intra-bandes (Transferts d'Energie Vibrationnels (VET) et Transferts d'Energie Rotationnels (RET)).

Ces phénomènes non-radiatifs doivent être pris en compte lors de l'interprétation du signal de fluorescence. Le terme de rendement quantique de fluorescence traduit la part de

molécules excitées se désexcitant via une émission de fluorescence par rapport à l'ensemble des désexcitations. Dans le cadre simplifié d'un schéma à deux niveaux, il est défini de la façon suivante :

$$\phi = \left(\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}}\right) \qquad \text{(IV.13)}$$

avec 1,2 : Indices propres au niveaux rovibroniques fondamental (1) et excité (2) ;

A_{21} : Coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence) [s^{-1}] ;

Q_{21} : Taux de relaxation collisionnelle (quenching) [s^{-1}].

En réalité, l'émission de fluorescence issue d'un niveau rotationnel excité conduit à trois raies de fluorescence définies par les lois de transitions ($\Delta J=0, \pm 1$). De plus, des redistributions intra-bandes ont lieu entre les niveaux vibrationnels et les niveaux rotationnels et contribuent au peuplement des niveaux voisins, ce qui rend plus complexe le spectre d'émission de fluorescence. Par conséquent, il convient de considérer un coefficient d'Einstein d'émission effectif (A_{eff}) et un taux de quenching effectif (Q_{eff}), prenant en compte les variations des redistributions rotationnelles (RET) et vibrationnelles (VET) au cours du temps [Hartlieb et al. (2000a)].

Ainsi, dans un schéma multi-niveaux, plus réaliste, le rendement quantique est défini comme suit :

$$\phi = \frac{\sum\left(A_{J'J''}\right)_{obs}}{A_{eff} + Q_{eff}} \qquad \text{(IV.14)}$$

avec : $(A_{J'J''})_{obs}$: Coefficient d'Einstein d'émission spontanée pour les transitions des niveaux J' vers les niveaux J'' correspondant à la fluorescence mesurée [s^{-1}] ;

A_{eff} : Coefficient d'Einstein d'émission spontanée effectif [s^{-1}] ;

Q_{eff} : Taux de quenching effectif [s^{-1}].

La résolution d'une telle équation est très complexe et ne peut se faire sans l'aide de logiciels adaptés tels que LASKIN [Bülter et al. (2004)].

Au cours de ces travaux de thèse, l'influence des désexcitations par collisions (partie 2.3.1.) et des transferts de populations par VET (partie 2.3.2.) et RET (partie 2.3.3) sur les profils de OH a été évaluée. Ce travail est présenté ci-après.

2.3.1. Quenching

La mesure du quenching peut se faire à partir de la mesure du temps de décroissance du signal de fluorescence. Cette mesure est possible à basse pression avec un laser nanoseconde [Pillier (2003)]. Néanmoins, à pression atmosphérique, la décroissance du signal de fluorescence est très rapide (environ 2 ns [Schwarzwald et al. (1987), Tsujishita et Hirano (1996)]) et impose de travailler avec un laser picoseconde. Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au moyen d'un laser à colorant nanoseconde (cf. partie 3.1.1, p. 172). La comparaison entre la durée du pulse laser et la durée du signal de fluorescence, présentée dans le chapitre V (partie 2.1.2., p. 237), montre que, dans nos conditions, il n'est pas possible de déterminer le taux de quenching à partir de la mesure du taux de décroissance. De ce fait, le quenching doit être calculé à l'aide des données spectroscopiques disponibles dans la littérature et des concentrations des partenaires de collisions obtenues par modélisation. Pour simplifier le calcul, nous considérons un schéma à deux niveaux.

Le nombre de collisions par unité de temps entraînant la désexcitation non radiative d'une molécule est donné par l'expression :

$$Q_{21} = N_{tot} \sum_i X_i \sigma_i v_i \qquad \text{(IV.15)}$$

avec : N_{tot} : Densité totale de population de l'ensemble des espèces présentes dans le milieu [molécules.m^{-3}] ;

X_i : Fraction molaire des partenaires de collisions [sans dimension] ;

σ_i : Section efficace de quenching électronique [m²] ;

v_i : Vitesse moyenne entre le partenaire de collision et la molécule [m.s^{-1}].

- <u>vitesse moyenne entre le partenaire de collision et la molécule</u>

La vitesse moyenne entre le partenaire de collision i et la molécule i' est définie par la relation :

$$v_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_i}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\mu_i} = \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{i'}}\right) \qquad \text{(IV.16)}$$

avec : R : Constante des gaz parfaits [$J.mol^{-1}.K^{-1}$] ;

T : Température [K] ;

μ_i : Masse réduite [$kg.mol^{-1}$] ;

M_i : Masse molaire de l'espèce i [$kg.mol^{-1}$] ;

$M_{i'}$: Masse molaire de l'espèce i' [$kg.mol^{-1}$].

- <u>Température et fraction molaire des partenaires de collisions</u>

Les profils de concentration des espèces collisionnelles et les profils de température peuvent eux-mêmes être déterminés expérimentalement ou par modélisation. Dans notre cas, la concentration de ces espèces a été calculée à l'aide du code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)] (package CHEMKIN, [Kee et al. (1993b)]) et du mécanisme GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)]. Les partenaires de collision pris en compte pour les calculs sont les espèces majoritaires CH_4, O_2, H_2, CO, H_2O et CO_2. A noter que la molécule N_2 n'a pas été prise en compte car sa section efficace de collision pour le quenching de OH est très faible. En d'autres termes, la probabilité pour qu'une collision entre un radical OH excité et une molécule N_2 aboutisse à une désexcitation du radical OH est très faible [Copeland et al. (1988), Garland et Crosley (1986), Paul (1994), Paul (1995)].

- <u>Section efficace de quenching électronique</u>

La détermination des sections efficaces de collision pour OH est un aspect très important pour la prise en compte du quenching.

Un grand nombre de travaux [Garland et Crosley (1986), Copeland et al. (1988), Paul (1995)] ont été menés pour la mesure des sections efficaces de collision. Ces travaux ont permis de dégager quelques tendances majeures :

- les sections efficaces de collision dépendent du niveau rotationnel, de la nature de l'espèce collisionnelle, et de la température (varient en $1/\sqrt{T}$),
- peu de mesures ont été faites au niveau $A^2\Sigma^+$ ν'=1, cependant les résultats indiquent que les valeurs sont similaires à celles du niveau $A^2\Sigma^+$ ν'=0 [Paul (1995)].

Pour expliquer les variations des sections efficaces de collision, deux modèles théoriques sont proposés. Dans le modèle « collision-complex », proposé par Garland et Crosley (1986), la section efficace de collision pour une espèce « i » est donnée par la relation :

$$\sigma_i(T) \equiv \sigma_{cf}(T).\,Pr \int_0^\infty F_B(T,N).\,e^{-rN(N+1)}.\,dN \qquad \text{(IV.17)}$$

avec : σ_{cf} : Section efficace de formation du complexe OH-collisionneur à la température T [m²] ;

Pr : Probabilité au quenching d'avoir lieu pendant la durée de vie du complexe [sans dimension] ;

$F_B(T,N)$: Fraction de Boltzmann pour une température T et un niveau rotationnel N [sans dimension] ;

r : Facteur déterminé par la dépendance rotationnel de l'espèce collisionnelle [sans dimension].

Le modèle de Paul (1994), nommé « Harpooned model » propose un mécanisme de transfert électronique entre le radical OH et le partenaire de collision. Ce modèle permet de reproduire de façon satisfaisante les sections efficaces de collision mesurées et leur dépendance en fonction de la température. La loi théorique obtenue est représentée par la formule :

$$\sigma_i(T) \equiv P_A C_0 \left\{(1+h_c)e^{-h_c} + C_1 h_c^{2/\alpha}.\gamma\left(2-{}^{2}/_{\alpha}, h_c\right)\right\} \qquad \text{(IV.18)}$$

avec : P_A, C_0, C_1, C_2 et α : Constantes [sans dimension] ;

$\gamma(a,x)$: Fonction gamma incomplète ;

h_c : $h_c = C_2 \frac{300}{T}$

Les valeurs de P_A, C_0, C_1, C_2 et α pour les principaux partenaires de collision sont données dans le Tableau IV.6.

Collisionneurs :	**H_2O**	**CO_2**	**H_2**	**O_2**	**CO**	**NO**
P_A	1,120	0,770	0,330	0,537	0,846	1,003
C_0	15,955	15,418	12,848	14,892	14,536	27,157
C_1	2,251	1,391	1,360	1,327	1,664	1,8
C_2	4,302	8,205	3,079	3,866	6,206	1,269
α	3,12	3,22	3,5	3,95	4,6	3,9

Tableau IV.6. Valeur des constantes applicables au modèle de Paul (1994) pour le calcul du quenching

A noter que ce modèle ne tient pas compte du niveau rotationnel de la molécule. Pour améliorer sa précision, Bresson (2000) développe le modèle de Paul (1994) en introduisant une dépendance rotationnelle. La formulation est la suivante :

$$\begin{cases} \text{Pour } N<N_0 & {}^{\sigma_i(N)}/_{\sigma_i(0)} = 1 \\ \text{Pour } N_0<N<N_\infty & {}^{\sigma_i(N)}/_{\sigma_i(0)} = 1-\beta(N-N_0) \\ \text{Pour } N>N_\infty & {}^{\sigma_i(N)}/_{\sigma_i(0)} = 1-\beta(N_\infty-N_0) \end{cases} \qquad \text{(IV.19)}$$

avec : $N_\infty = a + bT$ et $\beta = \beta_{300} e^{\frac{T-300}{T\infty}}$

Où N_0, a, b, β_{300} et T_∞ sont des coefficients propres à chaque partenaire de collision et sont donnés dans le Tableau IV.7.

Partenaire de collision :	**H_2O**	**CO_2**	**Ar**	**N_2**	**H_2**	**O_2**	**CO**	**NO**
β_{300}	0,0542	0,1	0	0,22	0,08	0,09	0	0
a	8,4	8,4	8,4	3	8,4	8,4	8,4	8,4
b	0,007	0,007	0,007	0	0,007	0,007	0,007	0,007
N_0	3	0	0	0	0	3	0	0
T_∞	850	850	850	850	850	850	850	850

Tableau IV.7. Valeur des constantes pour la prise en compte du niveau rotationnel lors du calcul du quenching [Bresson (2000)]

La Figure IV.8. illustre la comparaison entre les sections efficaces de collision pour OH en fonction de la température modélisées par les modèles de Garland et Crosley (1986) et de Paul (1994) et les mesures expérimentales disponibles dans la littérature pour les principales espèces responsables du quenching. Notons que dans leur publication, Garland et Crosley (1986) n'ont pas fourni les valeurs de $\sigma_{cf}(T)$, Pr et a nécessaires au calcul de $\sigma_i(T)$. De ce fait, les valeurs de $\sigma_i(T)$ du modèle de Garland et Crosley (1986) ont été digitalisées (logiciel CurveUnscan) à partir des courbes présentées dans la publication de Paul (1994) pour tous les partenaires de collisions considérés dans cette étude, excepté pour le CH_4 dont la courbe n'est pas présentée dans la publication. Par ailleurs, le modèle de Bresson n'est pas représenté puisqu'il reprend le modèle de Paul en y ajoutant une dépendance rotationnelle. Les mesures expérimentales présentées ici ont été obtenues pour différents niveaux rotationnels (par exemple, les données de Copeland et al. (1985) sont fournies pour le niveau N=2 et les données de Paul (1995) sont fournies pour le niveau N=5). De ce fait, il n'y a pas de sens à inclure la dépendance rotationnel de Bresson dans le cas présent.

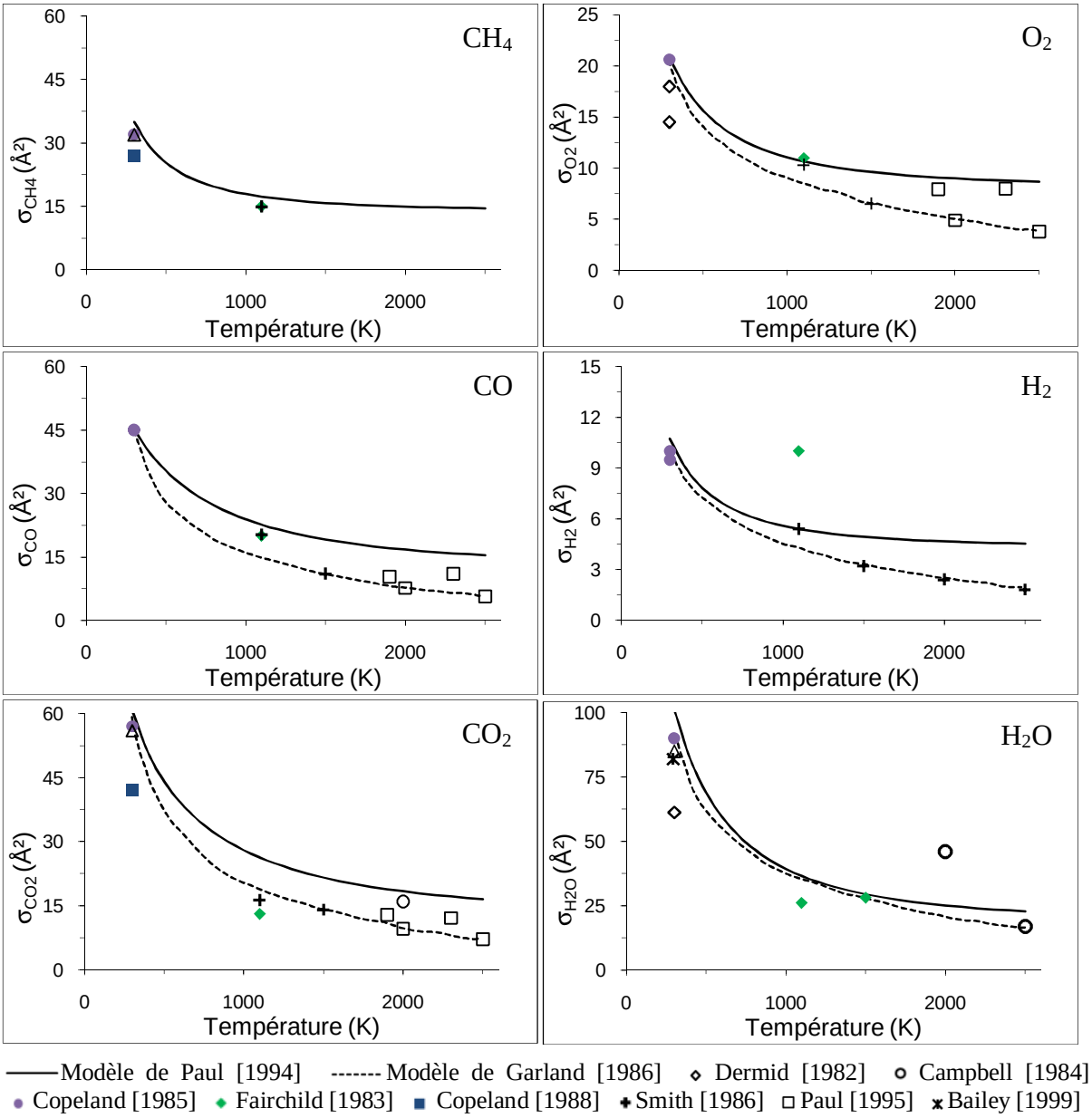


Figure IV.8. Sections efficaces de collision pour OH calculées avec les modèles de Paul (1994) et de Garland et Crosley (1986) comparées avec les données expérimentales de la littérature

Les résultats montrent que les modèles de Garland et Crosley (1986) et de Paul (1994) reproduisent assez bien les résultats expérimentaux. Le modèle de Garland et Crosley semble présenter le meilleur accord avec les résultats expérimentaux à haute température.

La Figure IV.9. présente les profils de quenching calculés avec les modèles de Garland et Crosley (1986), Paul (1994) et Bresson (2000) dans les flammes à contre-courants CH_4/air Φ=0,7 à 0,1 MPa (a) et 0,9 MPa (b). Rappelons que les profils de concentration des

espèces présentes dans la flamme ainsi que la température ont été calculés à l'aide du code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)] du package CHEMKIN II [Kee et al. (1993b)] et du mécanisme GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)]. Pour les calculs de quenching, les partenaires de collisions pris en compte sont CH_4, O_2, CO, H_2, CO_2 et H_2O excepté pour le modèle de Garland et Crosley (1986) où la section efficace de collision en fonction de la température n'est pas disponible pour CH_4.

A pression atmosphérique, les valeurs de quenching calculées, avec les différents modèles, dans les gaz brûlés de la flamme CH_4/air Φ=0,7 (T≈1800 K) sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature. En effet, les valeurs de quenching calculées par les modèles de Paul, Bresson et Garland et Crosley sont de $3{,}77.10^8\ s^{-1}$, $3{,}87.10^8\ s^{-1}$ et $3{,}46.10^8\ s^{-1}$ respectivement alors que les valeurs mesurées par Schwarzwald et al. (1987) (flamme CH_4/air, Φ=0,77 à 1,43) et Tsujishita et Hirano (1996) (flamme CH_4/air, Φ=1,19 et Φ=1,59) sont de $5{,}15.10^8\ s^{-1}$ et $5{,}6.10^8\ s^{-1}$ respectivement (valeurs moyennées sur les différentes richesses).

On remarque que le quenching varie très peu dans les gaz brûlés (<5% à 0,1 MPa et <3% à 0,9 MPa pour les trois modèles). Cela s'explique par le fait que, dans cette région, la température évolue très peu (de 1734 K à 1831 K pour la flamme à 0,1 MPa et de 1812 K à 1871 K pour la flamme à 0,9 MPa) et que la composition du mélange évolue peu également. En revanche, la variation du quenching est plus importante dans le front de flamme (environ 30% à 0,1 MPa et 20% à 0,9 MPa). Ces variations ont lieu dans les gradients de concentration de OH et leur influence sur le profil de OH est, par conséquent, moins importante (cf. partie 2.4, p. 165).

Pour la suite, les calculs seront effectués avec le modèle de Paul [1994] puisqu'il se présente comme le modèle le plus récemment publié dans la littérature.

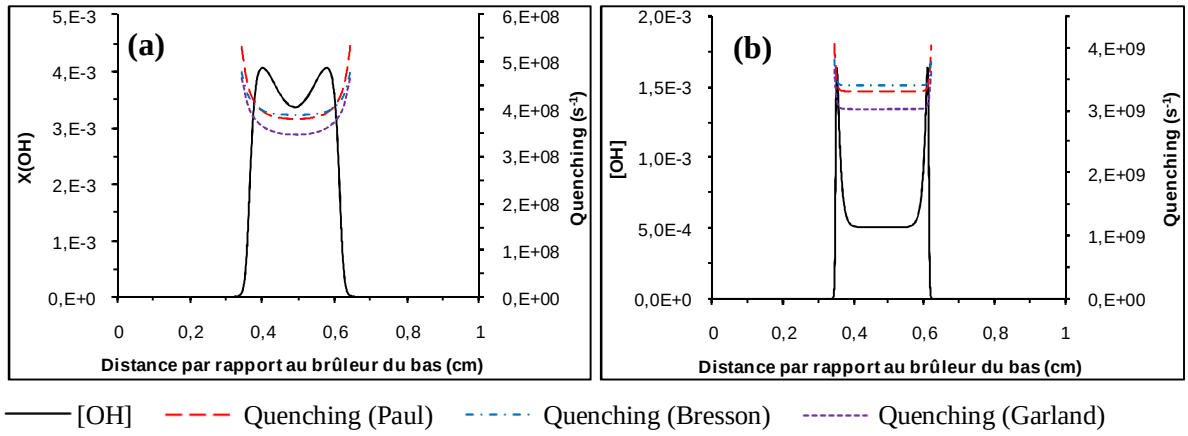


Figure IV.9. Profils de fraction molaire de OH simulés et du profils quenching calculés selon les modèles de Paul (1994), Bresson (2000) et Garland et Crosley (1986) dans les flammes à contre-courants CH_4/air, Φ=0,7 à 0,1 MPa (a) et 0,9 MPa (b)

2.3.2. Les Transferts d'Energie Vibrationnels (VET)

Les VET (pour *Vibrational Energy Transfer*) sont des transferts de population d'un niveau vibrationnel vers un autre. La température vibrationnelle caractéristique de l'état électronique $A^2\Sigma^+$ est de 5133 K. De ce fait, pour une température de flamme d'environ 2000 K, les transferts d'énergie vibrationnels exothermiques (du niveau ν'=1 vers le niveau ν'=0) sont favorisés par rapport aux transferts endothermiques (du niveau ν'=0 vers le niveau ν'=1) [Campbell (1984)]. Par la suite, les transferts du niveau ν'=0 vers le niveau ν'=1 seront donc négligés.

En s'appuyant sur les mesures expérimentales de German (1976), Lengel et Crosley (1978), Smith et Crosley (1983), Copeland et al. (1988), Burris et al. (1988), Steffens (1995), Paul (1995), Williams et Crosley (1996) et Hartlieb et al. (1997), Bresson [2000] a modélisé les VET avec le même formalisme que le quenching :

$$\sigma_{Vi}(T) \equiv P'_A C'_0 \left\{(1+h'_c)e^{-h'_c} + C'_1 h'^{2/\alpha'}_c . \gamma\left(2 - {}^2/_{\alpha'}, h'_c\right)\right\} \qquad \text{(IV.20)}$$

avec : $\sigma_{Vi}(T)$: Section efficace de VET pour une espèce i [m²] ;

P'_A, C'_0, C'_1, C'_2 et α' : Constantes [sans dimension] ;

$\gamma(a, x)$: Fonction gamma incomplète ;

h'_c : $h'_c = C'_2 \frac{300}{T}$

Les constantes employées pour le calcul des sections efficaces de VET sont présentées dans le Tableau IV.8.

Collisionneurs :	**H_2O**	**CO_2**	**Ar**	**N_2**	**H_2**	**O_2**	**CO**	**NO**
P'_A	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
C'_0	0,08	8,03	0,07	1,35	0,29	0,76	3,00	2,70
C'_1	3,60	4,48	4,62	3,66	1,36	11,20	1,66	1,80
C'_2	5,70	1,06	3,05	5,84	3,08	1,11	6,20	1,27
α'	1,01	1,14	3,76	2,05	3,50	38,10	4,60	3,90

Tableau IV.8. Valeurs des constantes applicables au modèle de Bresson (2000) pour le calcul des VET

La prise en compte du niveau rotationnel de OH lors du calcul des VET est définie avec les mêmes lois que le quenching (équation (IV.19), p. 156). Les constantes nécessaires au calcul, identiques quel que soit le partenaire de collision, sont définies de la façon suivante :

- $\beta'_{300} = 0{,}09$;
- $a' = 10$;
- $b' = 0$;
- $N'_0 = 0$;
- $T'_\infty = \infty$.

A noter que ce modèle n'indique pas vers quels niveaux rotationnels les VET ont lieu. Actuellement, ce mécanisme de peuplement n'est pas encore bien connu. Cependant, il a été observé, au cours de plusieurs travaux, qu'après un transfert d'énergie vibrationnel entre les bandes $\nu'=1$ et $\nu'=0$, le peuplement des niveaux rotationnels du niveau $\nu'=0$ suit une loi de Boltzmann. On parle alors de thermalisation. Néanmoins, les résultats présentés dans les publications ne sont pas toujours en accord. Ainsi, les travaux de Lengel et Crosley (1975), Hartlieb et al. (1997) et Copeland et al. (1988), montrent que la distribution de la population des niveaux rotationnels suit la loi de Boltzmann avec une température supérieure à celle du milieu alors que Williams et Crosley (1996) ont observé une distribution pouvant correspondre à la superposition de deux distributions de type Boltzmann avec deux températures différentes.

Pour analyser la distribution de la population des niveaux rotationnels après les VET, le spectre de fluorescence des flammes CH_4/air à contre-courants de richesse 0,7 à pression atmosphérique a été mesuré. L'excitation a été effectuée suivant la stratégie exposée dans la partie 1.2.1. (à savoir une excitation sur la raie $P_1(7)$ de la bande A-X(1,0)) en régime linéaire. Le dispositif expérimental est présenté dans la partie 3.2.3. La fluorescence de OH est collectée en bande fine au moyen d'un spectromètre dont les fentes d'entrée et de sortie sont ajustées de façon à obtenir une résolution spatiale de 100 µm et une résolution spectrale de 0,25 Å. La mesure est réalisée au pic de concentration de OH sur la flamme du haut ce qui correspond, d'après la modélisation, à une température adiabatique d'environ 1800 K. Le spectre expérimental est comparé au spectre simulé par le logiciel LIFBASE [Luque et Crosley (1999)] à 1700 et 3500 K (Figure IV.10.). Les spectres sont présentés entre 3050 et 3120 Å où l'influence des émissions du niveau ν'=1 sont négligeables. Les résultats montrent que la distribution rotationnelle au niveau ν'=0 suit la loi statistique de Boltzmann pour une température de 3500 K (± 300 K), supérieure à la température au point de mesure, ce qui concorde avec les résultats de Lengel et Crosley (1975), Hartlieb et al. (1997) et Copeland et al. (1988).

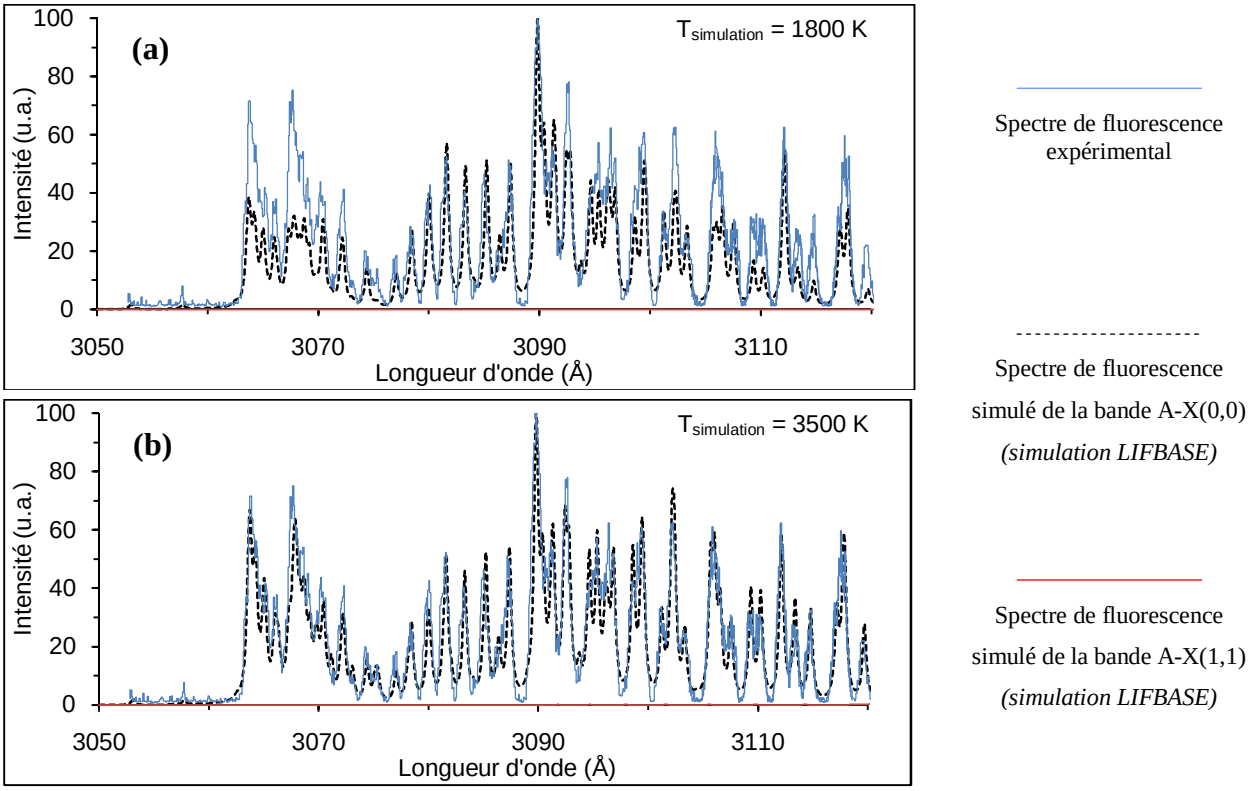


Figure IV.10. Comparaison entre le spectre de fluorescence de OH expérimental et les spectres modélisés avec une température de 1800 K (a) et une température de 3500 K (b)

La Figure IV.11. présente les profils calculés de VET au travers des flammes CH_4/air Φ=0,7 à 0,1 MPa (a) et 0,9 MPa (b). Comme pour le quenching, les calculs de VET ont été réalisés dans le domaine de présence de OH à l'aide des profils de concentration d'espèces et de température calculés à l'aide du code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)] (CHEMKIN II [Kee et al. (1993b)]) et du mécanisme GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)].

Les résultats montrent que, comme pour le quenching, les variations du taux de VET sont relativement faibles dans les gaz brûlés de la flamme (10% à 0,1 MPa et 6% à 0,9 MPa) et sont plus importantes dans le front de flamme où les gradients de concentration sont élevés (55% à 0,1 MPa et 25% à 0,9 MPa). Néanmoins, ces variations ayant lieu dans les gradients de concentration, leur influence sur les profils de concentration de OH est relativement faible. Cela montre que, dans notre cas, les VET peuvent être négligés à une pression donnée.

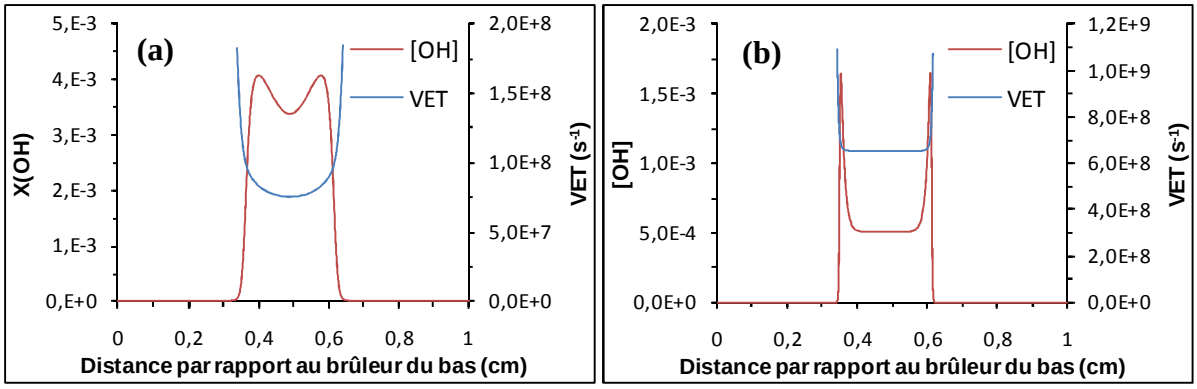


Figure IV.11. Profils de fraction molaire de OH simulés et profils de VET calculés du niveau ν'=1 vers le niveau ν'=0 dans les flammes CH_4/air, Φ=0,7 à 0,1 MPa (a) et 0,9 MPa (b)

2.3.3. Les Transferts d'Energie Rotationnels (RET)

Les redistributions intra-bandes par Transfert d'Energie Rotationnels (RET) sont des processus extrêmement rapides. Comme pour les VET et le quenching, les RET dépendent du niveau rotationnel impliqué, du partenaire de collision et de la température. La prise en compte de ces phénomènes est très complexe et nécessite l'emploi de modèles sophistiqués tels que le code LASKIN [Bülter et al. (2004)]. Généralement, lors des analyses par FIL en régime linéaire, le signal de fluorescence est collecté en bande large. De cette façon, il est possible de collecter l'ensemble des radiations émises par les bandes A-X(0,0) et A-X(1,1) et

ainsi d'éliminer l'influence des RET. Ainsi, dans le cas de la mesure de OH en régime linéaire de fluorescence avec détection en bande large, l'influence des RET est négligée.

Dans le cas de la mesure de OH par FIL avec détection en bande fine, le signal est collecté sur les raies $P_2(7) + P_1(8) + Q_2(14)$ de la bande A-X(0,0). Or, il a été montré dans la partie 2.3.2. que les redistributions de population de OH du niveau $\nu'=1$ vers le niveau $\nu'=0$ suivent une loi de statistique de Boltzmann à une température supérieure à la température du milieu. De ce fait, les variations de redistribution de population entre les niveaux rotationnel du niveau $\nu'=0$ ont lieu dans les zones pour lesquelles la température du milieu va varier, c'est-à-dire dans les zones de gradients de OH. Par conséquent, il est très probable que l'influence de ces variations sur les profils de concentration de OH soit faible. Ainsi, dans notre cas, les RET sont négligés.

2.3.4. Facteur G.Ω.V

Le facteur G.Ω.V (où G représente le gain du dispositif optique, $\Omega/4\pi$ la fraction de l'angle solide de collection et V le volume de mesure) est défini par les paramètres du dispositif expérimental. En pratique, la détermination expérimentale ou théorique de ces termes est difficile et affectée d'une grande incertitude. Il est donc préférable d'avoir recours à une calibration des signaux de fluorescence induite par laser au moyen d'autres techniques. Cela comprend la détermination du facteur G.Ω.V par diffusion Rayleigh [Idir (1995)] ou encore la mesure de la concentration absolue de l'espèce en un point (généralement dans les gaz brûlés) à l'aide de techniques d'absorption telles que l'absorption laser simple passage [Anderson et al. (1982)] ou la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS) [Pillier (2003)]. Pour la mesure d'espèces stables, une autre technique consiste à ensemencer le milieu avec l'espèce étudiée et à tracer une droite d'étalonnage du signal de fluorescence en fonction de la concentration de l'espèce (par exemple NO) [Thomsen (1999), Lee et al. (2007)]. Dans notre cas, la calibration du signal de fluorescence de OH se fera par absorption laser simple passage dans les gaz brûlés des différentes flammes.

2.4. Influence des corrections sur la forme des profils

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'influence de la fraction de Boltzmann, du rendement quantique et du recouvrement spectral sur le signal de fluorescence dans les flammes à contre-courants.

2.4.1. Variation des paramètres de fraction de Boltzmann, du rendement quantique et du recouvrement spectral avec la pression

La Figure IV. 12. présente les variations des paramètres de fraction de Boltzmann, de rendement quantique et de recouvrement spectral avec la pression. Les calculs ont été réalisés pour des flammes CH_4/air Φ = 0,7 dans les gaz brûlés suivant les méthodes exposées dans ce chapitre (nb. élargissement collisionnel de la raie OH calculé suivant la méthode « usuelle » (cf. partie 2.1.2.2., p. 143) ; rendement quantique calculé suivant la méthode de Paul (cf. partie 2.3.1., p. 153)). Pour cela, la température adiabatique de flamme et la concentration des principales espèces collisionnelles dans les gaz brûlés ont été simulées à l'aide du code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)] issu du package CHEMKIN [Kee et al. (1993b)] et le mécanisme cinétique GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)]. Dans notre cas, cette approche a été suivie car nous ne disposons pas de mesures expérimentales des profils de température et d'espèces majoritaires expérimentaux au sein des flammes et la modélisation présente le grand avantage de fournir l'ensemble de ces informations simultanément.

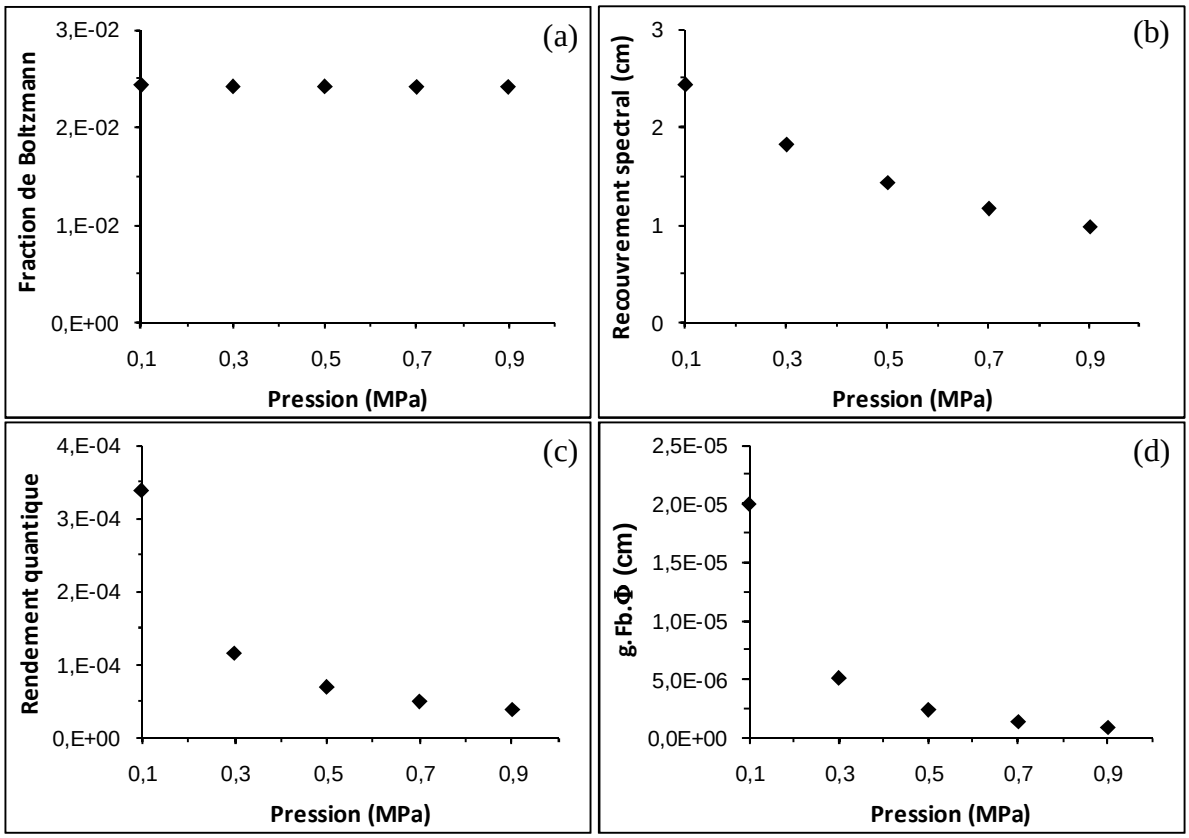


Figure IV. 12. Evolution des paramètres F_b (a), g (b) et Φ (c) et de leur produit (d) en fonction de la pression (0,1 - 0,9 MPa), calculés pour des flammes CH_4/air de richesse 0,7

On remarque que, dans les gaz brûlés des flammes à contre-courants, la fraction de Boltzmann est globalement constante lorsque la pression augmente (variations inférieures à 1%) puisque la température adiabatique des flammes CH_4/air varie peu avec la pression (variation de 20 K entre 0,1 et 0,7 MPa, cf. Tableau V.1., p. 203). Le recouvrement spectral diminue lorsque la pression augmente (Figure IV. 12. (b)), ce qui est lié à l'élargissement de la raie d'absorption de OH (cf. partie 2.1.2., p. 141, de ce chapitre). La Figure IV. 12. (c) montre que le rendement quantique varie de manière importante avec la pression (variation selon une fonction 1/P). Par conséquent, comme le montre la Figure IV. 12. (d), le produit $g.F_b.\Phi$ diminue de manière importante avec la pression (facteur ≈ 20 entre 0,1 et 0,9 MPa).

2.4.2. Influence de la variation des paramètres de fraction de Boltzmann, du rendement quantique et du recouvrement spectral sur le profil de OH

D'après l'équation (IV.2) présentée à la page 139 de ce chapitre, le signal de fluorescence est proportionnel à la concentration de OH via la relation :

$$\varphi(t) \propto N_{OH}.\left(F_b(J'',v'',T).\frac{\sum\left(A_{J'J''}\right)_{obs}}{A_{eff}+Q_{eff}}.g(\Phi_{las},\Phi_{abs})\right) \qquad \text{(IV.21)}$$

Afin d'évaluer l'influence des paramètres de fraction de Boltzmann, de rendement quantique et de recouvrement spectral, le profil du signal de fluorescence a été calculé en s'appuyant sur le profil de concentration de OH et sur les paramètres de recouvrement spectral, de rendement quantique et de fraction de Boltzmann calculés. Comme précédemment, la densité de population N_{OH}, la température et les profils de concentration des principales espèces collisionnelles ont été simulés à l'aide du code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)] issu du package CHEMKIN [Kee et al. (1993b)] et le mécanisme cinétique GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)].

L'influence des variations des trois paramètres sur le signal de fluorescence est évaluée en comparant le signal de fluorescence φ(t) à la densité de population de OH.

Les figures IV.13. et IV.14. présentent les profils relatifs de fluorescence estimés à partir de l'équation (IV.21) et de densité de population de OH dans les flammes CH_4/air à contre-courants, de richesse 0,7, à des pressions de 0,1 et 0,9 MPa respectivement. Le calcul des signaux de fluorescence est réalisé en tenant compte individuellement du paramètre de recouvrement spectral (a), de la fraction de Boltzmann (b), du rendement quantique de fluorescence (c) puis des trois paramètres simultanément (d).

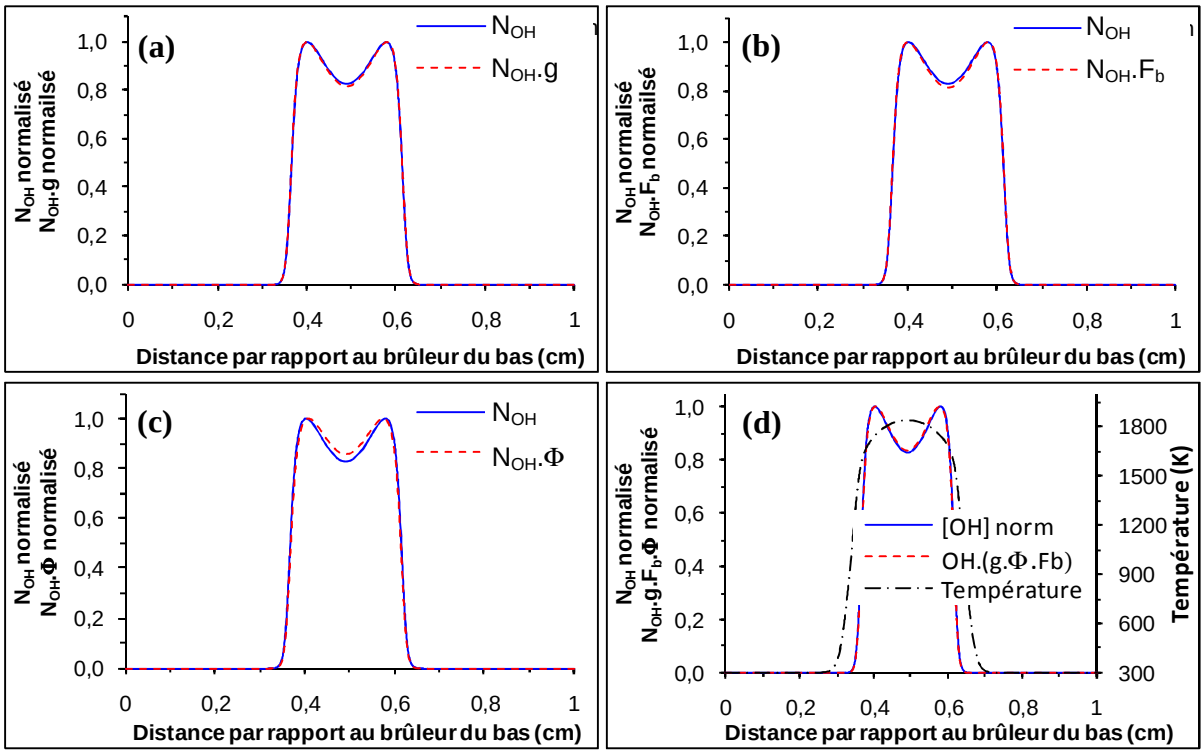


Figure IV.13. Profil simulé de N_{OH} normalisé de la flamme CH_4/air, Φ=0,7, P=0,1 MPa, et profil de N_{OH} multiplié par le recouvrement spectral « g » (a), la fraction de Boltzmann « Fb » (b), le rendement quantique de fluorescence « Φ » (c) et les trois paramètres simultanément (d)

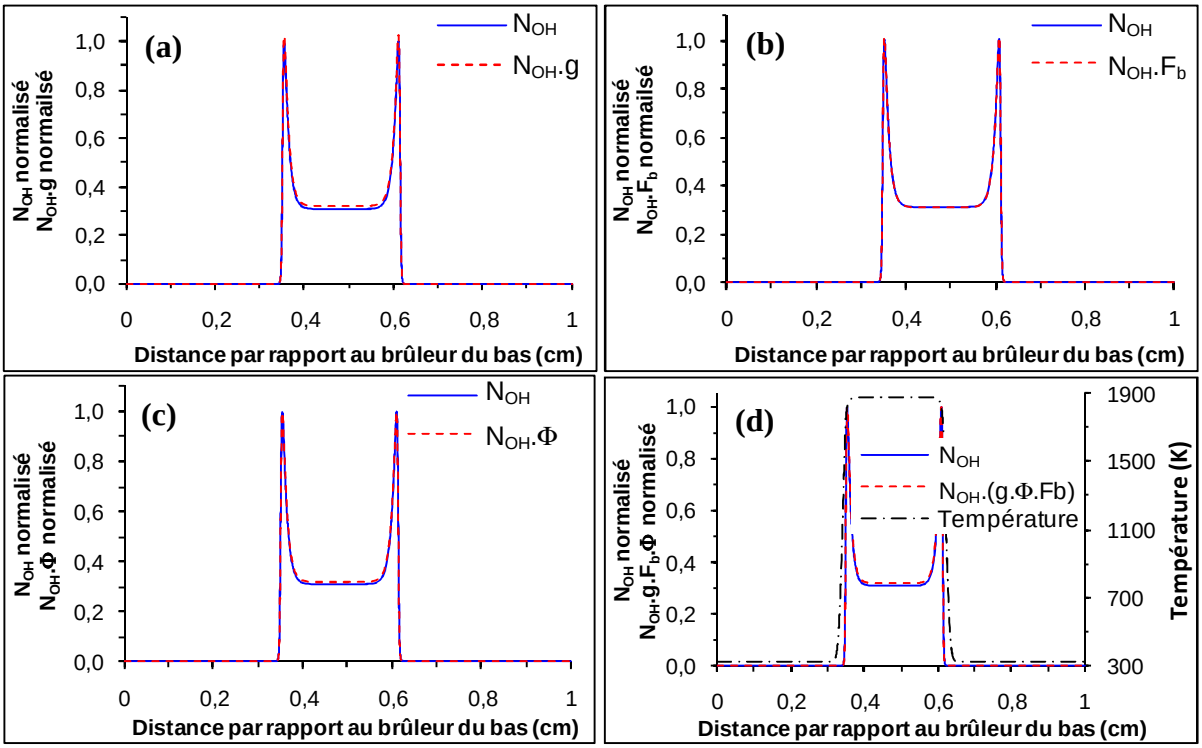


Figure IV.14. Profil simulé de N_{OH} normalisé de la flamme CH_4/air, Φ=0,7, P=0,9 MPa, et profil de N_{OH} multiplié par le recouvrement spectral « g » (a), la fraction de Boltzmann « Fb » (b), le rendement quantique de fluorescence « Φ » (c) et les trois paramètres simultanément (d)

Les résultats montrent que les profils de fluorescence calculés et normalisés sont très proches des profils de concentration de OH normalisés. Cela montre que, dans nos conditions, si chaque profil est calibré en concentration absolue par une technique annexe, il n'est pas nécessaire de tenir compte de la fraction de Boltzmann, du rendement quantique et du paramètre de recouvrement spectral le long de la flamme. La principale explication à cette observation se trouve dans la forme du profil de OH, que l'on peut décomposer en trois phases (Figure IV.15.) :

- gaz frais (zone 1), zone dans laquelle le radical OH n'est pas présent ;
- front de flamme (zone 2), zone de formation de OH, traduite par des gradients importants de température, et de concentrations des espèces réactives présentes au sein de la flamme (dont OH) ;
- gaz brûlés (zone 3), très faible évolution de la température et de la concentration des espèces présentes au sein de la flamme.

Les variations de la fraction de Boltzmann, du rendement quantique de fluorescence et du recouvrement spectral ont lieu principalement au sein du front de flamme (variations importantes de la température et de la concentration des partenaires de collision). Toutefois, dans cette zone, les gradients de OH sont également importants et par conséquent, les variations du signal de fluorescence sont beaucoup moins ressenties.

Dans les gaz brûlés, la température et la concentration des partenaires de collision sont relativement stables et, de ce fait, les variations de la fraction de Boltzmann, du rendement quantique de fluorescence et du recouvrement spectral sont faibles. Par conséquent, la variation du signal de fluorescence dans cette zone est similaire à la variation de la concentration de OH.

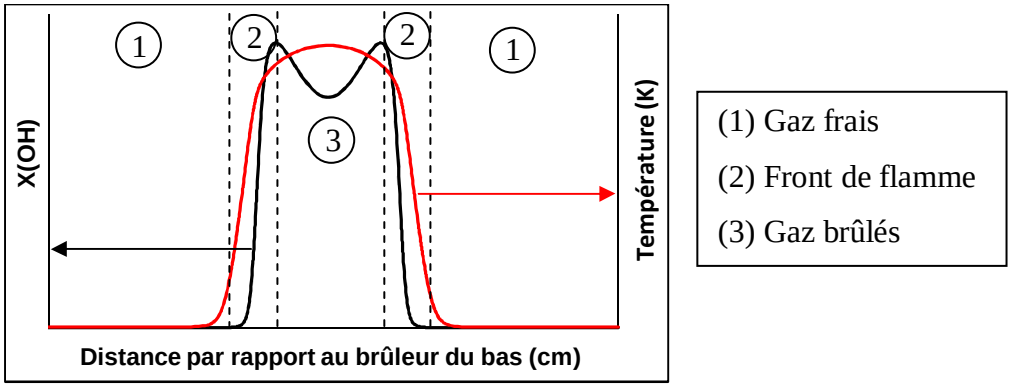


Figure IV.15. Représentation schématique d'un profil de OH et d'un profil de température typiquement observés dans une flamme à contre-courants CH_4/air et des zones d'intérêt pour décrire les variations de la fraction de Boltzmann, du rendement quantique de fluorescence et du recouvrement spectral dans le cadre d'une mesure de OH par FIL.

En définitive, les résultats montrent que les variations de la fraction de Boltzmann, du rendement quantique de fluorescence et du recouvrement spectral sont négligeables le long du profil de concentration relative de OH. Néanmoins, comme cela a été montré dans la partie précédente, ces variations peuvent devenir importantes lorsque la pression varie. Dans la mesure où, dans notre cas, la concentration de OH est calibrée en absolu pour chaque flamme étudiée, il est possible de ne pas tenir compte des variations de la fraction de Boltzmann, du rendement quantique de fluorescence et du recouvrement spectral le long des flammes à contre-courants.

3. Dispositifs expérimentaux

3.1. Appareillage

Au sein de cette partie, les appareils employés pour réaliser les mesures des profils de OH par FIL sont présentés. Dans notre cas, la mesure de OH par FIL comprend les mesures par FIL proprement dites ainsi que la calibration de la mesure par absorption. La calibration de la mesure par absorption se décompose en deux étapes, à savoir la détermination de la longueur d'absorption par PLIF (de l'anglais *« Planar Laser Induced Fluorescence »*) ainsi que la mesure par absorption.

Afin d'aider le lecteur à se préfigurer l'emplacement des différents éléments, la Figure IV.16. présente le schéma des installations pour la mesure de OH par LIF (mesure point par point) et par PLIF (mesure 2D). Pour simplifier le schéma, l'emplacement des appareils pour les mesures de OH par absorption n'est pas présenté.

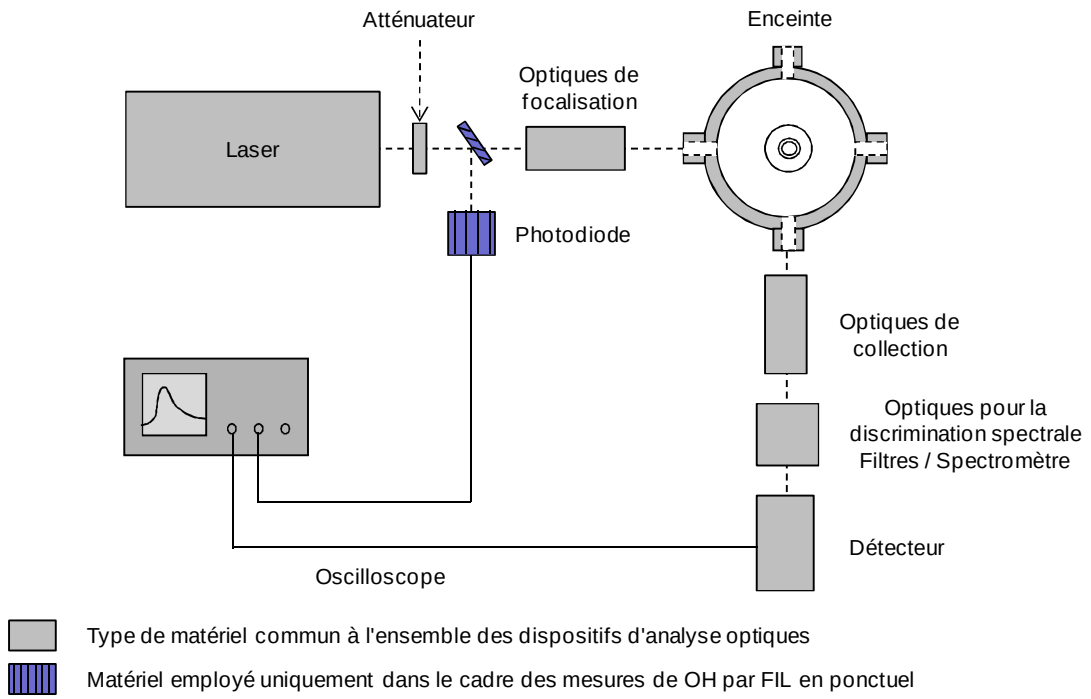


Figure IV.16. Présentation générale de la disposition du matériel pour la mesure de OH

3.1.1. Laser

Pour obtenir un faisceau laser accordé autour de 300 nm, nous disposons d'un laser à colorant (Spectra Physics, modèle Quanta-Ray PDL-2) pompé par un laser Nd:YAG (Spectra Physics, modèle Quanta-Ray DCR-3). Le faisceau émis est ensuite doublé en fréquence au sein d'un WEX (Wavelength EXpander) avant d'être dirigé par un système optique au centre de la flamme à analyser.

- <u>Laser de pompe : Nd:YAG</u>

Le laser Nd:YAG est un laser à solide. Son milieu actif est composé d'une matrice de $Y_3A_{l5}O_{12}$ (Grenat d'Yttrium-Aluminium) contenant des ions actifs de néodyme Nd^{3+}. On peut le décomposer en trois parties :

- l'oscillateur ;
- l'amplificateur ;
- le doubleur.

L'oscillateur se compose d'une cavité résonante dans laquelle est placé le milieu actif. Le résonateur est constitué de deux miroirs dont le premier est totalement réfléchissant et le second semi-transparent. Des lampes flash excitent le milieu actif et entraînent une inversion de population. Les photons émis par émission spontanée, sont réfléchis par les miroirs, traversent plusieurs fois le milieu actif, avec amplification par émission stimulée à chaque passage. Le faisceau laser obtenu est émis à la longueur d'onde de 1064 nm. Une « porte optique » (cellule de Pockels) permet d'obtenir des impulsions laser de courte durée (6 ns) à une cadence de 10 Hz.

L'amplificateur est composé d'un milieu actif (cristal de Nd:YAG) également excité par des lampes flash. Le faisceau laser issu de l'oscillateur traverse le milieu actif et, via l'émission stimulée, augmente l'énergie du faisceau.

Le doubleur est un cristal de Potassium Dideutérium Phosphate (KDP). Les propriétés optiques non linéaires du cristal permettent de doubler la fréquence du faisceau incident et d'obtenir ainsi un faisceau à 532 nm. L'efficacité en énergie de la conversion est de l'ordre de 40%.

A la sortie du laser Nd:YAG, l'énergie par impulsion laser délivrée est de l'ordre de 300 mJ à 1064 nm, pour un diamètre de faisceau d'environ 6 mm.

- Laser à colorant

Le laser à colorant est un laser accordable composé d'un milieu actif (colorant dissous dans un solvant) et d'une source d'excitation (faisceau issu du laser Nd:YAG). L'avantage de ce type de laser est qu'il peut être accordé sur une large gamme de fréquence selon le choix du colorant. Au cours des mesures des profils de OH par Fluorescence Induite par Laser, le colorant utilisé est la Rhodamine 590 diluée dans du méthanol, qui a une bande d'émission centrée autour de 560 nm. Ainsi, suite au doublage en fréquence au sein du WEX (présenté ci-après), la longueur d'onde en sortie de laser est centrée autour de 280 nm. Lors des mesures de concentration de OH par absorption, le colorant employé est un mélange de Rhodamine 640 et de DCM diluée dans un mélange de méthanol et d'éthanol. La longueur d'onde en sortie de laser est centrée autour de 309 nm. A la sortie du laser, le diamètre du faisceau est d'environ 6 mm et son énergie est d'environ 50 mJ.

Il est important de noter que la longueur d'onde émise par le laser à colorant varie légèrement en fonction du temps (de l'ordre de quelques picomètres toutes les heures). Ce problème est principalement lié aux effets thermiques générés par le faisceau laser induisant la dilatation et la variation des indices de réfraction des composants à l'intérieur du laser. Or, le signal de fluorescence dépend de la densité spectrale d'énergie laser (cf. équation (IV.2), p. 139) et, par conséquent, les variations en longueur d'onde du faisceau entraînent une variation du signal de fluorescence. De plus, les variations en longueur d'onde du faisceau laser entraînent une altération de l'efficacité du doublage du cristal doubleur (présenté ci-après) et une diminution de l'énergie du faisceau doublé.

Expérimentalement, les variations en longueur d'onde sont très compliquées à prendre en compte. Dans notre cas, un grand soin a été attaché pour limiter les erreurs expérimentales liées à ces déviations (cf. partie 3.2.4. de ce chapitre). De même, afin de limiter la diminution d'énergie laser associée aux variations en longueur d'onde, l'orientation du cristal doubleur est optimisée très régulièrement.

- Doubleur de fréquence (Wavelength EXpander)

Le WEX (Wavelength EXpander) contient un cristal doubleur de fréquence. Le faisceau issu du laser à colorant est dirigé, au moyen d'un prisme et d'un miroir, vers le cristal doubleur. Le WEX dispose d'un système, appelé *« auto-tracking »*, permettant de régler automatiquement l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident lorsque la longueur d'onde varie. Néanmoins, au cours de cette thèse, ce système était défectueux et, par conséquent, l'orientation du cristal a été optimisée manuellement. L'efficacité de doublage est d'environ 20%. L'émission résultante est ensuite envoyée vers un Pellin Broca afin de séparer angulairement le faisceau doublé ($\lambda \approx 280$ nm) et la partie residuelle du faisceau non doublé ($\lambda \approx 560$ nm). Le faisceau doublé en longueur d'onde est alors orienté vers la sortie du laser. La part du faisceau non doublée est bloquée en sortie de laser au moyen d'un piège. A la sortie du laser, le faisceau est polarisé horizontalement, son diamètre est d'environ 6 mm et son énergie est comprise entre 2 et 8 mJ selon le colorant (DCM + Rhodamine 640 ou Rhodamine 590, respectivement).

3.1.2. Photodiodes

Les photodiodes (Newport, modèle 818-BB-22) sont employées au cours des mesures par FIL afin de contrôler les variations d'énergie du laser et pour la synchronisation des acquisitions entre les photodiodes, le photomultiplicateur et l'oscilloscope. Ces photodiodes disposent d'un temps de montée inférieur à 1,5 ns. Leur courbe de réponse en fonction de la longueur d'onde est présentée sur la Figure IV.17.

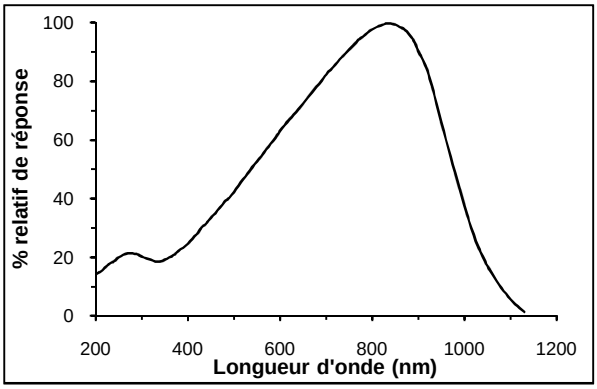


Figure IV.17. Réponse spectrale des photodiodes (Newport, modèle 818-BB-22)

Les photodiodes sont également employées dans le cadre des mesures par absorption afin de mesurer l'énergie du faisceau laser avant et après le passage dans la flamme.

La linéarité entre l'énergie lumineuse captée par la photodiode et l'énergie du faisceau laser, mesurée par un joulemètre (Gentec, modèle QE12SP-H-MB-D0l + amplificateur QE-X), a été vérifiée. Un exemple de résultat est présenté dans la partie 3.2.1. (p. 181).

3.1.3. Spectromètre

Un spectromètre est employé pour les mesures par FIL avec détection en bande fine et pour les mesures des spectres de fluorescence.

Le spectromètre (Jobin-Yvon, modèle HRS-2) possède une focale de 500 mm et est équipé d'un réseau de diffraction de 1200 trais par millimètre, blazé à 500 nm. Les dimensions (largeur et hauteur) des fentes d'entrée et de sortie peuvent être ajustées manuellement au moyen de vis micrométriques afin de régler les résolutions spatiale et spectrale.

La rotation du réseau peut se faire soit manuellement, soit au moyen d'un moteur, proposant différentes vitesses de rotation. Ce système permet, notamment, l'acquisition de spectres de fluorescence, où la longueur d'onde du laser est fixe et le spectromètre balaie spectralement le signal de fluorescence.

3.1.4. Filtres optiques

Plusieurs filtres optiques ont été employés lors des mesures avec détection de la fluorescence en bande large afin de définir la bande passante de la collection et de protéger les détecteurs des perturbations liées aux rayonnements parasites (diffusion Rayleigh par exemple).

Lors des mesures de OH par FIL en bande large avec un faisceau laser focalisé, un filtre passe-bande (LOT-Oriel, modèle 313FS25-25) a été employé afin de collecter la fluorescence de OH sur les bandes A-X(0,0) et A-X(1,1). La courbe de transmission du filtre est présentée sur la Figure IV.18.

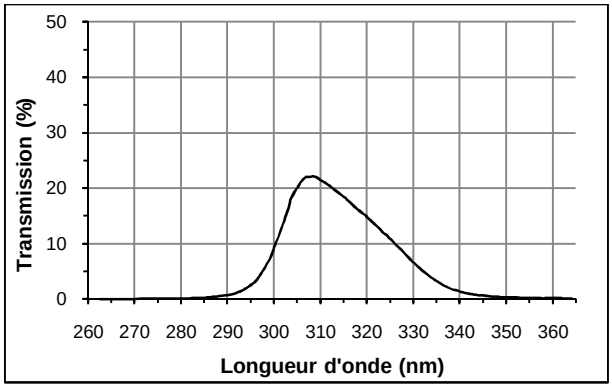


Figure IV.18. Courbe de transmission du filtre passe-bande LOT-Oriel (modèle 313FS25-25)

Lors des mesures de OH par PLIF un ensemble de deux filtres (Melles Griot, modèles UG11 et WG295) a été employé afin de collecter la fluorescence de OH sur les bandes A-X(0,0) et A-X(1,1). Les courbes de transmission sont présentées sur les figures IV.19. (a) et (b).

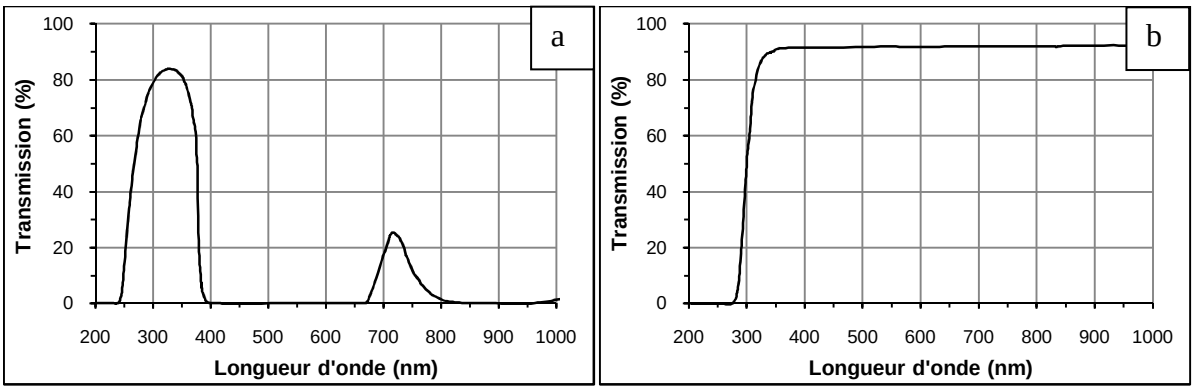


Figure IV.19. Courbes de transmission des filtres (a) UG11 (b) WG295

3.1.5. Photomultiplicateur

Le photomultiplicateur (Photonis, modèle XP2020Q) est un détecteur très sensible. Il permet d'amplifier le signal lumineux et de le transformer en signal électrique. Sa réponse spectrale est présentée sur la Figure IV.20. Le temps de montée de l'anode du photomultiplicateur est de 1,5 ns.

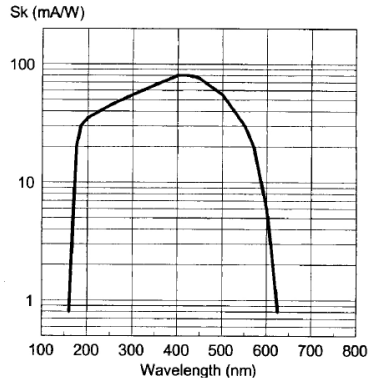


Figure IV.20. Réponse spectrale du photomultiplicateur Photonis XP2020Q

Lors des expériences, le photomultiplicateur est alimenté avec une tension de 2000 V, ce qui permet d'obtenir un gain important de $3{,}55.10^6$ et de travailler avec des signaux dont l'intensité est relativement faible. La courbe de gain de l'appareil en fonction de la tension est présentée sur la Figure IV.21 (données constructeur). La linéarité de la réponse du photomultiplicateur en fonction de la tension aux bornes a été vérifiée expérimentalement.

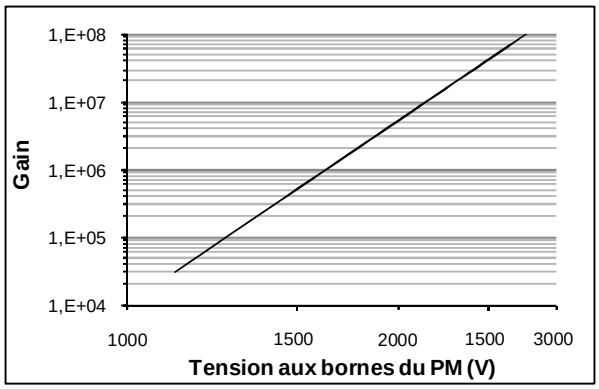


Figure IV.21. Gain du photomultiplicateur Photonis XP2020Q en fonction de la tension

3.1.6. Oscilloscope numérique

Les signaux issus des photodiodes et du photomultiplicateur sont traités par un oscilloscope numérique (Tektronix, modèle TDS5104B) doté d'une bande passante analogique de 1 GHz. Il est possible de réaliser des échantillonnages à l'aide de l'oscilloscope et, ainsi, de moyenner les mesures sur plusieurs centaines de tirs laser. De cette façon, le bruit des mesures peut être fortement atténué. Notons que le signal de fluorescence et les intensités des tirs laser sont mesurés au pic temporel du signal.

Par ailleurs, l'oscilloscope peut-être relié à un ordinateur via une connexion « LAN », ce qui permet de réaliser des spectres de fluorescence. L'acquisition et le traitement des données en cours de mesure se fait au moyen d'un programme Labview développé au sein du laboratoire.

3.1.7. Caméra intensifiée

Au cours des mesures par PLIF, la fluorescence est mesurée au moyen d'une caméra CCD (Coupled Charge Device) intensifiée et pulsée PI-MAX2 (Princeton Instrument). Le schéma de la caméra est présenté sur la Figure IV.22.

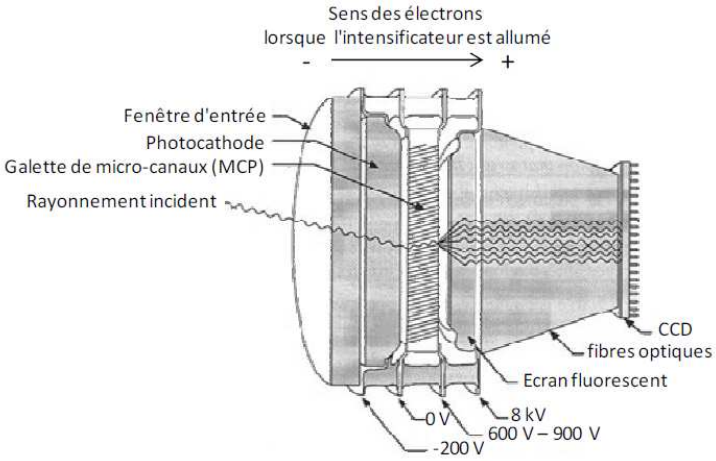


Figure IV.22. Schéma de principe de la caméra intensifiée

Lors de l'acquisition d'une image, la lumière incidente frappe la photocathode. L'effet photoélectrique induit entraîne l'expulsion d'électrons. Ceux-ci vont être attirés par la galette de micro-canaux (ou MCP pour *MicroChannel Plate*). Les électrons sont alors accélérés au

sein du MCP puis multipliés. A la sortie du MCP, les électrons sont encore accélérés au moyen d'un voltage constant très élevé (5 à 8 kV) avant de frapper un écran de phosphore où l'image d'électrons est convertie en image de photons. L'image ainsi produite est alors guidée vers le capteur CCD au moyen de fibres optiques.

Notons que l'intensificateur permet d'obturer ou d'exposer la caméra à la lumière très rapidement (de l'ordre de quelques ns), d'où le terme caméra « pulsée ». Dans notre cas, cela permet de limiter le temps d'ouverture au temps nécessaire pour observer l'ensemble du signal de fluorescence (100 ns dans notre cas) et, par conséquent, de limiter l'importance des lumières parasites tels que, par exemple, la chimiluminescence de la flamme. Un générateur de délais (Stanford, modèle DG535) cadencé à 10 Hz est employé afin de synchroniser l'ouverture de la caméra avec le tir laser.

Le détecteur CCD est un matériau constitué d'un réseau de récepteurs photoélectriques en silicium placés côte à côte. Ces récepteurs sont nommés « pixels » (*picture element*). Le détecteur permet de transformer les photons en électrons et de les accumuler au cours de la mesure. Une fois la mesure terminée, le signal est traité par la caméra, digitalisé puis envoyé vers un ordinateur pour l'analyse. Le modèle employé ici (Kodak, modèle 1003M) présente une matrice de pixel 1024 × 1024 de 13,1 mm en hauteur et en largeur.

Un objectif Nikon, de focale fixe f = 105 mm (modèle UV-105 F4.5), permet de faire la mise au point de l'image de la flamme sur le capteur CCD de la caméra.

3.2. Dispositif expérimental employé pour les mesures par FIL en ponctuel

La Figure IV.23. présente le dispositif expérimental employé pour les mesures point par point (faisceau laser focalisé) du radical OH par Fluorescence Induite par Laser avec collection en bande large (a) et en bande fine (b).

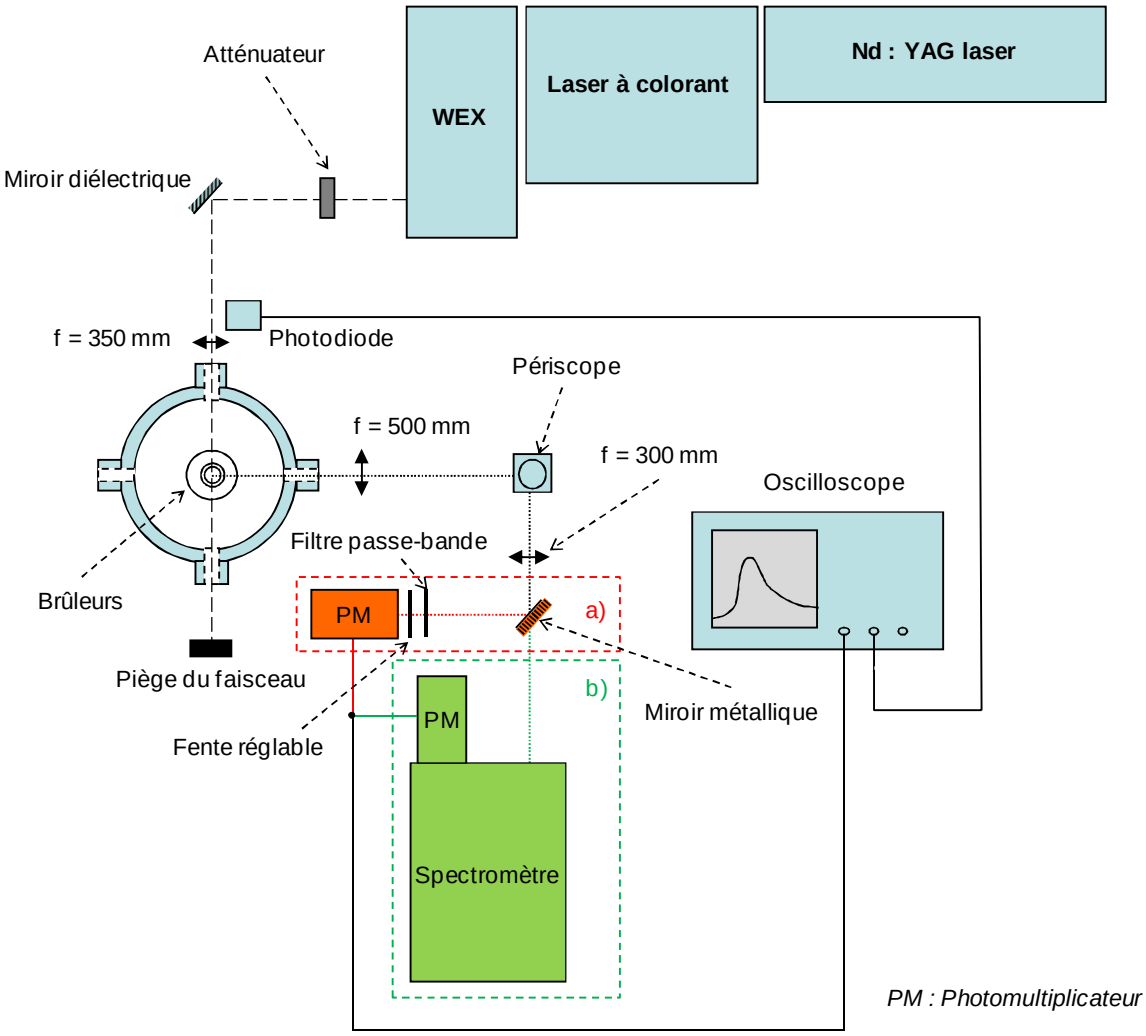


Figure IV.23. Schéma des dispositifs expérimentaux employés pour la mesure de OH par FIL avec détection en bande large (a) et en bande fine (b)

3.2.1. Système d'excitation

Le radical OH est excité sur la raie $P_1(7)$ de la bande A-X(1,0) à 285,00 nm au moyen du laser à colorant. A la sortie du laser, l'énergie du faisceau est d'environ 8 mJ. Afin de travailler en régime linéaire de fluorescence, il est nécessaire d'atténuer cette énergie. Les tests de saturation, présentés dans l'annexe III, montrent que l'énergie doit être inférieure ou égale à 40 µJ. Un atténuateur, placé à la sortie du laser, permet de diminuer l'énergie. Ce dispositif est composé d'une lame demi-onde, qui modifie la polarisation du faisceau, et d'un prisme de Glan-Taylor, laissant passer uniquement la composante verticale du faisceau incident. Le faisceau émis est renvoyé par un miroir diélectrique puis focalisé, à l'aide d'une lentille de focale 350 mm au centre de la flamme. Afin de prendre en compte les variations d'énergie laser, une partie de la lumière diffusée du faisceau est collecté par une photodiode. La linéarité entre l'énergie lumineuse captée par la photodiode et l'énergie du faisceau mesurée par un joulemètre (Gentec, modèle QE12SP-H-MB-D0l + amplificateur QE-X) a été vérifiée. Le résultat est présenté sur la Figure IV.24.

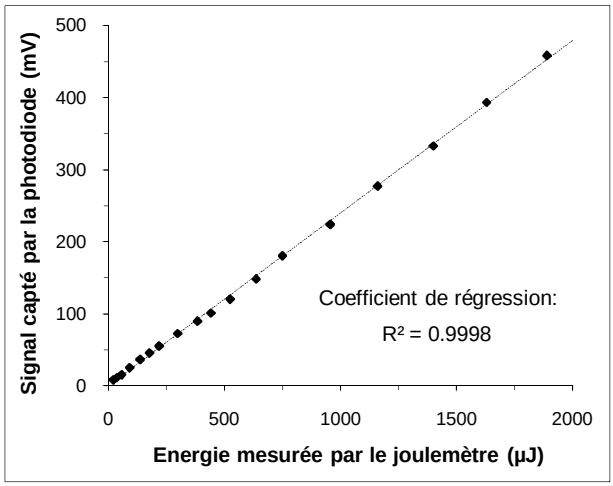


Figure IV.24. Signal capté par la photodiode en fonction de l'énergie du laser

3.2.2. Système de collection avec détection en bande large (Figure IV.23., cas a))

La fluorescence est collectée perpendiculairement à l'axe laser au moyen d'une lentille de focale 500 mm. Un périscope est placé entre cette dernière et une lentille de focale 300 mm afin de tourner l'image de 90°. L'image du volume de collection est alors parallèle à la fente d'entrée placée devant le photomultiplicateur. La largeur de la fente peut être ajustée à l'aide d'une vis micrométrique, ce qui permet d'obtenir une bonne résolution spatiale. La hauteur de la fente peut être réglée manuellement. L'image est focalisée sur la fente avec la lentille de 300 mm de focale. Le faisceau est ensuite renvoyé vers le photomultiplicateur par un miroir puis passe à travers le filtre passe bande centré à $313 \pm 12{,}5$ nm (LOT-Oriel, modèle 313FS25-25) afin de collecter la fluorescence de OH sur les bandes A-X(0,0) et A-X(1,1).

Le grandissement transversal du système optique est défini par la relation :

$$\gamma = \frac{f'}{f} = \frac{500}{300} = 1{,}67 \qquad \text{(IV.22)}$$

Où *f'* et *f* représentent les focales (exprimées en millimètres) des lentilles f = 500 mm et f = 300 mm. La fente d'entrée placée en amont du photomultiplicateur est réglée avec une ouverture de 2,4 mm en hauteur et 60 µm en largeur. Ainsi, en tenant compte du grandissement du dispositif optique et de la rotation de l'image à 90° imposée par le périscope, la résolution spatiale au volume de collection est de 4 mm en largeur et de 100 µm en hauteur.

3.2.3. Système de collection avec détection en bande fine (Figure IV.23., cas b))

Le système de détection est identique à celui employé en bande large. Cependant, dans ce cas, l'image est directement focalisée vers l'entrée du spectromètre (Jobin-Yvon, modèle HRS-2) à l'aide de la lentille de focalisation f = 300 mm. La fente d'entrée du spectromètre est ouverte de 2,4 mm en hauteur et 60 µm en largeur ce qui, comme pour la détection en bande large, définit la résolution spatiale du volume de collection à 4 mm en largeur et 100 µm en hauteur. La fluorescence est collectée sur l'ensemble des raies $P_2(7)$ + $P_1(8)$ + $Q_2(14)$ vers 3117 Å (cf. Figure IV.3., p. 138) au deuxième ordre de diffraction du réseau. La fente de sortie du spectromètre est ouverte de 1000 µm permettant une résolution

spectrale de 2,5 Å. Le signal résolu spectralement est capté à la sortie du spectromètre par le photomultiplicateur (Photonis, modèle XP2020Q).

Pour l'ensemble de ces mesures (avec détection en bande large et en bande fine), la superposition du volume focal du faisceau laser et du volume de collection est optimisée à l'aide de la collection de la diffusion Rayleigh dans l'air avec des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre ouvertes à 10 µm en largeur. En tenant compte du grandissement du système optique, la précision en hauteur obtenue sur la superposition des volumes est d'environ 15 µm.

3.2.4. Acquisition des données

Certaines précautions doivent être prises lors des mesures des profils de OH par FIL. En premier lieu, comme cela a été expliqué dans la partie 3.1.1., la longueur d'onde du laser se décale en fonction du temps. Il est nécessaire d'être très vigilant par rapport à cela car un décalage de la longueur d'onde laser par rapport à la longueur d'onde de la raie d'excitation induit des variations importantes au niveau de l'efficacité de l'excitation de OH et sur le signal de fluorescence. Par conséquent, la longueur d'onde laser et l'orientation du cristal doubleur ont été ré-optimisées tous les 2 ou 3 points au cours des mesures. Cet aspect rend l'acquisition des mesures très laborieuse mais de telles précautions sont nécessaires compte tenu de l'importance des variations au cours du temps. En effet, il a été observé que la longueur d'onde du laser commence à être « stable » (variations inférieures à 1 pm après 30 min) vers 17 h lorsque le laser est allumé en début de matinée.

Le signal de fluorescence a été mesuré au pic temporel de fluorescence et les mesures ont été moyennées sur 200 tirs laser. Les mesures de fluorescence sont ensuite corrigées des variations d'énergie laser mesurées par la photodiode, et du bruit. Pour corriger les mesures du bruit, les expériences sont réalisées dans des conditions strictement identiques avec le laser accordé sur une longueur d'onde non résonante avec OH.

Afin de vérifier la bonne répétabilité des mesures, le profil de OH est tracé deux fois pour chaque flamme (du brûleur du bas vers le brûleur du haut (sens 1) puis du brûleur du haut vers le brûleur du bas (sens 2)) puis les deux profils sont moyennés (Figure IV.25).

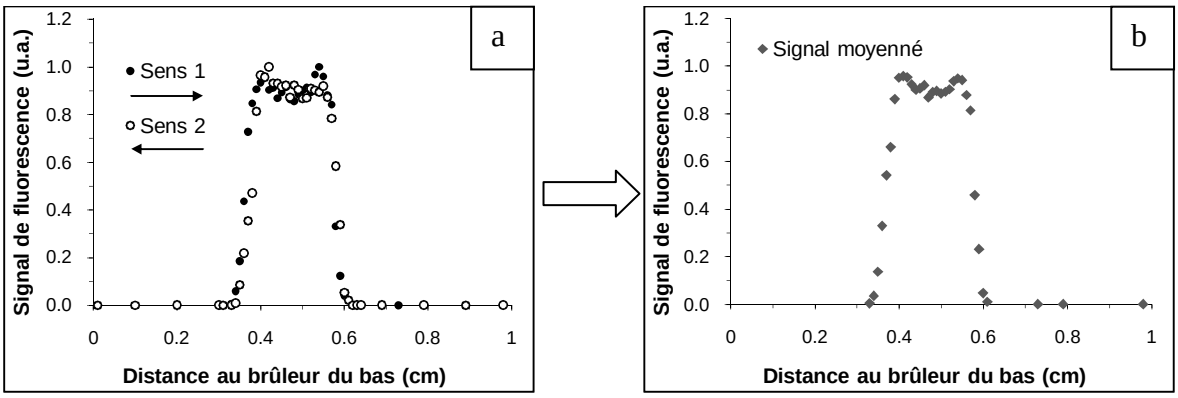


Figure IV.25. Profils de concentration relative de OH normalisés, mesurés dans la flamme CH_4/air Φ=0,7 à 0,1 MPa (a) mesures du brûleur du bas vers le bruleur du haut (sens 1) et du brûleur du haut vers le brûleur du bas (sens 2) | (b) mesures moyennées

On peut noter que les profils mesurés dans le sens 1 puis dans le sens 2 présentent une très bonne répétabilité par rapport à la position des profils et à la concentration relative de OH. Un léger écart en position (environ 100 µm) est observé. Celui-ci est attribué à un problème de positionnement du moteur de déplacement selon que le déplacement s'effectue dans un sens ou dans l'autre.

3.3. Mesures par PLIF

L'objectif des mesures de OH par Fluorescence Induite par Laser en 2 dimensions (PLIF) est d'analyser la répartition de OH entre les brûleurs. Cette étude permet de déterminer la longueur d'absorption de OH requise pour les mesures par absorption. La Figure IV.26. présente le dispositif expérimental employé.

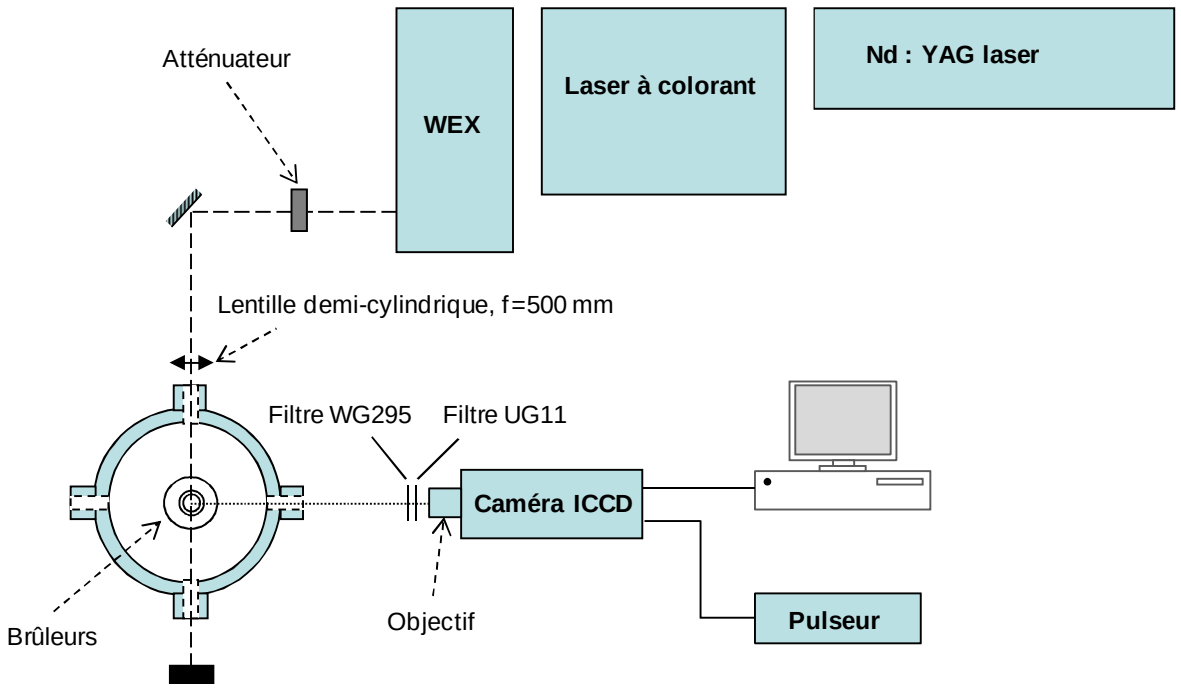


Figure IV.26. Schéma du dispositif expérimental employé pour les mesures de OH par PLIF

3.3.1. Système d'excitation

Le faisceau laser est centré en longueur d'onde à 285,04 nm sur la raie $P_1(7)$ de la bande A-X(1,0). Afin de travailler en régime linéaire (test de saturation présenté en annexe III), l'énergie du faisceau laser est réduite à 400 mJ à l'aide de l'atténuateur. Une lentille cylindrique de focale 500 mm permet de réaliser une nappe laser verticale d'environ 6 mm de hauteur entre les brûleurs. Les variations spatiales du profil d'énergie laser entraînent des variations spatiales du signal de fluorescence. Afin de prendre en compte la répartition d'énergie laser le long de la nappe, l'énergie a été mesurée au début et à la fin de chaque série d'expériences, au moyen d'une cuve remplie d'une solution de colorant laser

(Rhodamine 590) fortement diluée au méthanol. Puisque le milieu dans la cuve est homogène, l'observation de la fluorescence au sein de la cuve permet de rendre compte de la répartition d'énergie au sein de la nappe laser. Néanmoins, la réalisation de cette mesure est laborieuse puisqu'il faut à chaque fois ouvrir l'enceinte, déplacer le brûleur du haut afin de placer la cuve entre les brûleurs pour la mesure, puis replacer les brûleurs et refermer l'enceinte pour faire les expériences. Par la suite, pour plus de facilité, ces mesures ont été réalisées en observant la diffusion Rayleigh dans l'enceinte remplie à 1 MPa d'azote. Une des difficultés de ce type de mesure est de limiter les réflexions parasites du faisceau laser aux bords des brûleurs afin de ne pas saturer la caméra. Ce problème a été surmonté en ajoutant des caches métalliques au niveau des bords des brûleurs (cf. Figure IV.27).

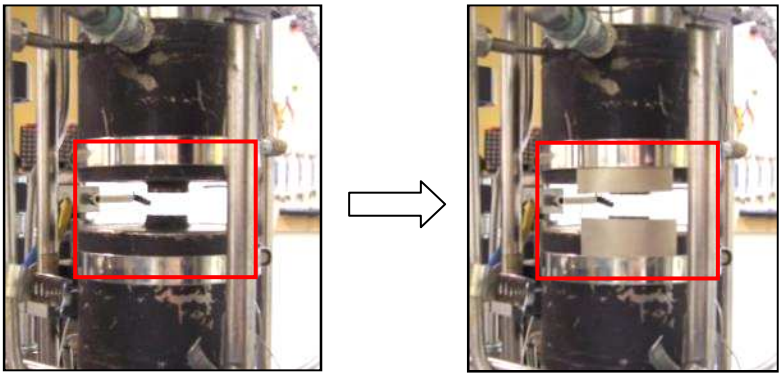


Figure IV.27. Photos des brûleurs sans et avec les caches métalliques

Pour déterminer le profil d'énergie laser, le signal est corrigé du bruit puis moyenné le long de la zone d'intérêt (encadrée en rouge sur la Figure IV.28) pour chaque hauteur (cf. équation (IV.23) et Figure IV.28). Dans ce cas, l'image du bruit de fond est réalisée avec le laser caché. Cette correction permet d'éliminer les émissions non liées au laser et également de corriger les éventuelles inhomogénéités de sensibilité du capteur.

Concrètement, ces corrections sont appliquées individuellement à chacun des pixels composant l'image de PLIF. Ces pixels sont définis par leur numéro de colonne (i) et leur numéro de ligne (l).

L'intensité relative du laser I_l à la ligne l est définie par la relation :

$$I_l = \frac{\sum_i \left(\left(I_{l,i}\right)_{brut} - \left(I_{l,i}\right)_{bruit} \right)}{n} \qquad \text{(IV.23)}$$

Avec : $I_{l,i}$: Intensité relative du laser, à la ligne l et à la colonne i ;

n : Nombre de colonnes impliquées dans le moyennage ;

brut, bruit : Indice indiquant s'il s'agit de l'image brute ou du bruit.

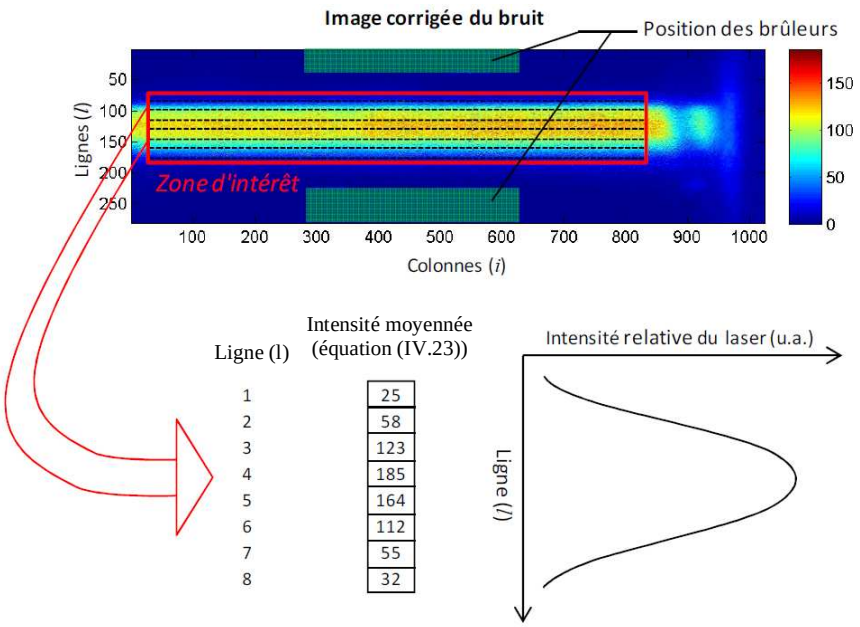


Figure IV.28. Schéma du calcul pour la répartition de l'énergie laser

Les profils d'énergie laser obtenus à partir de la cuve de colorant laser diluée au méthanol et du signal Rayleigh ont été comparés (images moyennées sur 200 tirs, fenêtre temporelle d'acquisition : 100 ns). Les résultats présentés sur la Figure IV.29 (a) montrent que les profils obtenus sont très similaires. Cela montre que, dans nos conditions, les deux méthodes peuvent être employées. De même, les profils de répartition d'énergie laser mesurés au début et à la fin de chaque série d'expériences ont été comparés et les résultats montrent que la répartition de l'énergie laser varie peu au cours d'une même journée (Figure IV.29 (b)).

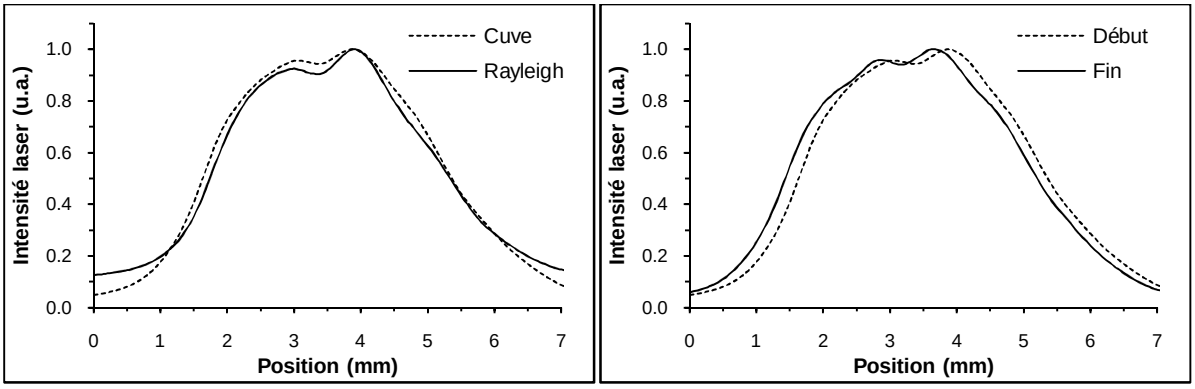


Figure IV.29. Profils relatifs d'énergie laser :

(a) mesurés à partir de la cuve et de la diffusion Rayleigh ;

(b) mesurés en début et en fin d'expérience.

3.3.2. Système de collection

La fluorescence est collectée perpendiculairement à l'axe laser. Afin de collecter la fluorescence de OH sur les bandes A-X(0,0) et A-X(1,1), le signal lumineux est filtré entre 300 et 370 nm en amont de la caméra ICCD (Princeton Instrument, modèle PI-MAX2) à l'aide de deux filtres UG 11 et WG 295. En tenant compte du grandissement de la caméra et du nombre de pixels compris sur le CCD, la résolution spatiale de l'ensemble des images est de 120 µm.

La comparaison entre la durée d'un tir laser et le signal de fluorescence présentée dans la partie 2.1.2. du chapitre V montre que le temps de désexcitation du radical OH après le tir laser est très rapide dans nos conditions (inférieur à 5 ns). Afin de bien encadrer temporellement le tir laser et le signal de fluorescence, la fenêtre temporelle d'acquisition a été fixée à 100 ns.

3.3.3. Mesure et traitement des données

Afin de prendre en compte le décalage en longueur d'onde du laser, la longueur d'onde laser et l'orientation du cristal doubleur ont été optimisées à chaque série de mesure. Les images sont moyennées sur 200 tirs.

- <u>Correction de l'image</u>

Les images ont été enregistrées en résonance (laser calé sur la raie d'excitation de OH $P_1(7)$ de la bande A-X(1,0)) et corrigées du bruit de fond lié à des lumières parasites (réflexions laser, diffusion Rayleigh, etc.) en soustrayant l'image de la flamme hors résonance. L'image est ensuite corrigée des variations spatiales du profil d'énergie laser. L'ensemble des opérations est réalisé au moyen d'un programme Matlab développé au cours de cette thèse. Les corrections sont définies par l'équation :

$$\left(\mathrm{P}_{l,i}\right)_{\mathrm{corr}} = \frac{\left(\mathrm{S}_{l,i}\right)_{\mathrm{brut}} - \left(\mathrm{S}_{l,i}\right)_{\mathrm{bruit}}}{\left[\frac{\sum_{\mathrm{i}}\left(\left(\mathrm{I}_{l,i}\right)_{\mathrm{brut}} - \left(\mathrm{I}_{l,i}\right)_{\mathrm{bruit}}\right)}{\mathrm{n}}\right]} \propto \frac{\varphi}{(\mathrm{U.\,g}(\Phi_{\mathrm{las}}, \Phi_{\mathrm{abs}}))} \qquad \text{(IV.24)}$$

Avec : $\left(\mathrm{P}_{l,i}\right)_{\mathrm{corr}}$: Amplitude du signal corrigée ;

$S_{l,i}$: Amplitude du signal à la ligne *l* et à la colonne *i* ;

$I_{l,i}$: Intensité laser relative à la ligne *l* et à la colonne *i* ;

n : Nombre de colonnes impliquées dans le moyennage ;

corr, brut, bruit : Indice indiquant s'il s'agit de l'image corrigée, brute ou du bruit ;

φ : Flux de photons de fluorescence ;

U : Densité d'énergie du laser ;

$g(\Phi_{\mathrm{las}}, \Phi_{\mathrm{abs}})$: Recouvrement spectral entre la raie d'absorption et la raie laser ;

Celles-ci sont schématisées sur la Figure IV.30.

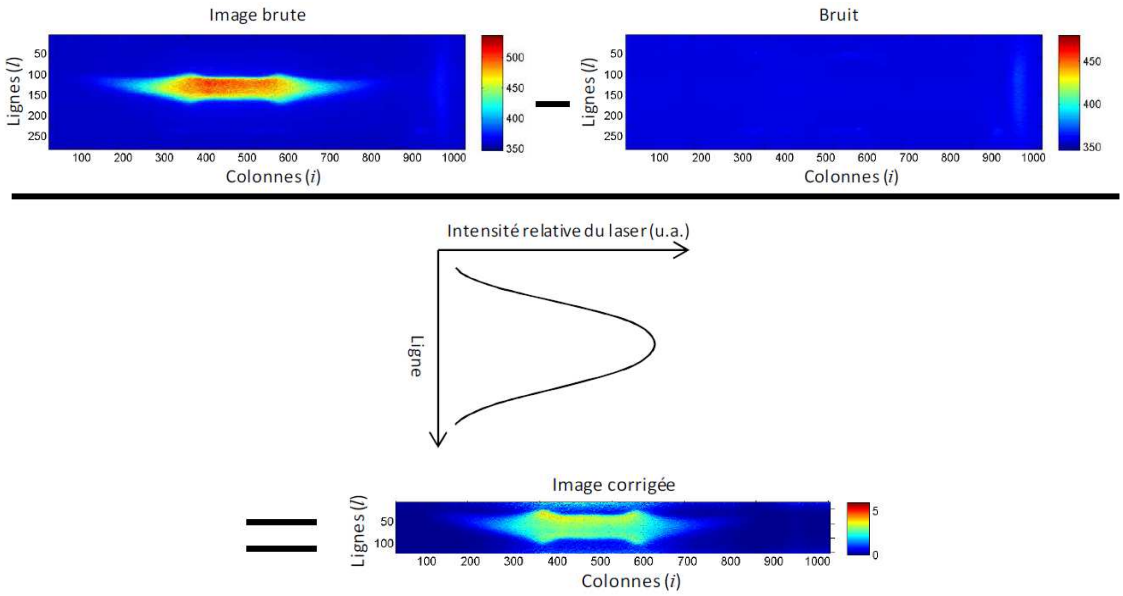


Figure IV.30. Schématisation des corrections apportées à l'image brute de la flamme mesurée par PLIF sur OH

D'après les équations (IV.2) et (IV.24), on a :

$$\left(P_{l,i}\right)_{corr} \propto N_{J''v''} \qquad \text{(IV.25)}$$

Ainsi, l'image corrigée obtenue est représentative de la répartition de OH, au niveau rovibronique J"ν", le long de la flamme.

- <u>Détermination de la longueur d'absorption à travers un profil radial de concentration non uniforme</u>

L'objectif de ces mesures est de déterminer la longueur du milieu absorbant nécessaire aux mesures absolues de OH par absorption laser, réalisées dans les gaz brûlés. La Figure IV.31. présente la répartition de OH typiquement observée dans les flammes étudiées au cours cette étude. Cette mesure est réalisée entre les deux fronts de flamme (zone de mesure représentée sur la figure).

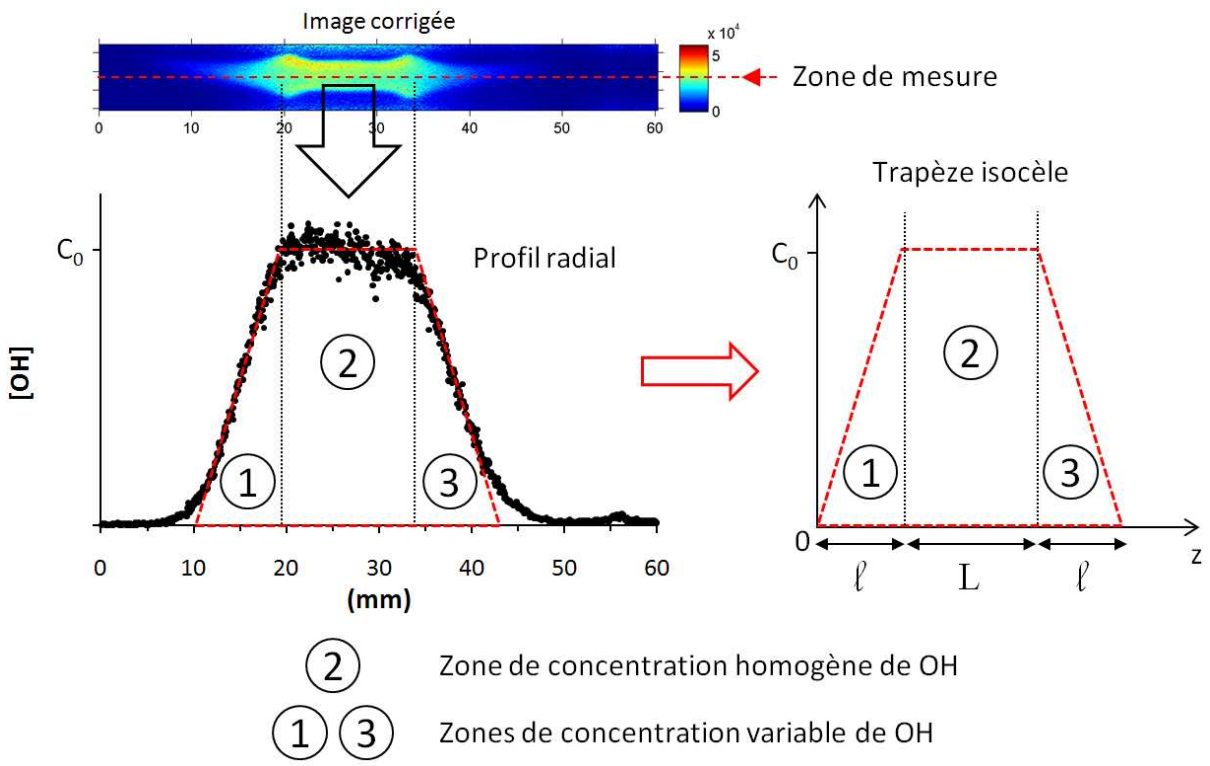


Figure IV.31. Exemple de la répartition de OH typiquement observée le long des flammes CH_4/air et CH_4/CO_2/air à contre-courants et assimilation du profil à un trapèze isocèle

La démonstration présentée en annexe II montre que le profil de OH peut être assimilé à un trapèze isocèle dont l'aire de la courbe est déterminé par la relation

$$\mathcal{A}_{\text{trapèze}} = \int_0^{L+2\ell} C(z)dz = (L+\ell).C_0 \qquad \text{(IV.26)}$$

et que le passage du faisceau au travers de la zone de concentration de OH est équivalent au passage du faisceau dans un milieu homogène de concentration C_0 et de longueur $L + \ell$.

Ainsi, il est possible de déterminer la longueur d'absorption $L + \ell$ à partir du rapport des aires du trapèze et du plateau central (zone (2)) sur le schéma. Le calcul se présente comme suit :

$$\frac{\mathcal{A}_{\text{milieu inhomogène}}}{\mathcal{A}_{\text{plateau central}}} = \frac{(L+\ell).C_0}{L.C_0} \qquad \text{(IV.27)}$$

$$\Leftrightarrow L + \ell = \frac{\mathcal{A}_{\text{milieu inhomogène}}}{\mathcal{A}_{\text{plateau central}}}.L \qquad \text{(IV.28)}$$

Les résultats sont présentés dans la partie 2.2.1. du chapitre V.

3.4. Mesures de la concentration absolue de OH par absorption laser

3.4.1. Choix de la raie d'absorption

Pour réaliser les mesures par absorption, le faisceau laser est accordé sur la raie $Q_1(8)$ de la bande A-X(0,0) à 309,24 nm.

La bande A-X(0,0) a été sélectionnée car elle possède un facteur Franck-Condon élevé (i.e. la probabilité de transition est plus élevée sur cette bande), et est, de ce fait, très absorbante.

La raie $Q_1(8)$ a été sélectionnée car elle est fortement absorbante et car la fraction de Boltzmann du niveau rotationnel N''=8 varie peu dans le domaine de température adiabatique des flammes CH_4/air et CH_4/CO_2/air, Φ = 0,7 à 1,2 (variation inférieures à 6% entre 1700 K et 2200 K). Les mesures de OH par absorption sont, en effet, réalisées uniquement dans la zone des gaz brûlés, située entre les flammes à contre-courants.

3.4.2. Dispositif expérimental

La Figure IV.32 présente le dispositif employé pour les mesures de concentration absolue de OH par absorption laser.

Le faisceau laser est centré en longueur d'onde à 309,24 nm sur la raie $Q_1(8)$ de la bande A-X(0,0). Le faisceau est ensuite renvoyé par un miroir puis passe au travers d'un sténopé de diamètre de 200 µm afin de réduire la taille du faisceau et d'améliorer la résolution spatiale pour la mesure. L'énergie laser est de 20 µJ en aval du sténopé. Une partie du faisceau est ensuite renvoyée puis focalisée vers une photodiode au moyen d'un système composé d'une lame de renvoi en quartz, d'un prisme et d'une lentille de courte focale (f=100 mm). L'intensité du signal mesuré par la photodiode permet de déterminer l'intensité de l'énergie laser en amont des flammes à contre-courants.

En aval des flammes à contre-courants, une partie du faisceau laser est focalisée renvoyée vers une seconde photodiode identique au moyen d'une lentille de focale f=300 mm et d'une seconde lame de renvoi.

Les signaux captés par les deux photodiodes sont traités au moyen de l'oscilloscope.

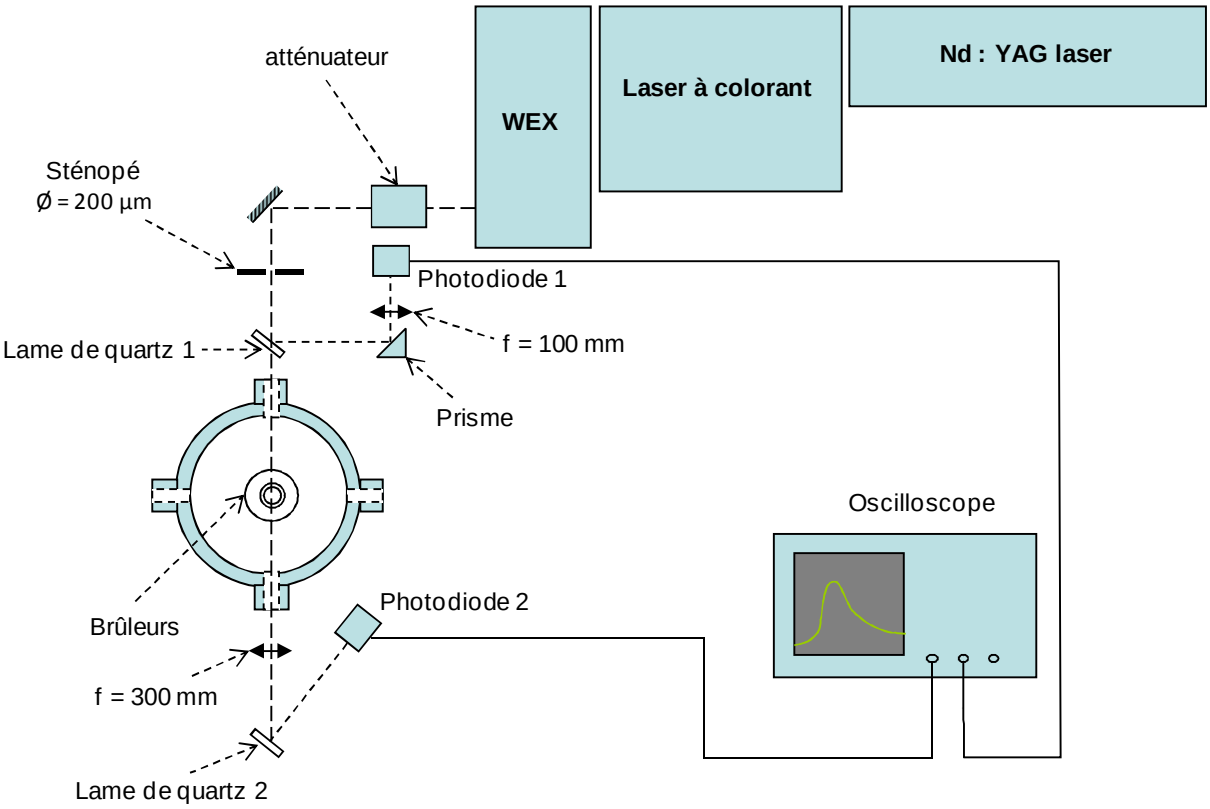


Figure IV.32. Schéma du dispositif expérimental employé pour les mesures de OH par absorption

3.4.3. Protocole expérimental

En développant la loi de Beer-Lambert, on obtient (annexe II) :

$$N_{J''v''} = \frac{-\int \ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right).d\nu}{\ell.B_{12}.\frac{h\nu}{c}} \qquad \text{(IV.29)}$$

Avec : $N_{J''v''}$: Densité de population dans le niveau rovibronique ciblé de la molécule [m^{-3}] ;

$I_0(\nu)$: Intensité du laser sans absorption en fonction de la fréquence [$W.m^2.s^{-1}$] ;

$I(\nu)$: Intensité du laser après absorption en fonction de la fréquence [$W.m^2.s^{-1}$] ;

ν : Fréquence [s^{-1}] ;

ℓ : Longueur d'absorption [m] ;

B_{12} : Coefficient d'Einstein d'absorption [$m^3.J^{-1}.s^{-2}$] ;

h : Constante de Planck [J.s] ;

c : Vitesse de la lumière [$m.s^{-1}$].

Cette relation permet de déterminer la population du niveau rovibronique ciblé de OH à partir de l'absorption du faisceau au travers de la flamme.

Les mesures de $N_{J''v''}$ sont réalisées dans les gaz brûlés entre les flammes à contre-courants, de manière à se placer dans une zone où les gradients de concentration de OH sont faibles. Les intensités du faisceau laser sont mesurées avec et sans flamme au moyen des photodiodes 1 et 2, respectivement (cf. Figure IV.32.). Il est à noter que l'inclinaison de la lame de quartz 2, située en aval de l'enceinte (cf. Figure IV.32.), est optimisée selon que la mesure est réalisée en présence de la flamme ou non afin de palier la déviation du faisceau laser issue des phénomènes de déflexion. Les mesures sont réalisées tous les 0,01 Å sur une plage de longueur d'onde suffisamment étendue afin de pouvoir intégrer entièrement le pic d'absorption. En effet, comme le montre l'équation (IV.29), cette condition est nécessaire pour pouvoir déterminer de manière précise la concentration de $N_{J''v''}$. Pour chaque série de mesures, le signal de bruit de fond des photodiodes est mesuré en cachant les détecteurs des photodiodes puis est soustrait au signal mesuré par ces mêmes appareils au cours des expériences.

En réalité, il n'est pas possible de comparer les signaux directement perçus par les photodiodes 1 et 2 pour déduire la concentration de l'espèce mesurée. En effet, le signal

perçu par la photodiode 2 est atténué non seulement par l'absorption de OH dans la flamme mais également par les éléments optiques (hublot de l'enceinte, lame de quartz, par exemple) placés en aval du miroir de renvoi du faisceau laser (i.e. miroir diélectrique présenté sur la Figure IV.32.). Par conséquent, l'intensité du signal mesuré sans absorption (I_0 dans l'équation (IV.29)) est déterminée à partir du signal mesuré par la photodiode 2 sans flamme et l'intensité du signal avec absorption (I dans l'équation (IV.29)) est mesurée par la même photodiode en présence de la flamme. Le rapport $(I/I_0)_{brut}$ ainsi déterminé est divisé par le rapport des intensités laser mesurées par la photodiode 1 lors des deux acquisitions afin de prendre en compte les variations d'énergie laser. En définitive, le rapport (I/I_0) corrigé est déterminé par la relation :

$$\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right)_{corr} = \frac{(I(\nu)/I_0(\nu))_{brut}}{\left(S_{af}(\nu)/S_{sf}(\nu)\right)} \qquad \text{(IV.30)}$$

Avec : $I(\nu)$: Intensité mesurée avec passage du faisceau dans le milieu absorbant, par la photodiode 2, au nombre d'onde ν (mesure avec flamme) [$W.m^{-2}.s$] ;

$I_0(\nu)$: Intensité mesurée sans passage du faisceau dans le milieu absorbant, par la photodiode 2, au nombre d'onde ν (mesure sans flamme) [$W.m^{-2}.s$] ;

S_{sf} : Intensité du signal mesuré par la photodiode 1 lors de la mesure avec flamme, au nombre d'onde ν [V] ;

S_{af} : Intensité du signal mesuré par la photodiode 1 lors de la mesure sans flamme, au nombre d'onde ν [V].

Avant de calculer l'aire du rapport $\ln[I(\nu)/I_0(\nu)]$, il convient de souligner que le pic d'absorption observé expérimentalement est en réalité issu de la convolution de la raie laser avec la raie d'absorption. Afin de vérifier si ce pic correspond de manière fidèle au pic d'absorption, les pics calculés de la raie OH (calcul selon la méthode exposée dans la partie 2.1.2.2., p. 143 de ce chapitre) et de la raie laser ont été convolués. La Figure IV.33. présente la raie OH calculée à 2000 K à 0,1 et 0,7 MPa et le produit de convolution de la raie OH avec la raie laser (de largeur à mi-hauteur 0,1 cm^{-1}).

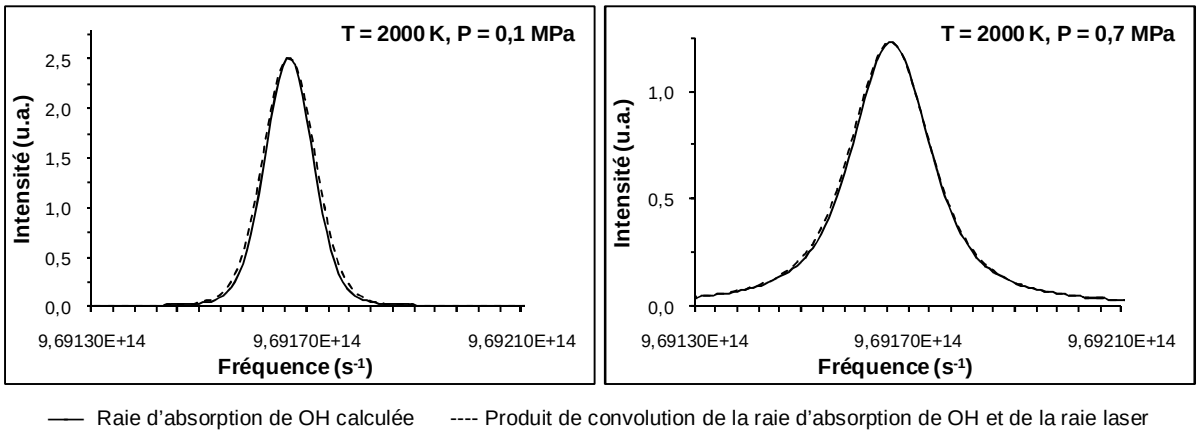


Figure IV.33. Comparaison entre la raie d'absorption de OH et le produit de convolution raie OH / raie laser

La comparaison entre les deux formes de raie montre que le produit de convolution des raies OH et laser est très similaire à la raie OH. Cela montre que, dans nos conditions de mesure, nous pouvons considérer que le pic d'absorption mesuré peut être assimilé au pic d'absorption de la raie OH ciblée (ici la raie $Q_1(8)$ A-X(0,0)).

L'aire du rapport $\ln[I(\nu)/I_0(\nu)]$ est calculée selon deux méthodes. La première consiste à calculer la somme des aires des trapèzes situés entre deux points de mesures et l'ordonnée à l'origine. La seconde méthode consiste à ajuster (ou « *fitter* ») les points avec une courbe de forme Voigt (à 0,1 MPa) ou Lorentzienne (à P>0,1 MPa, lorsque l'élargissement collisionnel prédomine) au moyen du logiciel Origin. Ces deux méthodes sont illustrées sur les figures IV.34. et IV.35. pour les pics d'absorption de OH observés pour les flammes CH_4/air Φ = 0,7 à 0,1 et 0,7 MPa, respectivement. Lucht et al. (1983)

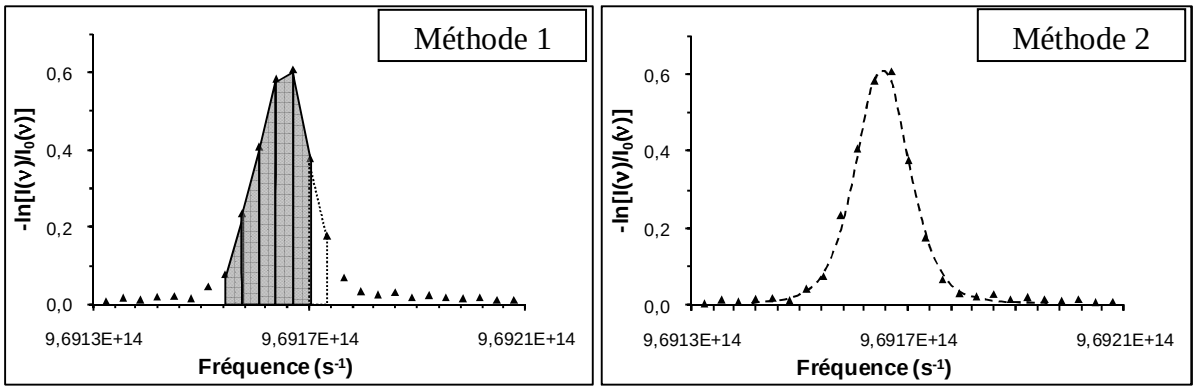


Figure IV.34. Détermination de l'intégrale de $\ln[I(\nu)/I_0(\nu)]$ selon la méthode des trapèzes (Méthode 1) ou par ajustement avec une fonction Voigt (Méthode 2). Exemple du pic d'absorption $Q_1(8)$ A-X(0,0) mesuré dans les gaz brûlés de la flamme CH_4/air Φ=0,7 P=0,1 MPa

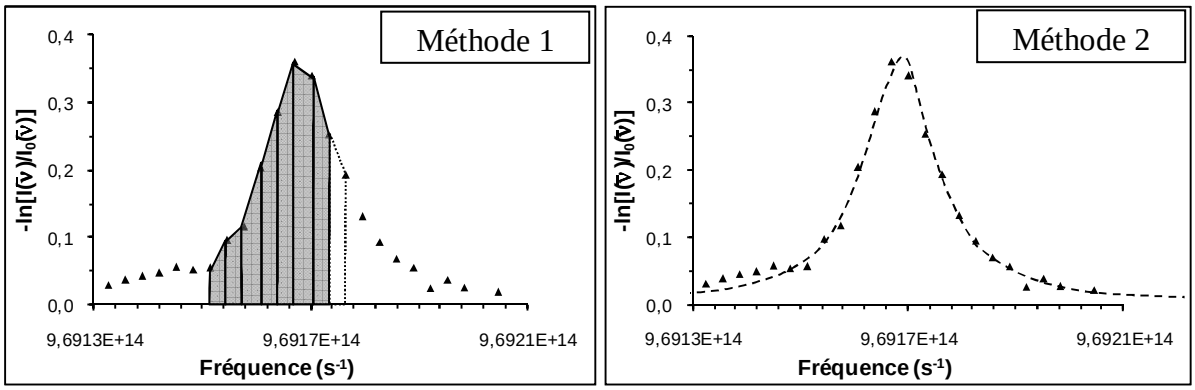


Figure IV.35. Détermination de l'intégrale de $\ln[I(\nu)/I_0(\nu)]$ selon la méthode des trapèzes (Méthode 1) ou par ajustement avec une fonction Lorentz (Méthode 2). Exemple du pic d'absorption $Q_1(8)$ A-X(0,0) mesuré dans les gaz brûlés de la flamme CH_4/air Φ=0,7 P = 0,7 MPa

On peut voir qu'à pression atmosphérique, le profil de la raie d'absorption de OH est très bien reproduits par la courbe de Voigt. A haute pression, le profil est globalement bien reproduit par une courbe de Lorentz. On observe cependant un léger désaccord vers les basses fréquences puisque le pic expérimental ne revient pas totalement à la ligne de base. Cela est probablement lié à l'élargissement des raies à haute pression et à la présence de la raie $Q_{21}(8)$, relativement proche de la raie $Q_1(8)$.

Enfin, la densité de population totale de OH est déduite de $N_{J''v''}$ à partir de la loi de Boltzmann :

$$N_{tot} = \frac{N_{J''v''}.Z_{tot}}{g_{J''}}.\exp\left[\frac{E_{J''}}{k_B T}\right] \qquad \text{(IV.31)}$$

Avec : N_{tot} : Densité de population totale de l'espèce [molécule.m^{-3}] ;

$N_{J''}$: Densité de population du niveau inférieur pompé par le laser [molécule.m^{-3}] ;

Z_{tot} : Fonction de partition totale [sans dimension] ;

$g_{J''}$: Dégénérescence du niveau rotationnel (= 2J''+1) [sans dimension] ;

$E_{J''}$: Energie du niveau pompé [J] ;

k_B : Constante de Boltzmann [J.K^{-1}] ;

T : Température du milieu [K].

Pour cela, il est nécessaire de connaître la température du milieu. Dans notre cas, nous considérons que les flammes stabilisées sur brûleurs à contre-courants sont quasi-adiabatiques. De ce fait, la température dans les gaz brûlés est supposée égale à 100 K près à la température de flamme adiabatique.

Chapitre V

Résultats Expérimentaux

1. Stabilisation des flammes à haute pression et études préliminaires 202

1.1. Synthèse des flammes stabilisées 202
1.2. Etirement et nombre de Lewis des flammes stabilisées..... 206
1.2.1. Calcul de l'étirement 206
1.2.2. Calcul du nombre de Lewis 207
1.2.3. Conclusion sur l'influence de l'étirement dans les flammes à contre-courants stabilisées au cours de la thèse 208
1.3. Influence de la garde d'azote sur la position des flammes..... 209
1.3.1. Motivations de l'étude..... 209
1.3.2. Dispositif expérimental 210
1.3.3. Protocole expérimental..... 211
1.3.4. Résultats et discussions 212
1.3.5. Synthèse..... 214
1.4. Influence de la température du brûleur du haut sur les profils de OH..... 215
1.5. Analyse spectroscopique des flammes..... 217
1.5.1. Analyse spectroscopique des émissions de OH*, CH* et C_2* 217
1.5.2. Analyse spectroscopique de l'émission de H_2O* 222

2. Mesures des profils de OH 230

2.1. Mesure des profils relatifs de OH par FIL 230
2.1.1. Profils relatifs de OH..... 230
2.1.2. Evolution temporelle de la fluorescence 237
2.2. Calibration par absorption..... 239
2.2.1. Mesure de la répartition radiale de OH par PLIF 239
2.2.2. Absorption laser 241
2.3. Comparaison des profils de concentration de OH expérimentaux et simulés.... 247
2.3.1. Récapitulatif des incertitudes expérimentales 247
2.3.2. Prise en compte des pertes par radiation dans la modélisation..... 248
2.3.3. Comparaison expérience/modélisation 251

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse. La première partie est consacrée à la présentation des flammes stabilisées au cours de ce travail ainsi qu'aux premières observations et aux premières études. En effet, l'étude de stabilisation des flammes à contre-courants a soulevé un certain nombre de questions auxquelles nous avons tenté de répondre. Le premier thème abordé dans cette partie concerne l'influence de l'étirement sur la structure des flammes à contre-courants. En effet, il convient de garder à l'esprit que les flammes stabilisées sur brûleur à contre-courants se distinguent des flammes stabilisées sur brûleur à flamme plate par le caractère bidimensionnel de l'écoulement en dehors de l'axe de symétrie, s'accompagnant d'un étirement qui peut être prononcé. La deuxième question traitée dans cette partie porte sur l'influence de la garde d'azote sur la position des flammes stabilisées. Cette étude est en partie motivée par le fait que les gardes d'azote ne sont pas prises en compte lors de la modélisation des flammes au moyen du code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)]. L'objectif est d'analyser le comportement des flammes selon la vitesse de l'écoulement des gardes. Le troisième point abordé dans cette partie est l'influence du préchauffage des prémélanges sur les profils de OH dans nos flammes. En effet, il a été remarqué que les parties métalliques non refroidies du brûleur du haut étaient relativement chaudes à la fin des expériences. Enfin, les premières montées en pression des flammes à contre-courants ont permis de constater des changements d'émission avec notamment l'apparition d'une émission rouge dans les gaz brûlés. L'étude de l'origine de cette émission a motivé l'analyse spectroscopique présentée à la fin de cette première partie.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la mesure des profils de OH par FIL dans les flammes à contre-courants à haute pression (P = 0,1-0,7 MPa). Celle-ci se décompose en trois sous-parties. La première d'entre elles porte sur la mesure des profils relatifs de OH par FIL. La calibration des profils de OH en concentration absolue par absorption laser est ensuite présentée. Enfin, les résultats expérimentaux sont comparés aux profils de OH simulés au moyen du code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)] et des mécanismes cinétiques GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)] et GDFkin®_NCN [Lamoureux et al. (2010)]. Les phénomènes de pertes de chaleurs par radiations sont considérés.

1. Stabilisation des flammes à haute pression et études préliminaires

1.1. Synthèse des flammes stabilisées

Au cours de cette étude, 20 flammes ont été stabilisées et analysées. Les flammes méthane/air sont étudiées pour des richesses de 0,7 à 1,3 à des pressions comprises entre 0,1 et 0,7 MPa. Pour les flammes biogaz/air, les richesses étudiées sont 0,7 et 1 et la pression varie de 0,1 à 0,5 MPa.

La distance entre les brûleurs fixée au cours des études est de 10 mm. Le Tableau V.1. regroupe les conditions de débits de l'ensemble des flammes stabilisées, ainsi que leur vitesse de flamme laminaire et leur température adiabatique calculées (code de calcul PREMIX [Kee et al. (1993a)], mécanisme GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)]). Notons que dans certaines conditions, il est parfois nécessaire de faire varier le rapport entre la vitesse des gaz (prémélanges et gardes d'azote) en sortie du brûleur du haut et en sortie du brûleur du bas afin de centrer les flammes entre les brûleurs. Ce rapport est noté β et est présenté dans le Tableau V.1. Les températures de refroidissement des brûleurs fixées par le bain thermostaté sont également présentées.

Pour les flammes de biogaz, le rapport des fractions molaires de $XCO_2/[XCO_2/XCH_4]$ est fixé à 0,4 de manière à ce que le mélange combustible soit représentatif du biogaz. La quantité de méthane dans le mélange biogaz/air est, elle, imposée par la richesse du mélange.

Enfin, il est à noter que les flammes CH_4/air de richesse $\Phi = 1,3$ n'ont été étudiées que dans le cadre des études sur l'influence de la garde d'azote sur la position des flammes (partie 1.3., p. 209) et sur les émissions des flammes (partie 1.5., p. 217). En effet, dans ces conditions de richesse, les positions des flammes sont difficilement reproductibles d'un jour à l'autre, notamment à pression atmosphérique, et les flammes sont, dans certains cas, instables. De ce fait, les flammes CH_4/air de richesse $\Phi=1,2$, plus stables, leurs ont été préférées pour les mesures des profils de OH par FIL en milieu riche. De même, la flamme CH_4/air stœchiométrique à 0,5 MPa n'a pas été étudiée lors de la mesure des profils de OH par FIL car il a été observé que le front de flamme présente, dans nos conditions, des

tremblements dont l'amplitude des oscillations excède 100 µm, limite fixée pour considérer une flamme « stable ».

		modélisation			*Données expérimentales*					
	Richesse	Pression (MPa)	Vitesse de flamme laminaire cm/s (1)	Température adiabatique de flamme (K)	Débit du prémélange (NL/min) (2)	Vitesse prémélange (cm/s) (2)	Vitesse garde d'azote (cm/s) (2)	Vitesse prémélange / Vitesse de flamme laminaire	β (3)	Température du bain thermostaté (K)
CH_4/air	0,7	0,1	19,4	1818	1,57	76,3	76,4	3,9	1,05	303
		0,3	11,3	1838	2,51	42,0	41,8	3,7	1,05	313
		0,5	8,4	1837	2,98	30,9	30,7	3,7	1,05	323
		0,7	6,9	1838	4,01	29,7	29,6	4,3	1,05	323
	1	0,1	38,7	2140	2,75	133,9	121,3	3,5	1	303
		0,3	24,4	2238	7,56	126,8	35,2	5,2	1	313
		0,5	19,3	2250	9,62	96,8	73,1	5,0	1	313
	1,2	0,1	34,8	2095	2,21	107,5	106,8	3,1	1,05	303
		0,3	20,8	2142	6,07	101,8	101,1	4,9	1,05	313
		0,5	15,7	2149	7,36	76,4	75,9	4,9	1,05	323
	1,3	0,1	24,2	2027	2,39	115,1	115,4	4,8	1,02	303
		0,3	12,2	2054	5,12	85,8	63,4	7,0	1,05	313
		0,5	9,6	2054	5,48	55,2	45,4	5,7	1,1	313
		0,7	8,6	2056	6,58	47,3	41,6	5,5	1,1	313
CH_4/CO_2/air	0,7	0,1	13,4	1732	1,15	55,8	53,5	4,2	1	303
		0,3	7,5	1744	2,13	35,7	34,2	4,8	1	313
		0,5	5,5	1746	2,62	27,2	26,1	5,0	1	323
	1	0,1	24,1	2004	2,19	106,8	104,7	4,4	1	303
		0,3	14,8	2104	4,75	79,6	78,1	5,4	1	313
		0,5	11,3	2119	6,21	64,5	63,2	5,7	1	323

(1) Code de calcul PREMIX [Kee et al. (1993a)], mécanisme GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)]
(2) Données expérimentales attribuées au brûleur du bas
(3) β = vitesse prémélange (brûleur du haut) / vitesse prémélange (brûleur du bas)
= vitesse garde (brûleur du haut) / vitesse garde (brûleur du bas)

Tableau V.1. Récapitulatif des conditions de stabilisation des flammes

CH_4/air et CH_4/CO_2/air ($XCO_2/[XCO_2+XCH_4]=0,4$)

Les tableaux V.2. et V.3. présentent les photographies des flammes stabilisées.

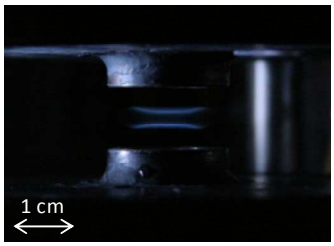
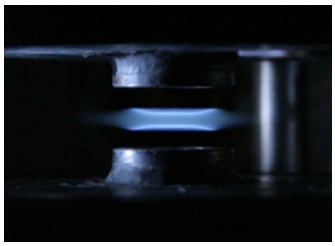
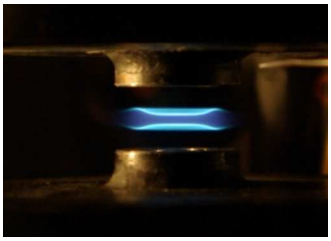
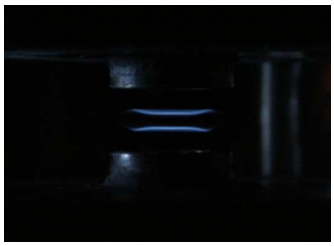
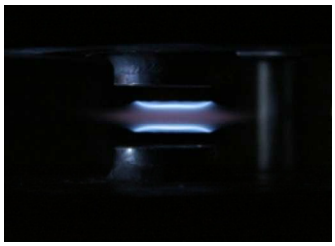
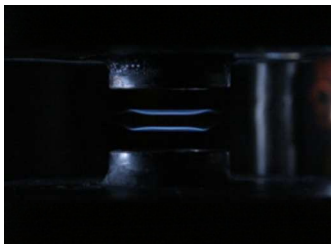
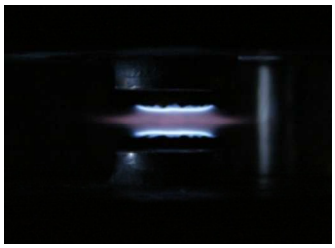
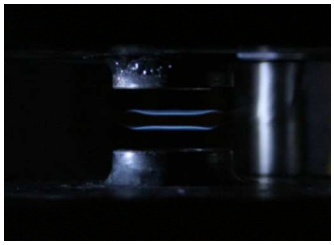
	Flammes CH_4/air		
P \ Φ	0,7	1	1,2
0,1 MPa			
0,3 MPa			
0,5 MPa			
0,7 MPa			

Tableau V.2. Photographies des flammes CH_4/air de richesse 0,7, 1 et 1,2 à différentes pressions étudiées au cours de ces travaux de thèse

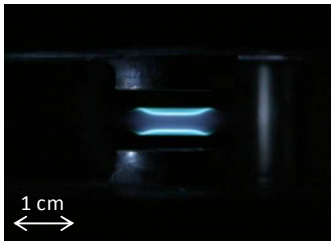
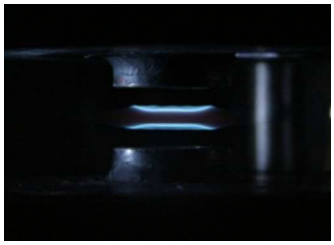
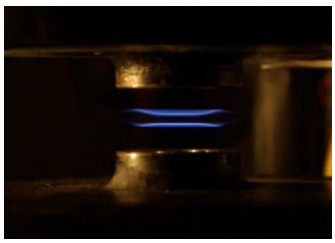
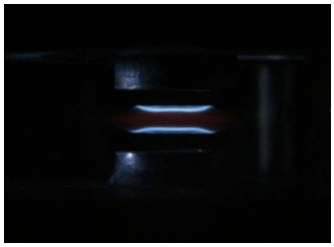
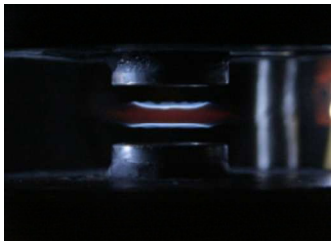
	Flammes CH_4/air	Flammes CH_4/CO_2/air	
P \ Φ	1,3	0,7	1
0,1 MPa			
0,3 MPa			
0,5 MPa			
0,7 MPa			

Tableau V.3. Photographies des flammes CH_4/air de richesse 1,3 et CH_4/CO_2/air de richesse 0,7 et 1 à différentes pressions étudiées au cours de ces travaux de thèse

Ces photographies montrent que les flammes sont « plates » sur une large distance radiale de part et d'autre de l'axe de symétrie des brûleurs, elles sont cependant légèrement incurvées sur les bords. On observe des changements d'émission des flammes (couleur des flammes) selon les conditions de richesse et de pression. En effet, les flammes pauvres et stœchiométriques sont bleues (émission de CH* vers 430 nm) alors que les flammes riches présentent une teinte verdâtre (émission de C_2* vers 516 et 563 nm). De plus, lorsque la pression augmente, on remarque l'apparition d'une émission rouge entre les fronts de flamme. L'origine de ces phénomènes est présentée en détail dans la partie 1.5 de ce chapitre (p. 217).

1.2. Etirement et nombre de Lewis des flammes stabilisées

Au cours de leurs études, Law et al. (1994), Sun et al. (1996) et Sung et al. (1996) ont montré que la structure des flammes prémélangées équidiffusives était relativement insensible à l'étirement en dehors des limites d'extinction. Afin de vérifier l'influence de l'étirement sur les flammes étudiées dans cette thèse, les étirements et les nombres de Lewis ont été calculés.

1.2.1. Calcul de l'étirement

Les aspects théoriques de l'étirement des flammes ont été présentés succinctement dans la partie 3.2.1.1. du chapitre II. Afin d'estimer leur influence sur la structure des flammes étudiées au cours de cette thèse, les étirements ont été calculés à partir des profils calculés de vitesse d'écoulement des gaz pour l'ensemble des flammes étudiées dans le cadre des mesures de profil de OH. La simulation a été réalisée au moyen du package Chemkin II (Kee et al. (1993b)), du code de calcul OPPDIFF (Lutz et al. (1997)) et du mécanisme GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)], en considérant des écoulements de type « plug flow », plus réalistes. L'étirement maximum a donc été mesuré en amont de la zone de diffusion thermique en calculant le gradient de vitesse maximum dans cette zone. Un exemple de calcul est présenté sur la Figure V.1.

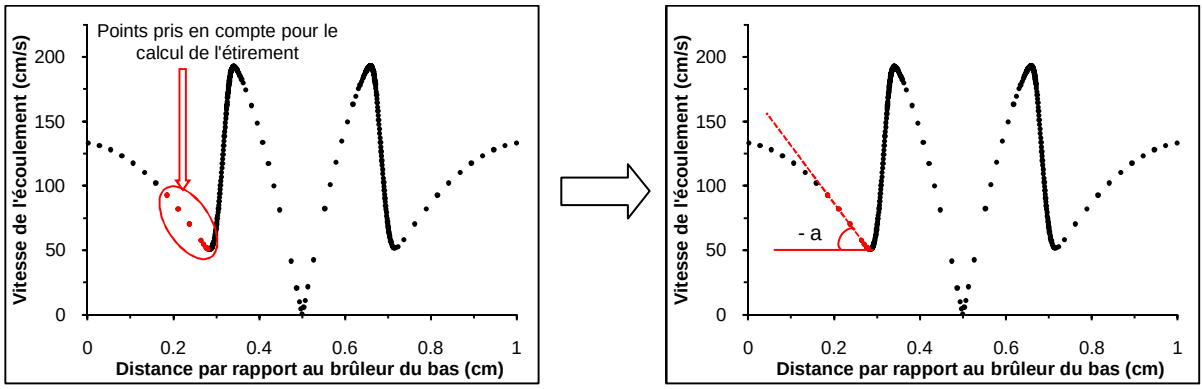


Figure V.1. Représentation du calcul de l'étirement pour la flamme CH_4/air, Φ=1, P=0,1 MPa

Les résultats sont présentés dans le Tableau V.4.

	Pression (MPa)			
	0,1	**0,3**	**0,5**	**0,7**
CH_4/air Φ = 0,7	236	137	101	100
CH_4/air Φ = 1	393	444		
CH_4/air Φ = 1,2	370	366	270	
CH_4/CO_2/air Φ = 0,7	159	111	83	
CH_4/CO_2/air Φ = 1	326	265	225	

Tableau V.4. Etirements des flammes étudiées dans le cadre de la mesure de OH par FIL, calculés à partir de la simulation (s^{-1})

On note que pour l'ensemble des flammes, excepté la flamme stœchiométrique CH_4/air, l'étirement diminue lorsque la pression augmente. Cela est dû à la diminution de la vitesse d'écoulement, liée à la vitesse de flamme, avec la pression. Les étirements des flammes stabilisées ici sont relativement faibles.

1.2.2. Calcul du nombre de Lewis

Sung et al. (1996) ont montré que l'influence de l'étirement sur la structure de flammes de prémélange est faible pour les flammes équidiffusives et pour les flammes à haute pression. En revanche les flammes non-équidiffusives sont plus sensibles aux variations d'étirement. Afin d'évaluer le comportement des diffusivités massiques et thermiques au sein des flammes étudiées dans cette thèse, le nombre de Lewis a été calculé pour l'ensemble des flammes. Le calcul s'appuie sur la méthode proposée par Clarke (2002). Celui-ci est basé sur la diffusion du réactif limitant dans le mélange gazeux. Ainsi, le nombre de Lewis est défini par la formule :

$$\mathrm{Le} = \frac{k_{\text{mél}}}{D_{i,\text{mél}}} \qquad \text{(V.1.)}$$

Avec :

Le : nombre de Lewis [sans dimension] ;

$k_{\text{mél}}$: coefficient de diffusion thermique du mélange [$m^2.s^{-1}$] ;

$D_{i,\text{mél}}$: coefficient de diffusion massique du réactif limitant (CH_4, dans le cas des flammes pauvres, O_2 dans le cas des flammes riches) dans le mélange [$m^2.s^{-1}$].

Les résultats sont présentés dans le Tableau V.5.

	Pression (MPa)			
	0,1	**0,3**	**0,5**	**0,7**
CH_4/air Φ = 0,7	0,96	0,96	0,96	0,96
CH_4/air Φ = 1	0,95	0,95		
	(1,10)	(1,10)		
CH_4/air Φ = 1,2	(1,10)	(1,10)	(1,10)	
CH_4/CO_2/air Φ = 0,7	0,95	0,95	0,95	
CH_4/CO_2/air Φ = 1	0,93	0,93	0,93	
	(1,07)	(1,07)	(1,07)	

Tableau V.5. Nombre de Lewis des flammes étudiées dans le cadre de la mesure de OH par FIL

Entre parenthèse : nombre de Lewis calculé en considérant O_2 comme réactif limitant

1.2.3. Conclusion sur l'influence de l'étirement dans les flammes à contre-courants stabilisées au cours de la thèse

Les résultats montrent que le nombre de Lewis des flammes étudiées est compris entre 0,93 et 1,10. Les flammes sont donc globalement équidiffusives. De même, les étirements des flammes, calculés via la modélisation (cf. Tableau V.4.), sont comparables aux étirements des flammes étudiées par Law et al. (1994), Sung et al. (1996) et Sun et al. (1996). Ainsi, en s'appuyant sur leurs travaux, nous pouvons conclure que l'influence de l'étirement sur la structure des flammes sera négligeable dans les conditions de notre étude.

1.3. Influence de la garde d'azote sur la position des flammes

1.3.1. Motivations de l'étude

Dans le cas des flammes stabilisées à contre-courants, une garde d'azote circule en périphérie des flammes. Son rôle est de décoller les flammes des bords des brûleurs et également de les préserver des recirculations de gaz à l'intérieur de l'enceinte. Au cours de sa thèse, N. Bouvet (2009) a montré que la garde avait une influence sur les flammes. Néanmoins, son étude s'est essentiellement concentrée sur les problèmes de stabilité des flammes. Dans le cas de notre étude, les profils d'espèces chimiques obtenus expérimentalement seront comparés à des profils simulés à l'aide du code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)]. Cependant, ce code est monodimensionnel et ne prend pas en compte l'écoulement de la garde en périphérie des flammes. Dans ces conditions, il apparaît important d'analyser l'influence de la garde sur la position des flammes afin d'interpréter la comparaison entre les profils expérimentaux et les profils simulés. L'importance d'une telle étude s'est trouvée renforcée par le fait que le système d'alimentation des gardes a été modifié au cours des travaux de cette thèse. En effet, lors des premières séries d'expériences (à savoir les mesures d'émission dans les flammes (partie 1.5. de ce chapitre) et les mesures de OH par FIL en régime linéaire et saturé avec détection en bande fine (partie 2.1.1. de ce chapitre)), le débit total de la garde d'azote sur les deux brûleurs n'était pas quantifiable avec précision (cf. chapitre III, partie 3. p. 115). Le système de régulation des gardes a, par la suite, été amélioré et les débits d'azote pour chaque garde sont désormais connus.

L'objectif de cette étude est d'analyser l'influence de la garde d'azote sur la position des flammes de CH_4/air à différentes richesses et différentes pressions. Pour cela, les profils d'émission de OH* ont été mesurés. Cette espèce a été choisie car elle est présente uniquement dans le front de flamme et par conséquent l'analyse des profils de OH* permet de rendre compte des changements en position des fronts de flamme.

1.3.2. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour cette étude est présenté sur la Figure V.2.

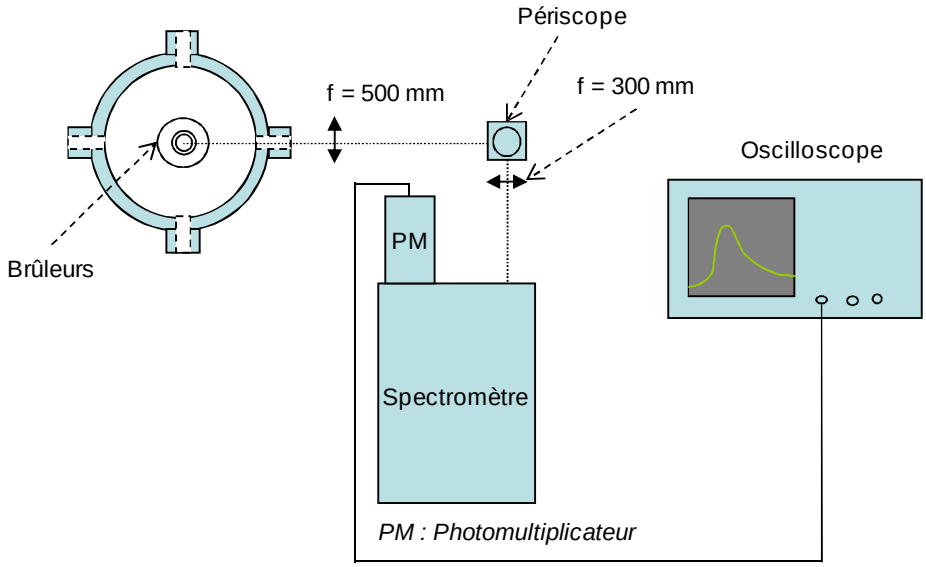


Figure V.2. Dispositif expérimental pour la mesure de OH*

L'émission est collectée puis focalisée sur le spectromètre (Jobin-Yvon, modèle HRS-2) à l'aide du système optique composé d'une lentille de 500 mm de focale, d'un périscope et d'une lentille de 300 mm de focale. Le grandissement du système optique est de 1,67. La chimiluminescence de OH* est collectée en bande étroite sur l'ensemble des raies $P_2(7) + P_1(8) + Q_2(14)$ de la bande A-X(0,0), vers 3117 Å (dans l'air). Cette raie a été choisie pour des raisons pratiques. En effet, en choisissant cette raie il a été possible de mener cette campagne de mesures en parallèle avec les mesures de OH par Fluorescence Induite par Laser avec détection en bande fine, sans changer le dispositif expérimental. L'émission propre de la flamme est collectée au second ordre de diffraction du réseau du spectromètre. Les mesures de chimiluminescence présentées dans la partie 1.5.2 (p. 222) ayant montré que l'émission est quasiment nulle autour de 6235 Å (1er ordre), il n'a pas été nécessaire d'ajouter un filtre devant le spectromètre.

La fente d'entrée du spectromètre est ouverte de 60 µm en largeur et de 2,4 mm en hauteur. Sachant que l'image du volume de collection est inclinée de 90° par le périscope et que le grandissement du système optique est de 1,67, les dimensions du volume de collection au niveau de la flamme sont de 100 µm en hauteur et de 4 mm en largeur. La fente de sortie du spectromètre est ouverte de 1000 µm permettant une résolution spectrale de 2,5 Å.

1.3.3. Protocole expérimental

Pour étudier son influence, la vitesse de la garde en sortie des brûleurs a été modifiée puis la position des fronts de flammes a été analysée à l'aide des profils de OH*.

1.3.3.1. Choix des vitesses de la garde

Généralement, le débit de la garde est tel que sa vitesse en sortie du brûleur est identique à la vitesse du prémélange. Pour cette étude, le débit a été modifié de façon à obtenir des rapports vitesse de la garde (notée V_G)/vitesse du prémélange (notée V_P) de 0,5, 0,75, 1, 1,25, 1,5 et 2. De plus, la répartition du débit total de la garde d'azote entre le brûleur du haut et le brûleur du bas a été modifiée. Au cours de cette série d'expériences, le débit total de la garde d'azote sur les deux brûleurs n'est assuré que par un seul débitmètre et le partage entre les deux brûleurs est ajusté à l'aide d'une vanne pointeau (cf. chapitre III, partie 3. p. 115). Par conséquent, le débit de la garde du bas et le débit de la garde du haut ne sont pas quantifiables avec précision.

Après chaque changement de condition, un intervalle de 10 minutes a été respecté avant la mesure suivante de sorte que la flamme ait le temps de se stabiliser.

1.3.3.2. Définition des points de mesures nécessaires pour les analyses

Pour chaque condition de flamme, le profil de OH* a été enregistré. La position des maxima d'émission de OH* est notée F1, pour le front de la flamme du bas, et F2, pour le front de la flamme du haut. Notons que les maxima d'émission de OH* ont été comparés aux profils de fraction molaire de OH mesurés par FIL (cf. partie 2.3.3, p. 251). Une bonne concordance est observée entre les pics d'émission de OH* et les fronts de flamme situés dans les gradients de fraction molaires de OH.

1.3.4. Résultats et discussions

1.3.4.1. Influence de la garde sur l'écart entre les fronts de flamme

La Figure V.3. présente la distance entre les fronts de flammes (en µm) en fonction des rapports V_G/V_P. Son incertitude est estimée à ± 100 µm.

Notons que la flamme CH_4/air à Φ=1 à 0,3 MPa n'a pas pu être stabilisée avec des rapports V_G/V_P >1 puisque, dans ces conditions, les débits requis pour la garde sont en dehors de la gamme de fonctionnement du débitmètre utilisé.

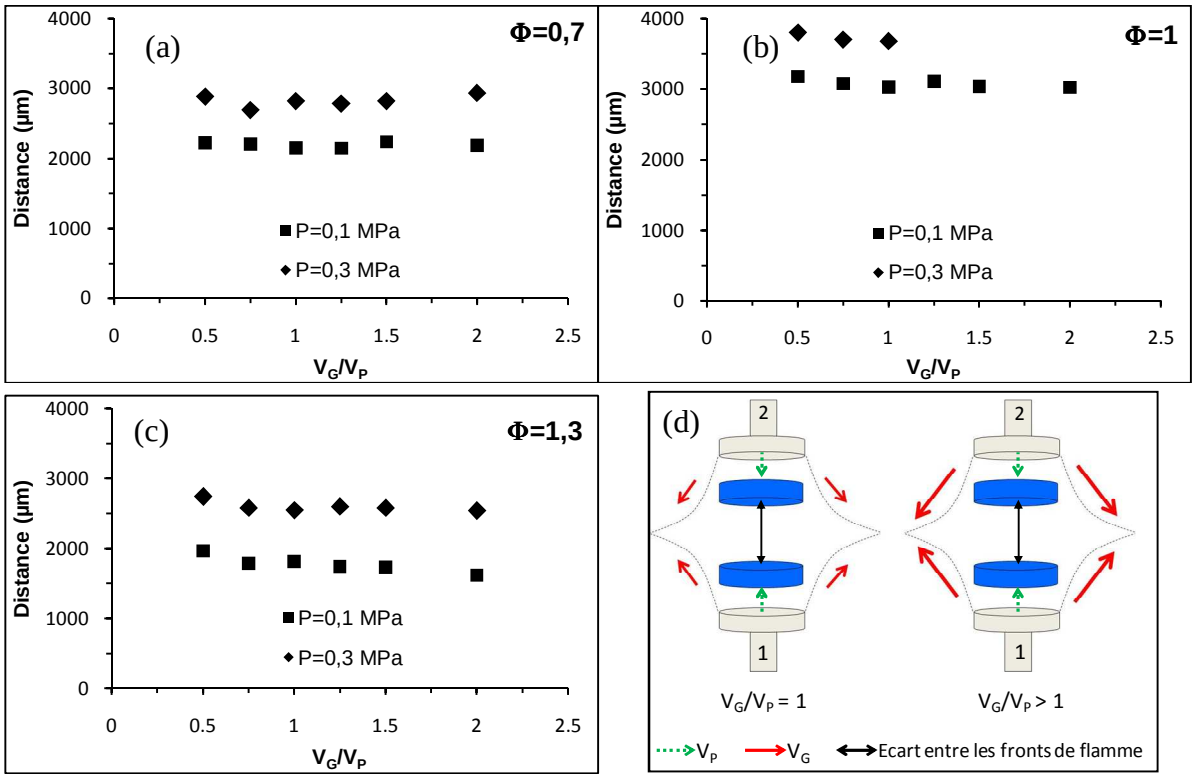


Figure V.3. Distance entre les fronts de flamme en fonction du rapport V_G/V_P observées pour différentes conditions de richesses et de pression ((a), (b) et (c)) dans les flammes à contre-courants de CH_4/air et schématisation du phénomène (d)

Les résultats montrent que l'écart entre les flammes en fonction des rapports V_G/V_P est globalement constant pour chaque condition de flamme. Cela montre que, dans les conditions de notre étude, l'écart entre les fronts de flammes est indépendant de la vitesse de la garde d'azote.

1.3.4.2. Influence du rapport garde d'azote du bas/garde d'azote du haut sur la position des fronts de flamme

Le Tableau V.6. présente la position et l'écart entre les fronts de flammes relevés en faisant varier le rapport garde bas/garde haut. A noter que les mesures pour les flammes de CH_4/air à Φ=1 et Φ=1,3 n'ont pas pu être effectuées à cause de problèmes d'instabilité pour la flamme stœchiométrique et d'extinction pour la flamme riche.

		Φ=0,7		Φ=1		Φ=1,3		Remarques
		0,1 MPa	0,3 MPa	0,1 MPa	0,3 MPa	0,1 MPa	0,3 MPa	
Moyenne des positions F1 (mm)	garde brûleur bas = garde brûleur haut	3,37	3,28	2,53	2,16	3,10	2,79	**La position de F1 varie** lorsque le rapport de débit entre les gardes varie.
	garde brûleur bas > garde brûleur haut	4,01	3,54	2,86	-	-	2,95	
	garde brûleur bas < garde brûleur haut	2,96	2,95	2,02	-	-	2,16	
Moyenne des positions F2 (mm)	garde brûleur bas = garde brûleur haut	5,56	6,10	4,83	5,89	4,88	5,39	**La position de F2 varie** lorsque le rapport de débit entre les gardes varie.
	garde brûleur bas > garde brûleur haut	6,29	6,58	5,16	-	-	5,76	
	garde brûleur bas < garde brûleur haut	5,06	5,72	4,27	-	-	4,74	
écart entre F1 et F2 (mm)	garde brûleur bas = garde brûleur haut	2,19	2,82	2,30	3,75	1,78	2,60	**L'écart entre les flammes ne varie pas** lorsque le rapport de débit entre les gardes varie.
	garde brûleur bas > garde brûleur haut	2,28	3,04	2,25	-	-	2,82	
	garde brûleur bas < garde brûleur haut	2,10	2,77	2,30	-	-	2,58	

Code couleur : déplacement des flammes vers le haut déplacement des flammes vers le bas

Tableau V.6. Positions et écarts entre les fronts de flamme relevés pour différents rapports garde brûleur bas/garde brûleur haut

Pour une meilleure compréhension, les phénomènes observés sont schématisés sur la Figure V.4. Les résultats montrent que le rapport des gardes d'azote a une influence sur la position des fronts de flammes. Si le débit de la garde du haut est plus important que la garde du bas, les flammes sont décalées vers le bas. A l'inverse, si le débit de la garde du bas est plus important que la garde du haut, les flammes sont décalées vers le haut. En revanche, on observe que l'écart entre les fronts de flamme est conservé.

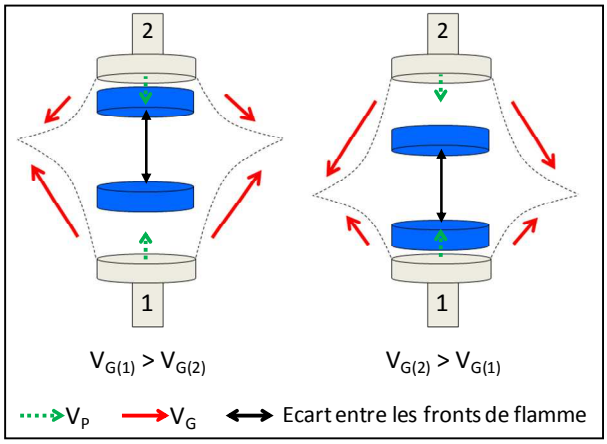


Figure V.4. Schéma de la variation en position des flammes en fonction du rapport des vitesses de garde entre le brûleur du bas ($V_{G(1)}$) et le brûleur du haut ($V_{G(2)}$)

1.3.5. Synthèse

Les résultats de cette étude permettent de dresser les conclusions suivantes :

- dans les conditions de notre étude, la vitesse de la garde n'a pas d'influence sur l'écart entre les fronts de flammes,
- le rapport des vitesses de garde entre le brûleur du bas et le brûleur du haut a une incidence sur la position des flammes mais n'a pas d'influence sur l'écart entre les fronts de flamme.

Cette étude permet de mieux appréhender l'influence de la garde sur la position des flammes. Ses conclusions seront précieuses, notamment lors de la comparaison des profils de OH expérimentaux avec les profils modélisés puisque le code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)] ne prend pas en compte la garde d'azote. Pour rappel, lors des mesures réalisées par FIL avec détection en bande fine, le système d'alimentation de la garde ne permettait pas de déterminer avec précision les débits des gardes au niveau de chaque brûleur (cf. chapitre III, partie 3. p. 115). En revanche, lors des mesures de OH par FIL avec détection en bande large, chaque brûleur disposait de son propre circuit d'alimentation et les débits des gardes ont pu être réglés avec précision. Dans ce cas, le rapport entre les débits des gardes sur chaque brûleur a été déterminé de manière strictement identique au rapport entre les débits des prémélanges (noté β sur le Tableau V.1.). Le paramètre β est compris entre 1 et 1,1. D'une manière générale, les débits des gaz (prémélange et garde d'azote) sont ajustés de manière à stabiliser les flammes au milieu des deux brûleurs.

1.4. Influence de la température du brûleur du haut sur les profils de OH

Comme cela a été expliqué dans la partie 2.1. du chapitre III (p. 108), le brûleur du haut est susceptible d'être chauffé par les gaz brûlés des flammes. Par conséquent, il est probable que les gaz frais sortant de ce brûleur soient préchauffés, ce qui peut avoir un effet sur la vitesse de flamme et sur la concentration de OH. La température a l'intérieur des convergents a été mesurée au moyen de témoins de température autocollants (RS, modèles 285-914, 285-920 et 285-936) placés à l'intérieur des convergents. L'étude a été entreprise sur les flammes CH_4/air à Φ = 0,7, 1 et 1,2 à pression atmosphérique pour une durée de 1h d'expérience. Dans chacun des cas, la température du bain thermostaté a été fixée à 30°C.

Les brûleurs ont ensuite été démontés afin d'extraire les témoins autocollants. A la fin de l'expérience, ceux-ci indiquent des températures de 39°C, 57°C et 48°C pour le brûleur du haut dans le cas des flammes de richesses 0,7, 1 et 1,3, respectivement. Les températures indiquées par les témoins autocollants pour le brûleur du bas sont d'environ 35°C (température proche des 30°C imposés par le bain thermostaté) pour les trois richesses. L'incertitude sur la mesure est de ± 3°C.

Ces résultats montrent bien que la surface interne du convergent du brûleur du haut est préchauffé par les gaz brûlés de la flamme. Toutefois, nous ne pouvons pas affirmer que la température des gaz frais est strictement identique à la température de la paroi interne du convergent car cela dépend de la vitesse d'écoulement et donc du temps de passage des gaz frais dans le convergent. Ainsi, il paraît raisonnable de considérer les températures relevées dans le convergent comme les températures maximales que peuvent atteindre les gaz frais en sortie de brûleur.

Pour analyser l'impact du préchauffage des gaz frais sortant du brûleur du haut sur les profils de concentration de OH, les profils ont été simulés pour des flammes CH_4/air à Φ = 0,7, 1 et 1,2 à pression atmosphérique (code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)], package : CHEMKIN II [Kee et al. (1993b)], mécanisme GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)]). La température du prémélange du brûleur du bas est fixée à 30°C, celle du brûleur du haut varie de 30 à 60°C. Les résultats sont présentés sur la Figure V.5.

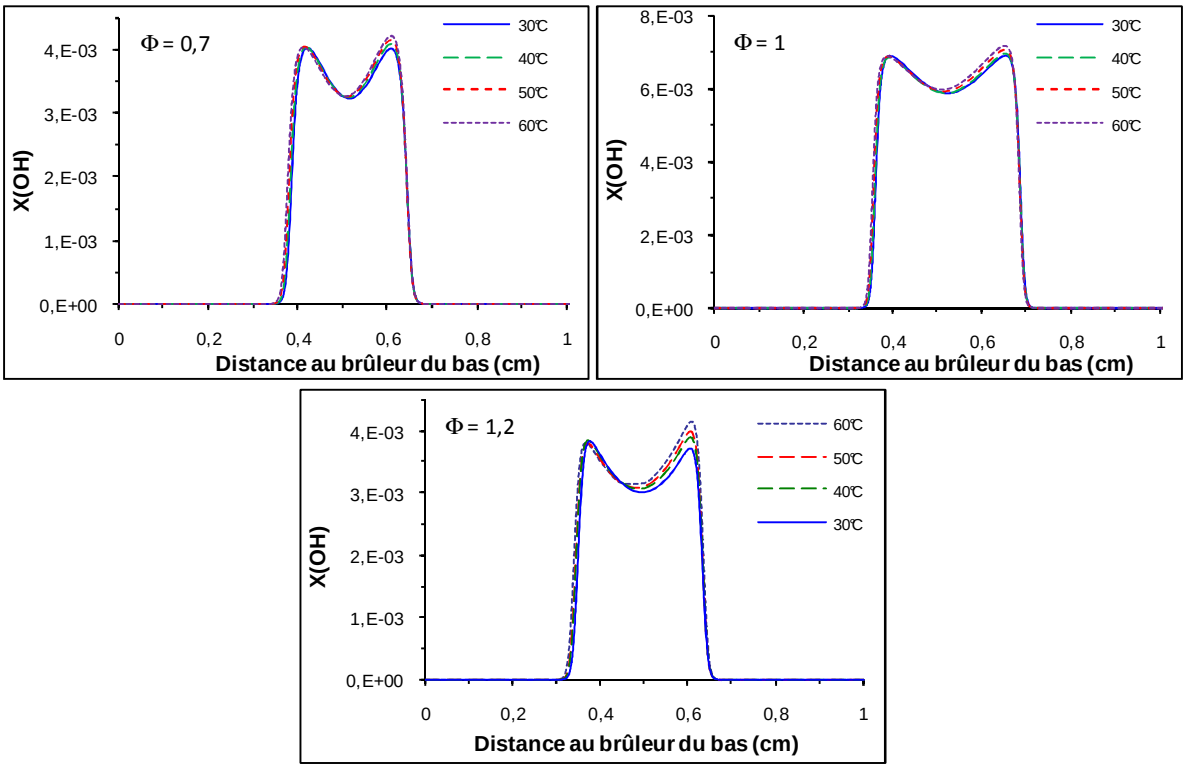


Figure V.5. Profils de OH modélisés pour des flammes CH_4/air à pression atmosphérique à différentes richesses et différentes températures de prémélange pour le brûleur du haut

Les résultats montrent que l'influence de la température du prémélange du brûleur du haut est faible sur la position des fronts de flamme. Cependant, on remarque que lorsque la température du prémélange augmente, la concentration de OH maximale dans la flamme du haut augmente également. Ainsi, quand la température du prémélange du haut est portée à 60°C, l'augmentation de la concentration de OH s'élève à + 5,5% pour la flamme pauvre, + 4% pour la flamme stœchiométrique et + 8% pour la flamme riche. La concentration de OH sur la flamme du bas est en revanche très peu sensible à la variation de température du brûleur du haut (différences inférieures à 1%). Ces variations de concentration de OH restent cependant inférieures à l'incertitude sur la mesure de concentration absolue de OH par FIL calibrée par absorption qui s'élève à environ ± 30%.

Par conséquent, les simulations de flammes réalisées avec OPPDIF et présentées dans la partie 2.3.3. de ce chapitre ont été réalisées en considérant que la température des gaz frais est identique à la température fixée par le bain thermostaté pour les deux brûleurs.

1.5. Analyse spectroscopique des flammes

Les photographies des flammes présentées (cf. tableaux V.2. et V.3. p. 204 et 205) montrent des changements dans les émissions (domaine du visible) des flammes en fonction de la richesse et de la pression. Une analyse spectroscopique des flammes CH_4/air a été entreprise dans une large gamme de longueur d'onde afin de cerner l'origine des changements observés.

1.5.1. Analyse spectroscopique des émissions de OH*, CH* et C_2*

1.5.1.1. Dispositif expérimental

Les émissions de OH*, CH* et C_2* ont été mesurées avec le dispositif suivant :

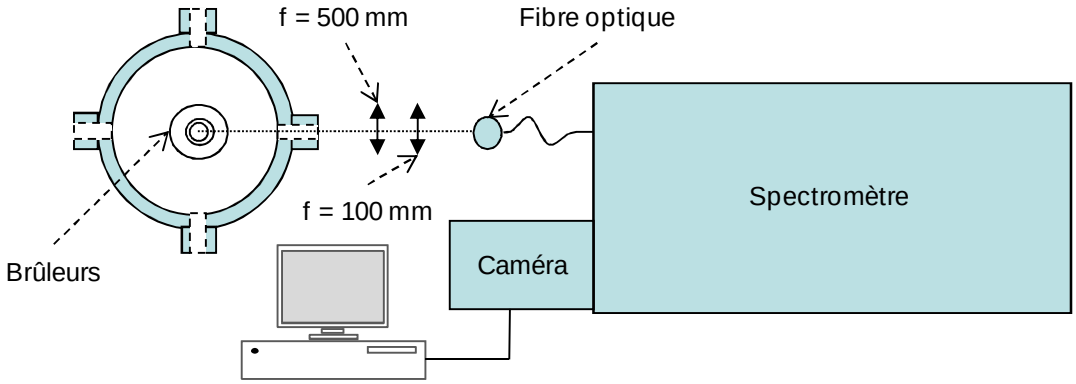


Figure V.6. Dispositif expérimental pour la mesure de l'émission de OH*, CH* et C_2*

L'émission est collectée puis focalisée sur une fibre optique de diamètre 1 mm connectée à un spectromètre (SOPRA F1500). Le signal est ensuite mesuré par une barrette CCD intensifiée (Princeton Instruments, modèle IRY 1024). L'acquisition des mesures est réalisée par ordinateur au moyen du logiciel WinSpec. De par le grandissement du système optique de collection, l'image des deux fronts de flamme est focalisée sur la fibre optique. De ce fait, les spectres d'émission sont intégrés sur toute la flamme (des gaz frais aux gaz brûlés). Le spectromètre possède une focale de 1500 mm et est équipé d'un réseau de diffraction de 1800 traits/mm blazé à 500 nm. Le pouvoir de résolution du spectromètre et les

dimensions du capteur CCD (25,4 mm x 2,5 mm, pixels de 25 µm x 2,5 mm) permettent de mesurer des spectres sur une plage de 7 nm.

L'ensemble des spectres présentés a été corrigé du bruit en soustrayant le signal collecté sans la flamme du signal collecté avec la flamme. Une correction de la réponse des pixels de la barrette CCD est réalisée au moyen d'un spectre de calibration effectué avec une lampe de tungstène (lampe quartz halogène avec un filament de tungstène, 45 Watt, modèle 63358, boite d'alimentation : Oriel Instrument, Radiometric power supply, modèle 68831) dont le spectre d'émission est connu et est proche de celui du corps noir. Les variations de la ligne de base observées sur les spectres correspondent aux variations de sensibilité des pixels de la caméra. En divisant le spectre d'émission par le spectre de calibration, on peut donc corriger les spectres d'émission de la réponse des pixels de la caméra.

Les différentes corrections apportées aux spectres sont schématisées sur la Figure V.7.

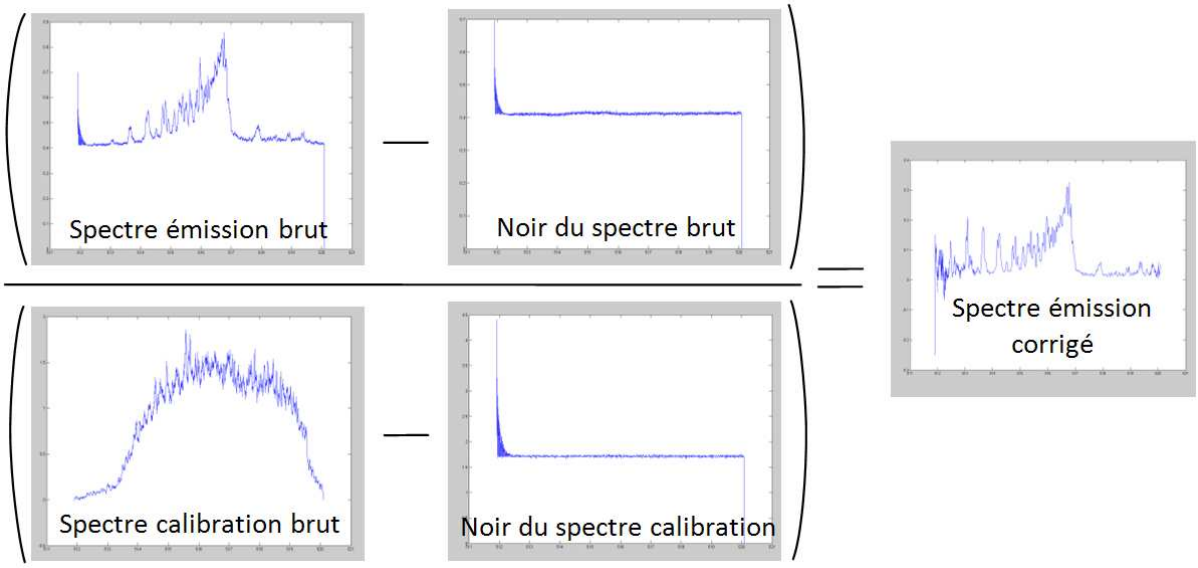


Figure V.7. Schéma des corrections apportées au spectre d'émission expérimental

1.5.1.2. Résultat et discussions

- <u>Spectres d'émission de OH* et CH*</u>

Les spectres de OH* correspondent à l'émission issue de la transition OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) comprise entre 3060 et 3100 Å. Dans les flammes d'hydrocarbures, la principale réaction de formation de OH* est la réaction [Hall et Petersen (2006)] :

$$CH + O_2 \leftrightarrows OH^* + CO$$

Les spectres de CH* correspondent à l'émission issue de la transition CH($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) comprise entre 4270 et 4330 Å. La formation des espèces excités CH* dans la flamme est issue des réactions suivantes [Hall et al. (2005)] :

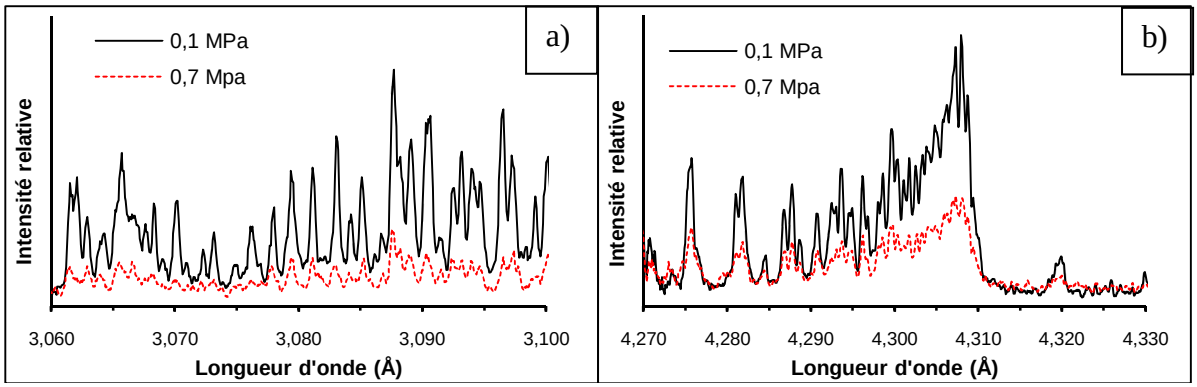
$$C_2H + O \leftrightarrows CH^* + CO$$

$$C_2H + O_2 \leftrightarrows CH^* + CO_2$$

$$C_2 + OH \leftrightarrows CH^* + CO$$

$$C + H + M \leftrightarrows CH^* + M$$

Les spectres expérimentaux de OH* et CH* obtenus dans les flammes CH_4/air, de richesse 1,3, ont été comparés à 0,1 MPa et 0,7 MPa (Figure V.8.). Pour rappel, la résolution spatiale est telle que l'émission est intégrée sur l'ensemble des deux flammes à contre-courants. On remarque que l'intensité de l'émission diminue de façon significative avec la pression. Il semble également que l'émission de OH* soit plus sensible à la pression que celle de CH*.



<u>Figure V.8.</u> Spectres d'émission de OH* (a) et de CH* (b) obtenus dans des flammes CH_4/air (Φ=1,3), à 0,1 et 0,7 MPa

Ces tendances ont déjà été observées pour OH* et CH* dans plusieurs études menées sur des flammes d'hydrocarbure (méthane, gaz naturel, heptane ou Jet A) /air [Higgins et al. (2001a), Higgins et al. (2001b), Nori et Seitzman (2009) et Muruganandam et al. (2003)]. Selon les auteurs, deux raisons principales peuvent permettre d'expliquer cet effet. D'une part, l'augmentation de la pression entraîne une augmentation des désexcitations des radicaux par collision (quenching). D'autre part, du fait de l'augmentation de la pression, la concentration des principaux précurseurs de OH* et CH* peut varier et avoir une influence sur l'émission de la flamme. Pour vérifier si cette explication est valable dans le cas de nos flammes, les concentrations volumiques de CH (principal précurseur de OH*) et C_2H (principal précurseur de CH*) ont été calculées avec le code de calcul PREMIX [Kee et al. (1993a)] et le mécanisme GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)]. Les valeurs des pics de concentration de ces espèces sont présentées dans le Tableau V.7.

P (MPa)	[CH] (mol/L)	[C_2H] (mol/L)
0,1	3,50E-08	5,36E-09
0,3	1,85E-08	1,12E-08
0,5	1,16E-08	1,50E-08
0,7	9,24E-09	1,82E-08

Tableau V.7. Evolution de la concentration maximale des principaux précurseurs de OH* (CH) et CH* (C_2H) avec la pression dans les flammes CH_4/air (Φ = 1,3)

Les résultats montrent une diminution de la concentration de CH et une augmentation de la concentration de C_2H avec la pression. Dans le cas de OH*, l'augmentation de la pression s'accompagne de l'augmentation des désexcitations collisionnelles et de la diminution de la concentration de CH, principal précurseur de OH*. Ces deux phénomènes s'ajoutent et aboutissent à la diminution de l'émission de OH* lorsque la pression augmente. En revanche, dans le cas de l'émission de CH*, l'influence de l'intensité des désexcitations collisionnelles entre en compétition avec l'augmentation de la concentration de C_2H ce qui tend à limiter la diminution de l'émission de CH* avec la pression. Ces explications peuvent justifier le fait que l'émission de OH* soit plus sensible à l'augmentation de la pression que CH*

- Spectre de C_2*

Les spectres de C_2* obtenus dans la flamme CH_4/air (Φ=1,3) à 0,1 et 0,7 MPa sont présentés dans la Figure V.9.

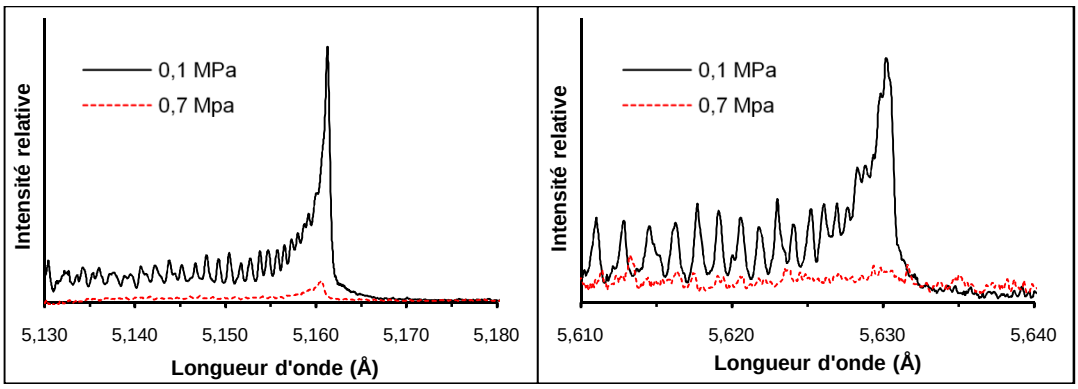


Figure V.9. Spectres d'émission de C_2* obtenus à différentes pressions dans la flamme CH_4/air (Φ=1,3) à 0,1 et 0,7 MPa

Les spectres de C_2* correspondent à l'émission issue de la transition $A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$, connue sous le nom de « bandes de Swan ». A ce jour, les réactions à l'origine de l'émission de C_2* sont assez mal connues. Les principales réactions possibles sont les suivantes [Smith et al. (2005)] :

- $O + C_3 \leftrightarrows CO + C_2^*$
- $C + CH \leftrightarrows C_2^* + H$
- $C + CH_2 \leftrightarrows C_2^* + H_2$
- $CH + CH \leftrightarrows C_2^* + H_2$
- $C + C_2O \leftrightarrows CO + C_2^*$

Les spectres de la Figure V.9. présentent les têtes des bandes de Swan à 5160 Å et 5630 Å. On peut voir que l'émission diminue fortement avec la pression. Au même titre que les émissions de OH* et CH*, on peut interpréter cette diminution par l'augmentation des désexcitations par collisions à haute pression. De même, l'évolution de la chimie des précurseurs de C_2* peut avoir un rôle important. Néanmoins, cet aspect est compliqué à analyser dans la mesure où les réactions responsables de la formation de C_2* ne sont pas bien définies.

En conclusion, la diminution de la couleur vert/bleu caractéristique de la flamme de CH_4/air riche s'explique par la diminution de l'émission de C_2* avec la pression. L'émission de CH*, moins sensible à la pression, donne la teinte bleue à la flamme (cf. photos des flammes présentées sur les tableaux V.2. et V.3.).

1.5.2. Analyse spectroscopique de l'émission de H_2O*

Une émission rouge présente dans les gaz brûlés a été observée au cours de la montée en pression des flammes de CH_4/air (cf. Tableau V.2., p. 204). Cette émission a été analysée spectralement et, en s'appuyant sur les travaux de Schefer et al. (2009), sur les tables de Gaydon (1957) puis sur des spectres modélisés à l'aide du logiciel SPECTRA [Mikhailenko et al. (2005)], l'émission rouge a été attribuée à H_2O*.

Afin de mener cette étude, les spectres d'émission de H_2O* des flammes CH_4/air de richesse 0,7, 1 et 1,3 ont été analysés à différentes pressions. Les spectres obtenus sont ensuite comparés aux spectres modélisés.

1.5.2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour l'analyse spectroscopique de l'émission rouge est présenté sur la Figure V.10.

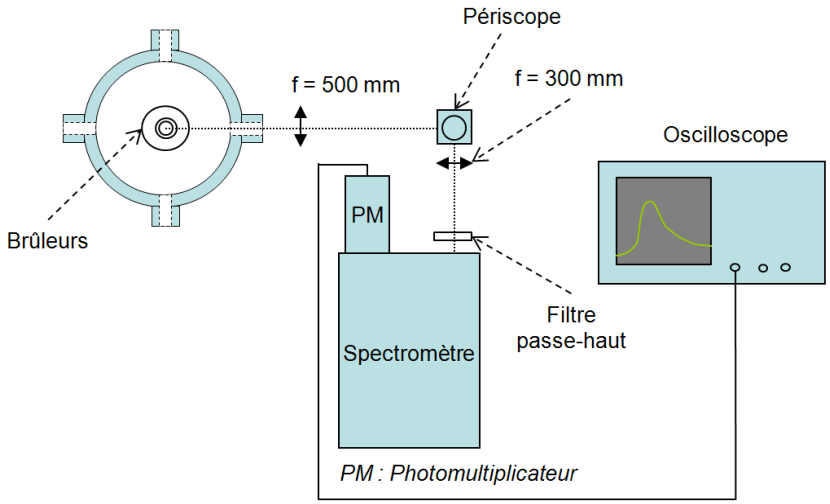


Figure V.10. Dispositif expérimental pour la mesure de l'émission de H_2O*

L'émission est collectée puis focalisée sur le spectromètre (Jobin-Yvon, modèle HRS-2) à l'aide du système optique composé d'une lentille de 500 mm de focale, d'un périscope et d'une lentille de 300 mm de focale. Le grandissement transversal du système optique vaut 1,67.

L'émission propre de la flamme est collectée au premier ordre de diffraction du réseau du spectromètre. Par conséquent, un filtre passe haut ($\lambda > 5000$ Å) est placé en amont du spectromètre afin de bloquer l'émission collectée au second ordre. En sortie, un photomultiplicateur (Hammamatsu, modèle R928) est utilisé pour détecter le signal lumineux. L'acquisition des mesures est réalisée au moyen de l'oscilloscope (Tektronix, modèle TDS5104B). Le moteur de déplacement des brûleurs est positionné de sorte à collecter l'émission dans les gaz brûlés. Pour s'en assurer, la position des fronts de flammes a été déterminée au préalable par la mesure de l'émission propre de OH*, puis les brûleurs ont été placés de sorte que le volume de collection soit centré au milieu des flammes. La fente d'entrée du spectromètre est ouverte à 1,5 mm en largeur et de 5,7 mm en hauteur. En considérant le grandissement du système optique, et en sachant que l'image du volume de collection est inclinée de 90° par le périscope, les dimensions du volume sont d'environ 2 mm en hauteur et 8 mm en largeur. L'ouverture de la fente de sortie est plus fine que celle de la fente d'entrée (800 µm). De ce fait, l'ouverture de la fente d'entrée impose la résolution spectrale qui est de 7,5 Å. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit, chaque mesure, traitée au moyen de l'oscilloscope, est moyennée sur 100 acquisitions. Le spectre est tracé et enregistré directement via un programme Labview. Suite à l'obtention du spectre, deux corrections sont apportées :

- correction du bruit : un spectre sans flamme est enregistré dans les mêmes conditions puis soustrait au spectre « brut » (avec flamme) afin d'éliminer le bruit de fond,
- correction de la réponse spectrale du système de collection : pour cela, la réponse du système est calibrée à l'aide d'une lampe de tungstène (lampe quartz halogène avec un filament de tungstène, 45 Watt, modèle 63358, boite d'alimentation : Oriel Instrument, Radiometric power supply, modèle 68831) dont le spectre d'émission est connu et est proche de celui d'un corps noir. Le spectre mesuré expérimentalement, noté « spectre de calibration » dans l'équation (V.2), est corrigé du bruit puis divisé par le spectre réel de la lampe (données constructeur) afin de déterminer la réponse spectrale du dispositif de mesure.

Le spectre corrigé est tel que :

$$\text{Spectre corrigé} = \frac{\text{spectre brut} - \text{spectre bruit}}{\text{réponse spectrale du système}} = \frac{\text{spectre brut} - \text{spectre bruit}}{\left(\frac{\text{spectre calibration} - \text{bruit spectre calibration}}{\text{spectre lampe tungstène}}\right)} \qquad \text{(V.2)}$$

1.5.2.2. Résultats et discussions

Les spectres d'émission mesurés dans les gaz brûlés des flammes CH_4/air à différentes richesses (Φ=0,7, 1 et 1,3) et différentes pressions (0,1 MPa, 0,3 MPa, 0,5 MPa et 0,7 MPa) entre 6000 et 8500 Å (air) sont présentés ci-dessous.

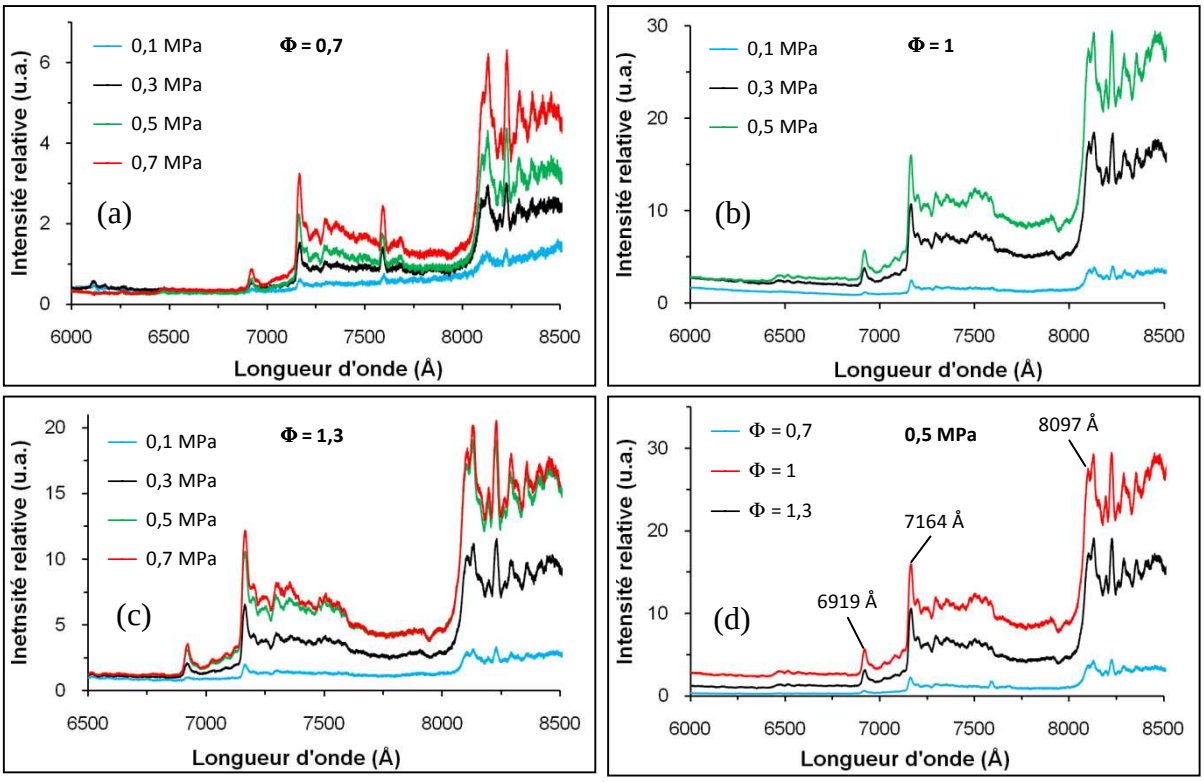


Figure V.11. Spectres d'émission de 6000 à 8500 Å des flammes CH_4/air à différentes richesses et à différentes pressions

a) Spectres mesurés dans la flamme pauvre (Φ=0,7) de 0,1 à 0,7 MPa
b) Spectres mesurés dans la flamme stœchiométrique (Φ=1) de 0,1 à 0,5 MPa
c) Spectres mesurés dans la flamme riche (Φ=1,3) de 0,1 à 0,7 MPa
d) Spectres mesurés à 0,5 MPa dans les flammes pauvres (Φ=0,7), stœchiométriques (Φ=1) et riches (Φ=1,3)

Les principaux pics d'émission observés correspondent aux têtes de bandes du spectre de H_2O^* relevées par Gaydon (1957) et indiquées sur la Figure V.11. d) (0,5 MPa). Les spectres obtenus sont très similaires aux spectres d'émission des flammes d'hydrogène (dont les produits de combustion sont essentiellement composés d'eau) obtenus dans les travaux de Schefer et al. (2009) et aux spectres simulés de l'émission de H_2O^* (présentés ci après) calculés au moyen du logiciel SPECTRA [Mikhailenko et al. (2005)]. Nous pouvons donc confirmer que l'émission de l'eau dans les gaz brûlés est à l'origine de l'émission rouge observée.

- Analyse des variations d'intensité de l'émission de H_2O^*

Les intensités relatives des spectres présentés sur la Figure V.11. peuvent être comparées puisque l'ensemble des expériences ont été réalisées dans des conditions strictement identiques.

Les spectres montrent que l'augmentation de l'émission de H_2O^* avec la pression est très nette, et ce, pour les trois richesses étudiées. De même, l'émission lumineuse est plus importante à la stœchiométrie qu'en milieu pauvre ou riche.

L'émission lumineuse observée fait suite à une excitation de la molécule d'eau. La nature de cette excitation peut être d'origine collisionnelle ou chimique (chimiluminescence). A notre connaissance, très peu de travaux ont été réalisés sur l'analyse de l'émission de H_2O^* dans les flammes dans le domaine du visible (en combustion H_2O est généralement mesuré dans le domaine de l'infra-rouge) . De surcroît, ces études ont été menées pour des flammes hydrogène/oxygène [Kitagawa (1939)] ou hydrogène/air [Schefer et al. (2009)]. A notre connaissance, le seul mécanisme réactionnel proposé pour expliquer la formation de H_2O^* a été publié en 1939 par Kitagawa (1939). Néanmoins, ce mécanisme présent un grand nombre de réactions trimoléculaires (donc statistiquement peu probables) et les constantes de vitesses ne sont pas précisées. Depuis ces travaux il n'y a pas eu, à notre connaissance, de nouvelles études portant sur le mécanisme de formation de H_2O^*. De ce fait, l'analyse de l'origine de la formation de H_2O^* est délicate. Son origine peut provenir d'excitation collisionnelles (type $H_2O+M \rightarrow H_2O^*+M$) ou bien de réaction de chimiluminescence.

- Analyse du spectre d'émission

En s'appuyant sur ces premières observations, les spectres d'émission de H_2O^* ont été simulés à l'aide du logiciel SPECTRA [Mikhailenko et al. (2005)] accessible via internet (http://spectra.iao.ru). Les données spectroscopiques employées sont issues des travaux de Schwenke et Partridge [Schwenke (1996a), Schwenke (1996b), Partridge et Schwenke (1997), Schwenke et Partridge (2000)].

Les figures V.12. a), b) et c) présentent les spectres expérimentaux et simulés pour les flammes CH_4/air à pression atmosphérique et aux richesses Φ=0,7, Φ=1 et Φ=1,3. Le spectre de la flamme CH_4/air à Φ=0,7 est présenté à 0,3 MPa, car l'émission est plus intense qu'à pression atmosphérique et le rapport signal/bruit est bien meilleur.

Un bon accord est obtenu entre les spectres simulés à 2250 K et les spectres expérimentaux. Les températures adiabatiques des flammes CH_4/air Φ=0,7 (0,3 MPa), Φ=1 (0,1 MPa) et Φ=1,3 (0,1 MPa) simulées via le code de calcul PREMIX [Kee et al. (1993a)] et le mécanisme GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)] sont respectivement de 1838 K, 2140 K et 2028 K. Ainsi, on remarque que la température des spectres d'émission de H_2O^* simulés est plus élevée que la température réelle du milieu. En effet, suite à une excitation, la distribution de population au niveau excité n'est pas nécessairement définie selon une distribution de type Boltzmann à la température du milieu. Dans le cas de la chimiluminescence, par exemple, la distribution de population est généralement définie selon une loi de Boltzmann à une température excessive [Kohse-Höinghaus et Brockhinke (2009)].

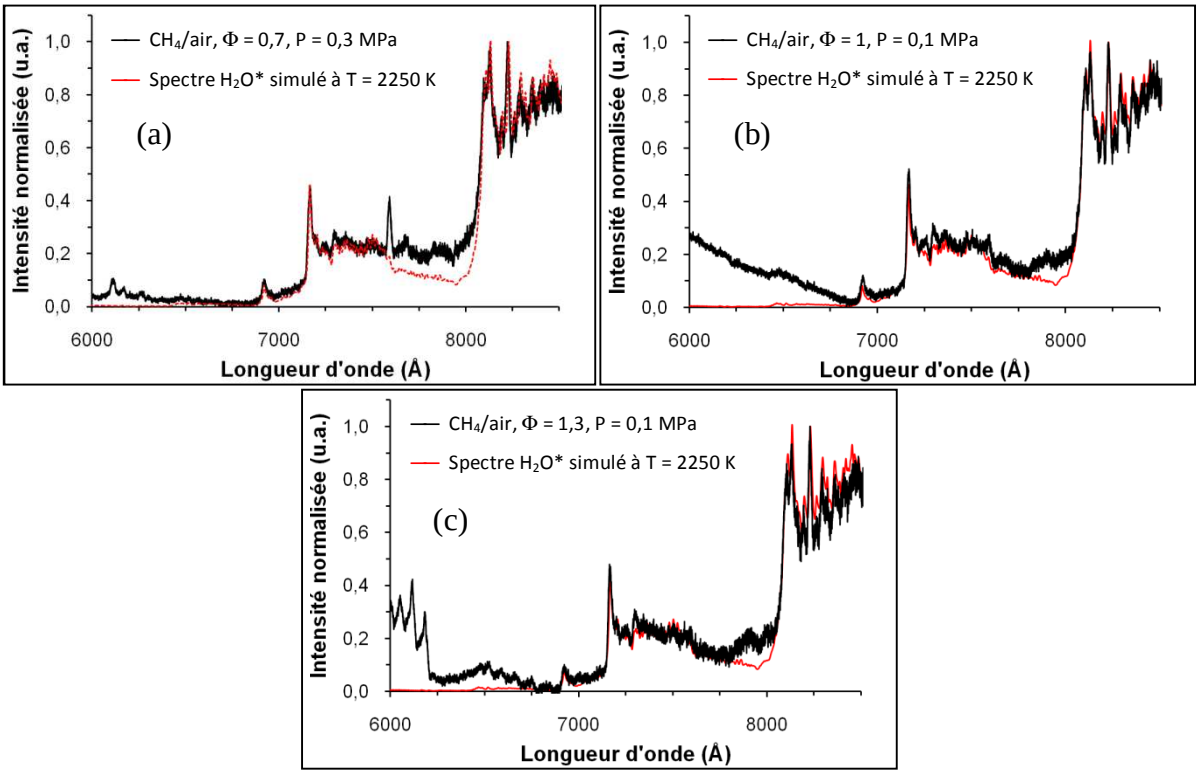


Figure V.12. Comparaison des spectres d'émissions obtenus dans des flammes CH_4/air à différentes richesses avec les spectres simulés de H_2O^*

Quelques pics relevés sur les spectres d'émission ne sont pas attribués à H_2O^*. Parmi ceux-ci, il est probable que les pics apparaissant sur le spectre (c) de la Figure V.12. vers 6000 Å correspondent à l'émission de CO*. En effet, cette espèce présente des pics d'émission correspondant aux pics présentés sur le spectre expérimental à 6105,2 Å et 6079,9 Å (transitions $a'^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$ (7,1) et $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ (0,4), respectivement). Cette émission n'apparaît que dans les spectres des flammes riches où CO est présent dans les gaz brûlés.

Un pic important apparaît sur les spectres des flammes pauvres (spectre (a) de la Figure V.12) vers 7590 Å. Ce pic est attribué à l'émission de O_2^* issue de la transition $A^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ (0,0) [Gaydon (1957)]. Notons que ce pic n'apparaît que dans les spectres des flammes pauvres où de l'oxygène est encore présent dans les gaz brûlés.

Pour analyser l'influence de la pression et de la richesse en fonction de la température, les spectres d'émission des flammes CH_4/air obtenus pour différentes richesses (Φ=0,7, 1 et 1,3) et différentes pressions (P=0,1 à 0,7 MPa) ont été comparés. Les spectres ont été normalisés au pic d'émission à 8234 Å afin de comparer l'intensité relative des raies. Notons que le spectre de la flamme pauvre à 0,1 MPa n'est pas présenté car le rapport signal/bruit

obtenu expérimentalement n'est pas de bonne qualité. Les spectres normalisés sont présentés sur les figures V.13. a) b) et c).

Les résultats présentent une légère augmentation de l'intensité de l'émission en fonction de la pression entre 7150 et 8050 Å, notamment dans le cas des flammes à Φ=1 et Φ=1,3.

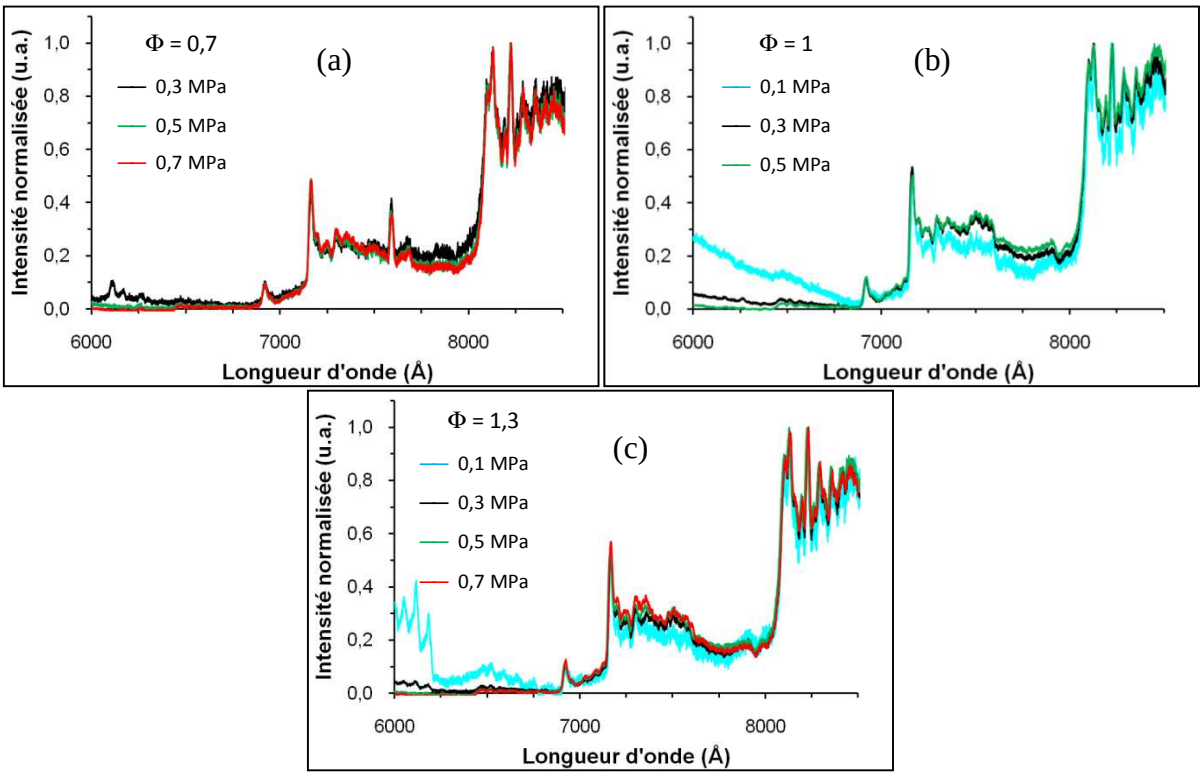


Figure V.13. Spectres d'émission normalisés des flammes CH_4/air à différentes richesses et différentes pressions

Afin de bien comprendre l'origine de ces variations, les spectres d'émission de H_2O^* ont été simulés à 2250 K à différentes pressions. Les résultats sont présentés sur la Figure V.14. (a). Les spectres d'émission de H_2O^* ont également été simulés à 0,5 MPa à différentes températures (Figure V.14. (b)). Afin de comparer la forme des spectres, ceux-ci ont été normalisés au pic d'émission à 8234 Å (encadré sur les figures).

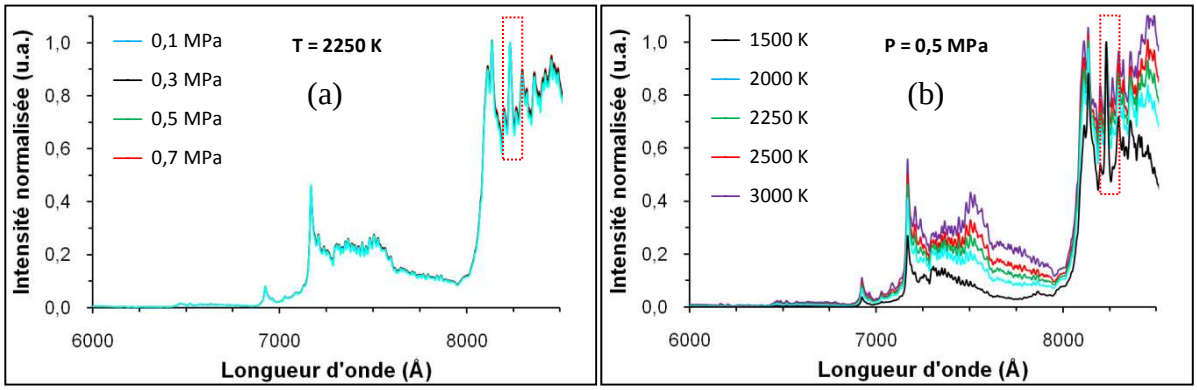


Figure V.14. Spectres de H_2O^* simulés à différentes pressions (a) et différentes températures (b)

La Figure V.14. a) montre que, dans les conditions de notre étude, c'est-à-dire en considérant la résolution du dispositif expérimental, la pression n'a que très peu d'influence sur la forme du spectre de H_2O^*. En revanche, d'après la Figure V.14. b), nous pouvons observer que la température a une influence significative sur la forme des spectres. Par conséquent, l'augmentation avec la pression de l'intensité de l'émission observée sur les spectres de la Figure V.13. entre 7150 et 8050 Å ne peut pas être attribuée aux variations de la pression. Dans le cas des flammes d'hydrocarbure, l'augmentation de la pression s'accompagne de l'augmentation de la température adiabatique de flamme (Law et al. (2006)). Néanmoins, des tests, non présentés ici, ont montré qu'il n'est pas possible de reproduire l'évolution de la forme des profils d'émission à haute pression en augmentant la température du spectre de H_2O^*. De ce fait, il est probable que l'origine de l'augmentation de l'intensité de l'émission observée entre 7150 et 8050 Å provienne d'une interférence spectrale avec un composé dont la formation est favorisée par la pression.

2. Mesures des profils de OH

2.1. Mesure des profils relatifs de OH par FIL

2.1.1. Profils relatifs de OH

2.1.1.1. Rappel sur les régimes d'excitation/détection

Pour réaliser la mesure de OH par FIL, trois schémas d'excitation/détection ont été utilisés pour les flammes CH_4/air Φ = 0,7 de 0,1 à 0,7 MPa et Φ = 1 à 0,1 et 0,3 MPa. Ceux-ci sont décrits en détail dans la partie 1.2. du chapitre IV. Le Tableau V.8. rappelle les transitions impliquées dans chacun des schémas. Le volume de collection pour l'ensemble des mesures est de 100 µm en hauteur et de 4 mm en largeur.

	Excitation	**Détection**
(a) régime linéaire de fluorescence détection en bande large	$P_1(7)$ A-X(1,0), E_{laser} = 40µJ	A-X(0,0), A-X(1,1)
(b) régime linéaire de fluorescence détection en bande fine	$P_1(7)$ A-X(1,0), E_{laser} = 40µJ	$P_2(7) + P_1(8) + Q_2(14)$, bande A-X(0,0)
(c) régime partiellement saturé de fluorescence détection en bande fine	$P_1(7)$ A-X(1,0), E_{laser} = 2mJ	$P_2(7) + P_1(8) + Q_2(14)$, bande A-X(0,0)

Tableau V.8. Récapitulatif des schémas d'excitation/détection employé pour la mesure de OH dans les flammes CH_4/air Φ = 0,7 de 0,1 à 0,7 MPa et Φ = 1 à 0,1 et 0,3 MPa

2.1.1.2. Incertitudes

- Incertitude sur la position du volume de mesure

L'écart entre les brûleurs est mesuré à l'aide du laser. L'incertitude résultante est de ± 100 µm sur la position de chaque brûleur.

L'incertitude sur la position du volume de mesure dépend de la précision de déplacement du moteur pas à pas et du déplacement du volume de mesure lié aux déflexions au travers de la flamme. Ces déflexions sont liées aux variations d'indice optique dans le gradient de densité au front de flamme.

En ce qui concerne la déflexion du faisceau laser, une analyse a été entreprise sur la flamme CH_4/air stœchiométrique à pression atmosphérique. Les résultats montrent une déviation du faisceau laser atteignant au maximum 0,5°, soit environ 70 µm au niveau du volume de mesure. Les problèmes de déflexions se posent au niveau des fronts de flammes, pour lesquels les gradients de densité sont très importants. Cette incertitude vient s'ajouter à l'incertitude de la position des brûleurs.

Enfin, il est à noter que ces incertitudes peuvent être plus grandes en raison des instabilités en position des flammes. Ces instabilités sont difficiles à appréhender car elles n'empêchent pas toujours l'obtention d'une bonne répétabilité sur les résultats. En effet, les mesures de fluorescence étant moyennées sur 200 tirs pour optimiser le rapport signal/bruit, chaque mesure dure 20 secondes ce qui peut correspondre à plusieurs oscillations de la flamme. Pour palier ce problème, un soin particulier à été porté à la stabilisation des flammes. Une lunette de visée dotée d'un fort grossissement est placée au niveau d'un hublot pour permettre une observation minutieuse des fronts de flammes. Lorsque les flammes présentent des amplitudes d'oscillation de plus de 100 µm, celle-ci sont considérées comme instables. S'il n'est pas possible de limiter ces oscillations, les flammes ne sont pas étudiées (cas de la flamme CH_4/air stœchiométrique à 0,5 MPa).

En tenant compte de l'ensemble de ces paramètres, l'incertitude totale sur la position du volume de collection est estimée à ± 100 µm et s'élèvent à ± 170 µm aux fronts de flamme du fait des phénomènes de déflexion.

- Erreurs sur la mesure du signal de fluorescence

Le problème majeur associé à la mesure de OH par FIL réside dans la déviation en longueur d'onde du laser avec le temps. La longueur d'onde du laser peut se décaler au cours du temps par rapport au pic de la raie d'absorption ce qui a pour conséquence de diminuer le signal de fluorescence. La quantification de ce phénomène n'étant pas possible, la longueur d'onde laser a été ré-optimisée tous les 2 ou 3 points au cours des mesures. L'erreur relative sur les mesures de signal de fluorescence est estimée à ± 8%.

2.1.1.3. Résultats et discussions

Les profils des signaux de fluorescence de OH mesurés dans les flammes CH_4/air de richesse Φ=0,7 de 0,1 à 0,7 MPa, obtenus au moyen des trois schémas d'excitation/détection, sont présentés sur les figures V.15. a), b) et c). Les mesures réalisées en régime linéaire de fluorescence sont corrigées des variations de l'énergie laser.

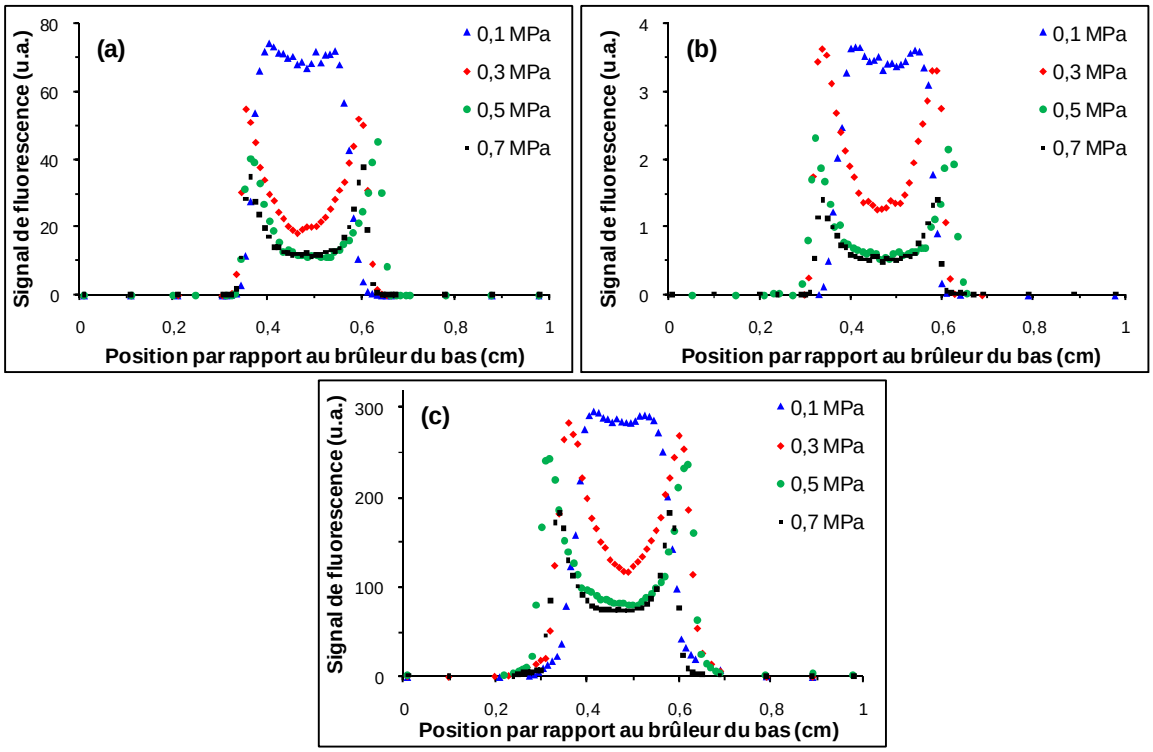


Figure V.15. Signal de fluorescence de OH mesuré dans les flammes CH_4/air Φ=0,7 à différentes pressions (P=0,1 à 0,7 MPa) avec différents schémas d'excitation/détection :

(a) régime linéaire de fluorescence avec détection en bande large ;
(b) régime linéaire de fluorescence avec détection en bande fine ;
(c) régime partiellement saturé de fluorescence avec détection en bande fine.

- <u>Comparaison des signaux de fluorescence avec les mesures quantitatives de OH par absorption</u>

En régime linéaire de fluorescence, le signal de fluorescence varie en fonction de la densité de population de OH selon la relation :

$$\varphi(t) \propto N_{OH}.\left(F_b(J'',v'',T).\phi.g(\Phi_{las},\Phi_{abs})\right) \qquad \text{(V. 3)}$$

Avec : N_{OH} : Densité de population [molécules.m^{-3}] ;

$F_b(J'',v'',T)$: Fraction de Boltzmann [sans dimension] ;

Φ : Rendement quantique de fluorescence [sans dimension] ;

$g(\Phi_{las},\Phi_{abs})$: Paramètre de recouvrement spectral entre la raie d'absorption et la raie laser [s] ;

On peut en déduire l'équation :

$$\frac{\varphi(t)}{N_{OH}} \propto \left(F_b(J'',v'',T).\phi.g(\Phi_{las},\Phi_{abs})\right) \qquad \text{(V.4)}$$

Ainsi, en analysant l'évolution, en fonction de la pression, du signal de fluorescence expérimental divisé par la densité de population de OH (mesuré par absorption : cf. partie 2.2.2., p. 241 de ce chapitre), on peut en déduire l'évolution des paramètres de fraction de Boltzmann, rendement quantique de fluorescence et de recouvrement spectral.

La Figure V.16. présente les signaux de fluorescence mesurés dans les gaz brûlés selon les trois régimes d'excitation/détection et les densités de population de OH pour les flammes CH_4/air pauvres (Φ=0,7) à différentes pressions. Afin de pouvoir directement comparer l'évolution des paramètres de fraction de Boltzmann, de rendement quantique et de recouvrement spectral selon les trois schémas d'excitation/ détection, les rapports $\varphi(t)/N_{OH}$, à 0,3 ; 0,5 et 0,7 MPa, ont été normalisés par le même rapport à 0,1 MPa.

La Figure V.16. montre que le produit des trois paramètres ($g.F_b.\Phi$) diminue lorsque la pression augmente, ce qui se traduit, lors des mesures, par une diminution du signal de fluorescence mesuré. On remarque que les rapports mesurés en s'appuyant sur les deux régimes de fluorescence linéaires en énergie sont très similaires. Cet aspect tend à montrer que, dans nos conditions, l'impact du rendement quantique en fonction de la pression sur les signaux détectés est similaire pour une détection en bande fine ou en bande large. Notons que

ces mesures ont été réalisées avec plusieurs mois d'intervalle avec des dispositifs de collection différents selon que la détection soit réalisée en bande fine ou en bande large, ce qui atteste de la bonne reproductibilité des résultats. En revanche, l'évolution du rapport $\varphi(t)/N_{OH}$ mesuré dans le cas d'un régime partiellement saturé en énergie est moins sensible à la pression, ce qui est lié au fait qu'en régime partiellement saturé, le signal de fluorescence est faiblement dépendant de l'énergie laser (donc du paramètre de recouvrement spectral) et du taux de quenching (donc du rendement quantique).

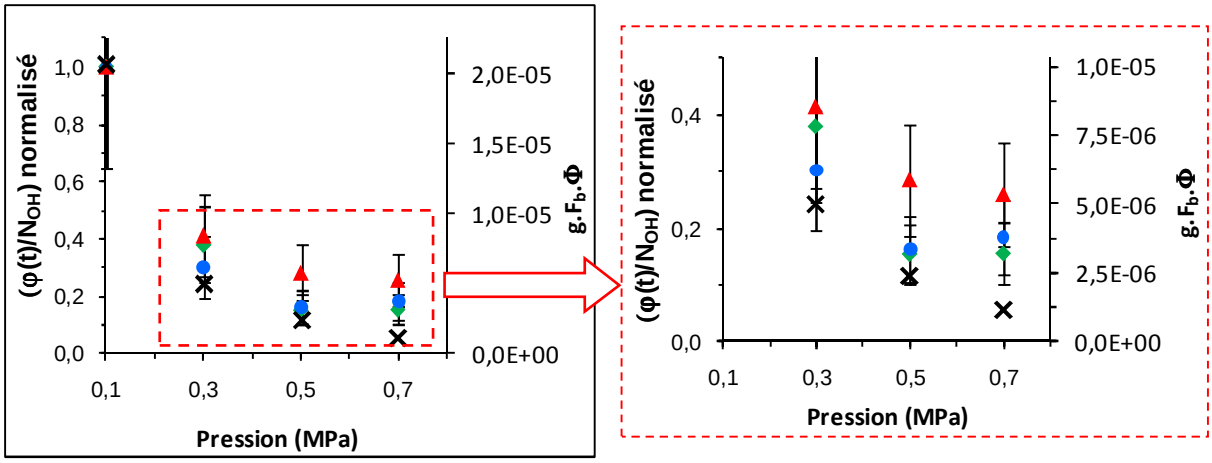


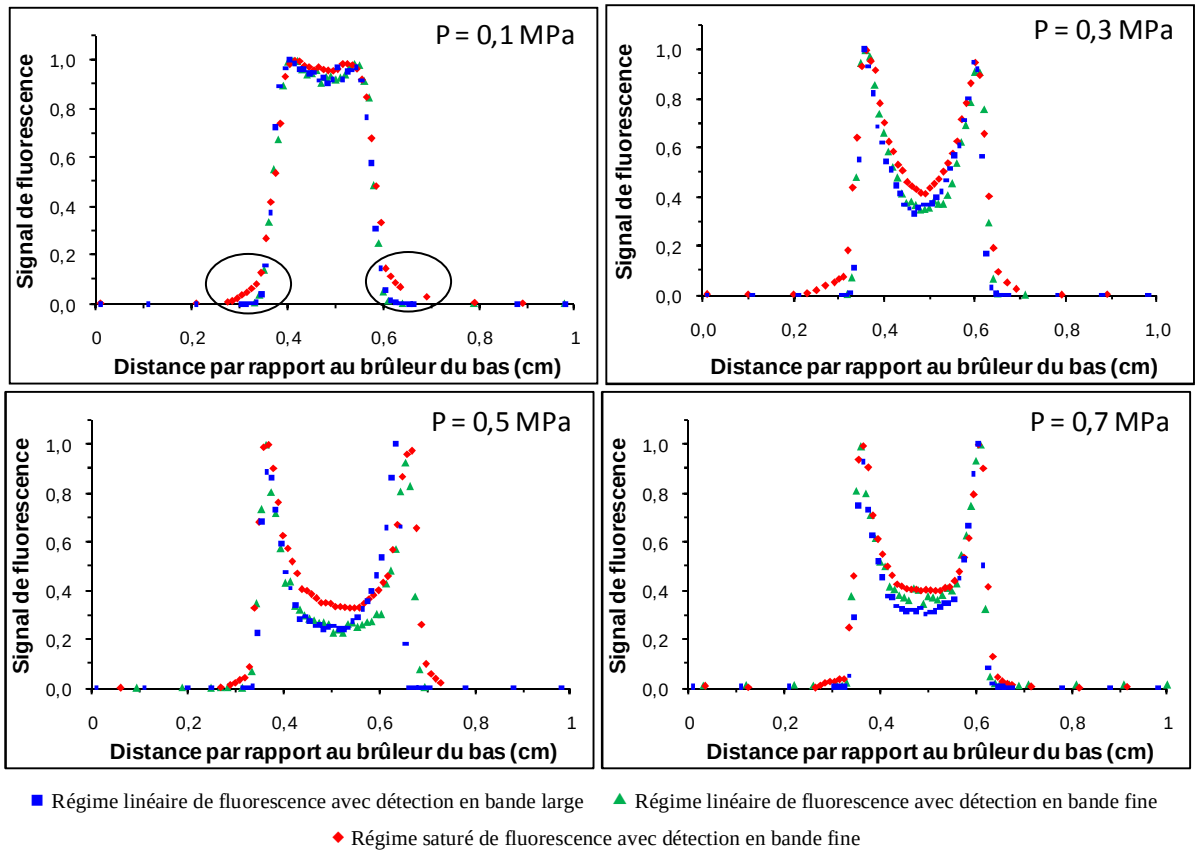
Figure V.16. Rapports des signaux de fluorescence sur la densité de population de OH mesurés dans les gaz brûlés des flammes CH_4/air Φ=0,7 à différentes pressions (P=0,1 à 0,7 MPa) avec différents schémas d'excitation/détection :

- ● Régime linéaire de fluorescence avec détection en bande large ;
- ◆ Régime linéaire de fluorescence avec détection en bande fine ;
- ▲ Régime partiellement saturé de fluorescence avec détection en bande fine ;
- ✖ Produit $g.F_b.\Phi$ calculé

Le produit $g.F_b.\Phi$ déterminé expérimentalement a été comparé au produit g.Fb.Φ calculé dans la partie 2.4.1. du chapitre IV (p. 165). Les valeurs calculées sont représentées sur la Figure V.16. sur l'axe secondaire. Compte tenu des incertitudes qui accompagnent le calcul du produit $g.F_b.\Phi$, notamment en ce qui concerne le recouvrement spectral et le rendement quantique, nous pouvons considérer que l'accord est globalement assez satisfaisant. En effet, l'évolution du produit $g.F_b.\Phi$ calculé en fonction de la pression reproduit bien les tendances observées expérimentalement. On note toutefois que celui-ci est constamment inférieur à l'expérience et que cet écart s'accroît à 0,7 MPa.

- <u>Comparaison des profils expérimentaux normalisés</u>

Rappelons que pour les premières mesures de OH par FIL, en régimes linéaire et saturé avec détection en bande fine, le débit des gardes d'azote n'était pas quantifiable avec précision (cf. chapitre III, partie 3. p. 115). Or, la position des flammes à contre-courants dépend du rapport des débits entre la garde du brûleur du haut et la garde du brûleur du bas (cf. partie 1.3. de ce chapitre, p. 209). Par conséquent, les positions des profils de OH mesurés dans ces conditions ont été recalées par rapport aux profils mesurés en détection en large bande, les écarts observés étant de l'ordre de 200 µm. Pour ces derniers, les débits des gardes d'azote sont connus de manière précise et les rapports des débits entre le brûleur du haut et le brûleur du bas est identique au rapport des vitesses des prémélanges dans les deux brûleurs (cf. Tableau V.1. récapitulatif des conditions de stabilisation des flammes, p. 203). La Figure V.17. présente les profils normalisés au maximum de OH dans les flammes CH_4/air à Φ=0,7 pour des pressions comprises entre 0,1 et 0,7 MPa.



<u>Figure V.17</u>. Comparaison des signaux de fluorescence de OH mesurés dans les flammes CH_4/air Φ=0,7 à différentes pressions au moyen de différents schémas d'excitation/détection

Les résultats montrent que les profils mesurés avec les trois schémas d'excitation/collection présentent un bon accord, et ce pour chacune des quatre pressions présentées. Les profils mesurés en régime linéaire de fluorescence avec collection en bande large et en bande fine sont quasiment superposables. Notons que ces mesures ont été réalisées avec plusieurs mois d'écart, ce qui montre une très bonne reproductibilité des flammes étudiées au cours de la thèse. Les rapports entre les pics de concentration et les concentrations dans les gaz brûlés sont bien respectés. Cependant, on remarque que les profils mesurés en régime partiellement saturé sont plus larges au début du gradient de concentration (illustré par les cercles sur la Figure V.17.). Ce phénomène est surprenant et la largeur des bords (plus de 500 µm) est très difficile à expliquer. La déflexion du faisceau laser au bord des flammes peut constituer un début d'explication mais il est peu probable que ce seul phénomène induise des décalages de cette ampleur, en termes de distance par rapport au front de flamme.

En définitive, les différents schémas d'excitation/détection fournissent des résultats très similaires. Cela s'explique par le fait que, dans nos conditions, la forme des profils est faiblement dépendante du rendement quantique (cf. partie 2.4. du chapitre IV, p. 165). Les profils de OH présentées dans la suite de la thèse (cf. partie 2.3 de ce chapitre, p. 247) ont été réalisées en utilisant le schéma d'excitation en régime linéaire avec détection en bande large afin de simplifier l'interprétation des résultats par rapport aux mesures en régime partiellement saturé et d'augmenter le rapport signal/bruit par rapport aux mesures avec détection en bande fine.

2.1.2. Evolution temporelle de la fluorescence

Afin de vérifier si le quenching peut être déterminé expérimentalement, la décroissance temporelle du signal de fluorescence a été mesurée. L'évolution temporelle de l'intensité du faisceau laser est également présentée et est comparée aux pics de fluorescence.

L'évolution temporelle du signal de fluorescence de OH a été mesurée à différentes positions dans le front des flammes à contre-courants CH_4/air (Φ=0,7) à 0,1 MPa et 0,5 MPa. La vitesse de décroissance de la fluorescence est liée à l'intensité des désexcitations radiatives (émission spontanée dans nos conditions) et non radiatives (quenching). De ce fait, l'évolution temporelle du signal de fluorescence est présentée au niveau des gradients de OH (où la température varie de 1000 à 2000 K environ) où le taux de quenching présente les plus fortes variations. Les résultats sont présentés sur les figures V.18 et V.19. Ceux-ci ont été obtenus lors des mesures avec détection de la fluorescence en large bande. Le profil temporel de l'intensité du faisceau laser est également représenté. Celui-ci a été mesuré par diffusion Rayleigh avec un dispositif expérimental de détection du signal identique à celui employé pour la mesure du signal de fluorescence. Seul le filtre passe bande 313 ± 12,5 nm (LOT-Oriel, modèle 313FS25-25) placé devant le photomultiplicateur (Photonis, modèle XP2020Q) a été remplacé par un filtre passe bande 280 nm (CVI Melles-Griot, modèle F25-280) afin de collecter le signal Rayleigh.

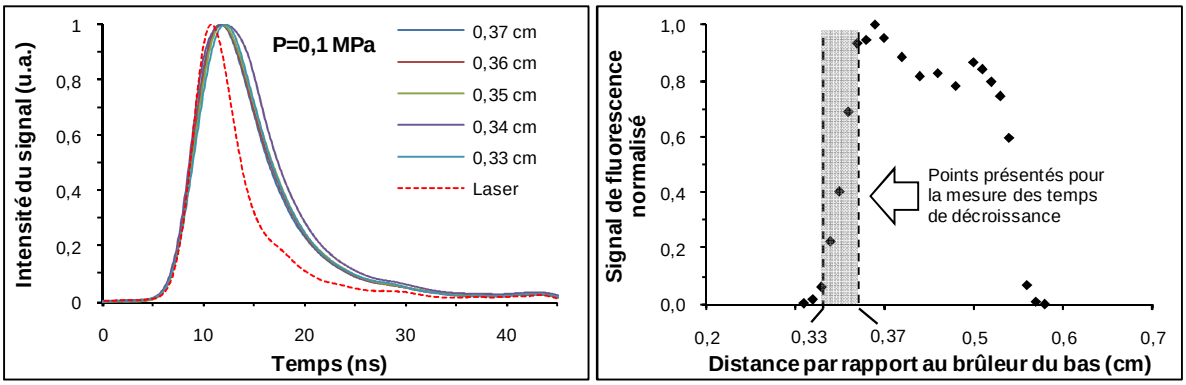


Figure V.18. Evolution temporelle du signal de fluorescence mesurée dans la flamme CH_4/air (Φ=0,7) à P=0,1 MPa à différentes positions dans le front de la flamme du bas

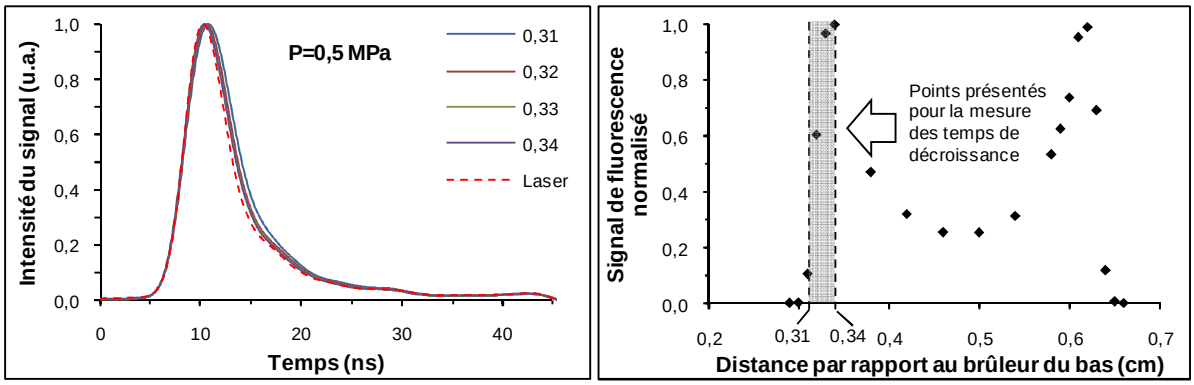


Figure V.19. Evolution temporelle du signal de fluorescence mesurée dans la flamme CH_4/air (Φ=0,7) à P=0,5 MPa à différentes positions dans le front de la flamme du bas

Les résultats montrent que, après le pic d'impulsion laser, le temps de décroissance de la fluorescence est très rapide. Ainsi, la variation de l'évolution temporelle du signal de fluorescence liée aux variations de taux de quenching dans le front de flamme est imperceptible. Ces résultats montrent qu'il n'est pas possible de déterminer le quenching expérimentalement dans nos conditions.

A 0,5 MPa, la décroissance est trop rapide pour être observée au moyen du matériel employé dans notre cas (temps d'impulsion laser (6 ns) et temps de montée du photomultiplicateur (1,5 ns) trop longs). Par conséquent, la décroissance du signal de fluorescence observée correspond à la décroissance de l'impulsion laser.

2.2. Calibration par absorption

Les mesures de concentration relatives de OH obtenus par FIL ont été calibrées en concentration absolue par absorption en s'appuyant sur la loi de Beer-Lambert. Rappelons que la mesure se base sur la relation :

$$N_{J''v''} = \frac{-\int \ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right).d\nu}{\ell.B_{12}.\frac{h\nu}{c}} \qquad (V.5)$$

Avec : $N_{J''v''}$: Densité de population dans le niveau rovibronique initial de la molécule [m^3] ;

$I_0(\nu)$: Intensité du laser sans absorption en fonction de la fréquence [$W.m^2.s^{-1}$] ;

$I(\nu)$: Intensité du laser après absorption en fonction de la fréquence [$W.m^2.s^{-1}$] ;

ν : Fréquence [s^{-1}] ;

ℓ : Longueur d'absorption [m] ;

B_{12} : Coefficient d'Einstein d'absorption [$m^3.J^{-1}.s^{-2}$] ;

h : Constante de Planck [J.s] ;

c : Vitesse de la lumière [$m.s^{-1}$].

La longueur d'absorption est déterminée à partir de l'analyse de la répartition radiale de concentration de OH dans les flammes à contre-courants mesurées par PLIF. Le rapport $I(\nu)/I_0(\nu)$ est déterminé au cours des mesures par absorption.

2.2.1. Mesure de la répartition radiale de OH par PLIF

Le principe de la mesure par PLIF est présenté en détail dans la partie 3.3. du chapitre IV (p. 185). Ces mesures permettent de déterminer la répartition bidimensionnelle de OH dans les flammes et ainsi de déduire la longueur du milieu absorbant pour les mesures par absorption.

A titre d'exemple, les images de PLIF obtenues pour les flammes CH_4/air de richesse 0,7 de 0,1 à 0,7 MPa sont présentées sur la Figure V.20.

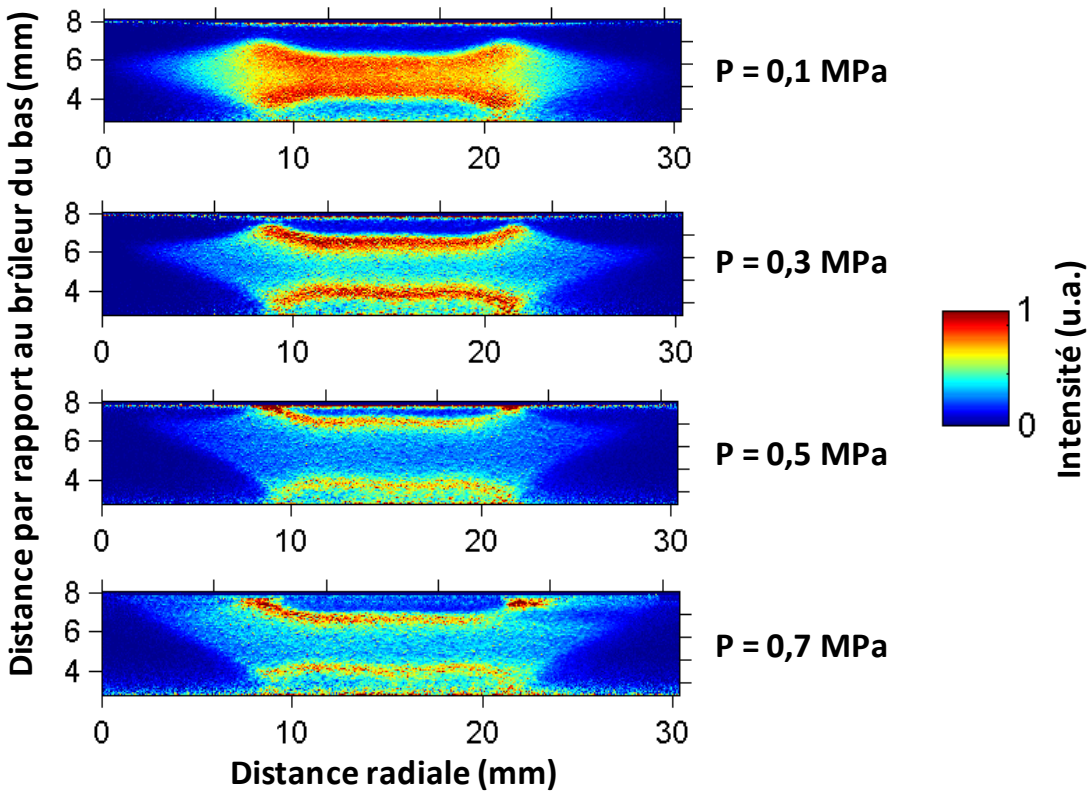


Figure V.20. Images fluorescence 2D de OH obtenues par PLIF dans les flammes CH_4/air Φ=0,7 à différentes pressions

Notons que la mauvaise qualité des images dans les zones supérieures et inférieures est liée à la faible énergie aux bords de la nappe laser. Toutefois, l'intensité laser entre les flammes est suffisamment importante pour garantir un bon rapport signal/bruit. Les images attestent également du caractère monodimensionnel des flammes le long de l'axe de symétrie. Enfin, on retrouve sur les images de PLIF l'évolution des profils de concentration axiaux en fonction de la pression. En effet, on voit que les fronts de flammes s'amincissent et que la concentration dans les gaz brûlés diminue. Les profils axiaux de concentration de OH relatifs obtenus par PLIF ont été comparés aux profils obtenus par FIL. L'accord est assez moyen, ce qui est probablement lié à la qualité de la correction des signaux de fluorescence de la répartition de l'énergie laser le long de la nappe. Ainsi, des aberrations sont observées au niveau des extrémités de la nappe où l'énergie laser est très faible et la correction du signal de fluorescence donne de mauvais résultats (signal de fluorescence corrigé élevé au niveau des gaz frais).

Le traitement des images pour déterminer la répartition de OH dans la flamme (et donc la longueur du milieu absorbant) est présenté dans la partie 3.3.3. du chapitre IV (p. 189). Les résultats sont présentés dans le Tableau V.9. L'incertitude sur la longueur d'absorption est liée à la position de la zone de mesure (nb. lors des mesures par absorption) entre les flammes à contre-courants (estimée ici à ± 200 µm) et à la hauteur de la zone de mesure (i.e. largeur du faisceau laser lors des mesures par absorption). L'erreur est estimée à ± 6%

Longueurs d'absorption (mm)		Pression (MPa)			
Mélange	**Richesse**	**0,1**	**0,3**	**0,5**	**0,7**
CH_4/air	**0,7**	18,5	18,6	18,9	19,6
	1	24,7	32,5	-	-
	1,2	18,2	21,3	23,9	-
CH_4/CO_2/air	**0,7**	17,1	17,2	17,1	-
	1	24,3	25,4	24,9	-

Tableau V.9. Récapitulatif des longueurs d'absorption (mm) mesurées à partir de la répartition radiale de OH obtenue par PLIF dans les gaz brûlés des flammes à contre-courants

La longueur des milieux absorbants dans les gaz brûlés des flammes de CH_4/air et de CH_4/CO_2/air pauvres et riches est de l'ordre de 20 mm. Les flammes stœchiométriques sont plus étendues et la longueur des milieux absorbants atteint 25 mm (32,5 mm dans le cas de la flamme CH_4/air stœchiométrique stabilisée à 0,3 MPa).

2.2.2. Absorption laser

Une fois que la longueur du milieu absorbant est connue, il reste à déterminer le rapport $I(\nu)/I_0(\nu)$ pour déduire la densité de population $N_{J''v''}$. L'acquisition et le traitement des mesures par absorption sont présentés en détail dans la partie 3.4. du chapitre IV (p. 192). Rappelons que les mesures de concentration de OH par absorption ont été réalisées sur la raie $Q_1(8)$ de la bande A-X(0,0) à 309,24 nm, dans les gaz brûlés (où les gradients de concentration de OH sont faibles) pour chacune des flammes à contre-courants étudiées. Les

mesures de I(ν) et I_0(ν) sont effectuées au moyen de photodiodes avec et sans flamme, respectivement.

Les spectres d'absorption expérimentaux sont présentés sur les figures V.21. (a), (b), (c) et (d), à titre d'exemple, pour les flammes CH_4/air, Φ = 0,7 de 0,1 à 0,7 MPa. La ligne de base est normalisée à 1.

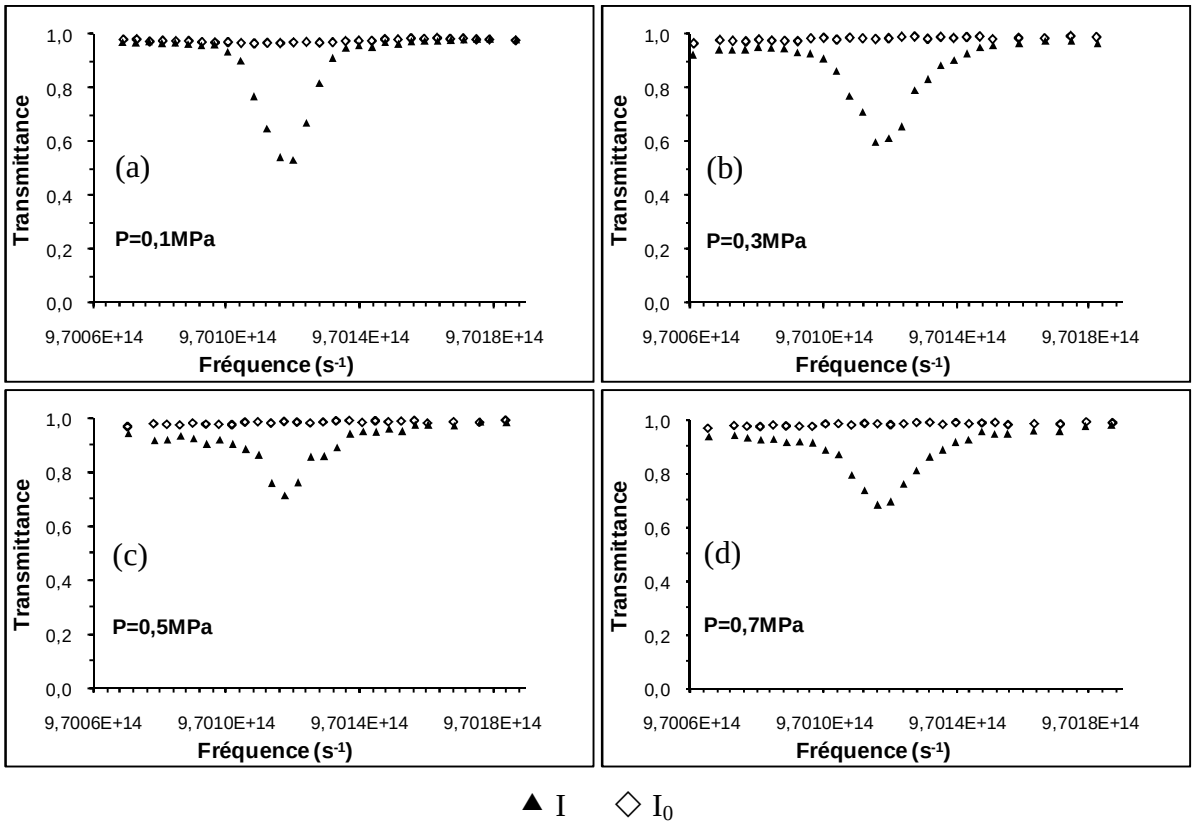


Figure V.21. Spectres d'absorption déterminés expérimentalement pour la raie $Q_1(8)$ de la bande A-X(0,0) dans les flammes de CH_4/air Φ = 0,7 à différentes pressions

Les Figure V.21. a), b), c) et d) montrent que pour les flammes haute pression, le profil de raie (I) ne rejoint pas la ligne de base (I_0) dans la première partie du spectre autour de $9{,}7008.10^{14}$ s^{-1}). Ceci est lié à la présence de la raie $Q_{21}(8)$ peu absorbante située à proximité de la raie $Q_1(8)$ et à l'élargissement des raies lorsque la pression augmente. Nous verrons que cet aspect peut être une source d'erreur pour la détermination de l'aire de la raie et donc la concentration absolue de OH. C'est pourquoi l'incertitude sur les concentrations absolues de OH à haute pression est significativement plus importante qu'à pression atmosphérique (27% contre 21%, respectivement).

La densité totale de population de N_{OH} est déduite de la densité de population $N_{J''v''}$ à partir de la loi de Boltzmann en considérant la température au niveau des gaz brûlés est égale à la température adiabatique (présentée dans le Tableau V.10., p. 244). L'ensemble des flammes à contre-courants étant bien décollées des brûleurs, nous supposons que celle-ci sont quasi-adiabatiques. Par conséquent, l'erreur sur la température est comprise entre la température adiabatique et la température adiabatique moins 100 K.

Enfin, la fraction molaire X(OH) est déterminée, en s'appuyant sur la loi des gaz parfaits, au moyen de la relation :

$$X(OH) = \frac{N_{OH}}{N_{total}} = \frac{N_{OH}}{(P.V)/(k_B.T)} \qquad (V.6)$$

Avec : X(OH) : Fraction molaire de OH [sans dimensions] ;

N_{OH} : Densité de population de OH [m^{-3}] ;

P : Pression [Pa] ;

V : Volume [m^3] ;

k_B : Constante de Boltzmann [$J.K^{-1}$] ;

T : Température adiabatique de la flamme étudiée [K].

Les fractions molaires de OH mesurées dans les gaz brûlés de l'ensemble des flammes étudiées sont présentées dans le Tableau V.10. Rappelons que l'intégrale $\int \ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right).d\nu$ de l'équation (V.5) est déterminé par le calcul de l'aire du rapport $I(\nu)/I_0(\nu)$ en fonction de la fréquence ν. Cette opération est réalisée au moyen de la méthode des trapèzes ou par ajustement (*« fit »*) de la courbe par une fonction de Voigt à pression atmosphérique ou de Lorentz à haute pression (cf. partie 3.4.3. du chapitre IV, p. 194).

	P(MPa)	X(OH) *Méthode des trapèzes*	X(OH) *Ajustements par Voigt/Lorentz*	Différence	Température (K)
CH_4/air Φ = 0,7	**0,1**	2,9E-03	2,9E-03	0,0%	1818
	0,3	1,1E-03	1,2E-03	8,3%	1838
	0,5	5,2E-04	5,0E-04	4,0%	1837
	0,7	3,8E-04	4,0E-04	5,0%	1838
CH_4/air Φ = 1	**0,1**	3,9E-03	4,0E-03	2,5%	2140
	0,3	1,9E-03	2,2E-03	13,6%	2238
CH_4/air Φ = 1,2	**0,1**	2,2E-03	2,3E-03	4,3%	2095
	0,3	6,4E-04	7,1E-04	9,9%	2142
	0,5	2,2E-04	2,5E-04	12,0%	2149
CH_4/CO_2/air Φ = 0,7	**0,1**	2,1E-03	2,1E-03	0,0%	1732
	0,3	1,0E-03	1,1E-03	9,1%	1744
	0,5	6,9E-04	6,9E-04	0,0%	1746
CH_4/CO_2/air Φ = 1	**0,1**	2,6E-03	2,7E-03	3,7%	2004
	0,3	1,9E-03	2,3E-03	17,4%	2104
	0,5	1,0E-03	1,2E-03	16,7%	2119

Tableau V.10. Fractions molaires de OH déterminés à partir des calculs d'aire de raie d'absorption par la méthode des trapèzes ou par ajustement (ou *« fit »*) des point expérimentaux par une fonction Voigt ou Lorentz

On observe des écarts importants à haute pression (P≥0,3 MPa) entre les fractions molaires de OH déterminées à partir des calculs de raie d'absorption par la méthode des trapèzes ou par ajustement (ou *« fit »)* des point expérimentaux par une fonction Lorentz. Cet écart s'explique par le fait qu'à haute pression les raies d'absorption $Q_1(8)$ et $Q_{21}(8)$ se chevauchent. Par conséquent, afin de limiter les erreurs de mesure d'aire de la raie d'absorption, seules les concentrations déterminées à partir des aires de raies d'absorption ajustées par des fonctions Voigt ou Lorentz seront considérées lors de la comparaison expérience/modélisation car les ajustements permettent de déconvoluer la raie $Q_1(8)$ des raies voisines.

L'incertitude sur la détermination de l'aire de la raie d'absorption de OH est estimée à ± 3% à pression atmosphérique et augmente à ± 9% à haute pression du fait de la présence du pic voisin $Q_{21}(8)$.

L'incertitude sur la longueur d'absorption étant de ± 6%, l'incertitude sur la densité de population du niveau rovibronique J"ν" ciblé est de à ± 9% à pression atmosphérique et ± 15% à haute pression.

En considérant que la température de flamme dans les gaz brûlés est comprise entre la température adiabatique et la température adiabatique moins 100 K (i.e. incertitude relative d'environ ± 5% à 2000 K), l'incertitude sur la densité totale de population de OH est de ± 15% à pression atmosphérique et de ± 21% à haute pression.

Enfin, la fraction molaire de OH est calculée en s'appuyant sur la loi des gaz parfaits, (incertitude sur la température adiabatique de flamme : 5%, incertitude sur la pression : 1%). Son incertitude est de ± 21% à pression atmosphérique et de ± 27% à haute pression.

2.2.3. Comparaison des mesures de concentration de OH avec les données de la littérature

Les mesures de concentration de OH, dans les gaz brûlés, par absorption ont été comparées aux données de la littérature afin de vérifier la cohérence des résultats. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les travaux, réalisées sur brûleur à flamme plate, de Desgroux et al. (1992), Arnold et al. (1997) et Biet et al. (2007). Toutefois, les mesures réalisées sur brûleur à flamme plate ne peuvent pas être directement comparés aux mesures réalisées sur brûleur à contre-courants. En effet, d'une part, il est reconnu que les flammes stabilisées sur brûleur à flamme plate ne sont pas adiabatiques, puisque la stabilisation des flammes implique des échanges de chaleur entre la flamme et le brûleur, or la concentration de OH est étroitement liée à la température de la flamme. D'autre part, comme on peut le voir sur la Figure V.22., la concentration de OH décroît dans les gaz brûlés et par conséquent, une comparaison rigoureuse nécessiterait de se placer au même endroit dans les gaz brûlés pour la flamme plate et la flamme à contre-courants. Néanmoins, dans notre cas, et compte tenu des incertitudes, une telle précision n'est pas nécessaire et la concentration de OH issue de la littérature est définie par une valeur minimale et une valeur maximale (cf. Figure V.22.).

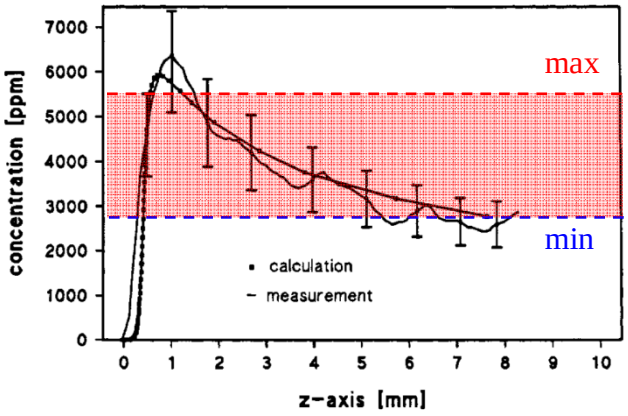


Figure V.22. Exemple d'un profil de concentration de OH mesuré dans une flamme plate CH_4/air Φ = 1 à pression atmosphérique (graphique issu des travaux de Arnold et al. (1997))

Les résultats de la littérature sont recensés dans le Tableau V.11. et comparés à nos mesures expérimentales. On constate que, suivant l'endroit ou les concentrations de OH sont mesurées, les valeurs obtenues lors de nos expériences sont en cohérence avec celles de la littérature.

	P (MPa)		**Desgroux et al. (1992)**	**Domingues et al. (1994)**	**Arnold et al. (1997)**	**Biet et al. (2007)**	**Ce travail**
Φ = 0,7	0,1	min	-	-	-	2,00E-03	**2,90E-03**
		max	-	-	-	3,20E-03	
Φ = 1	0,1	min	2,04E-03	2,16E-03 (*)	2,68E-03	-	**4,00E-03**
		max	3,72E-03		5,5E-03	-	
	0,3	min	7,46E-04	-	-	-	**2,20E-03**
		max	1,65E-03	-	-	-	

(*) mesure réalisée à 5 mm au dessus du brûleur

Tableau V.11. Comparaison des mesures de OH de la littérature et des mesures réalisées au cours de la thèse (mesures dans les gaz brûlés)

2.3. Comparaison des profils de concentration de OH expérimentaux et simulés

2.3.1. Récapitulatif des incertitudes expérimentales

Le Tableau V.12. récapitule l'ensemble des incertitudes relatives à la mesure des profils de fraction molaire de OH dans les flammes à contre-courants.

Position		± 100 / 170 µm
X(OH) (Gaz brûlés)	P = 0,1 MPa	21%
	P ≥ 0,3 MPa	27%
X(OH) (position)	P = 0,1 MPa	28%
	P ≥ 0,3 MPa	35%
Richesse/dilution		< 5 %

Tableau V.12. Tableau récapitulatif des incertitudes pour les profils de concentration de OH

L'incertitude sur la position des profils est de ± 100 µm et s'élève à ± 170 µm dans les fronts de flammes où les phénomènes de déflexions sont plus prononcés. Elle tient compte de l'incertitude du système de déplacement, des problèmes liés à la déflexion ainsi que des éventuelles oscillations des flammes (inférieures à 100 µm). Cette incertitude est relativement faible est n'est, de ce fait, pas présentée sur les profils de X(OH) dans un souci de lisibilité.

L'incertitude sur la concentration de X(OH) dans les gaz brûlés est définie par les mesures de X(OH) par absorption. Elle de ± 21% pour les flammes à pression atmosphérique et ± 28 % pour les flammes à P≥3 MPa. L'incertitude sur les profils de concentration en dehors des gaz brûlés tient compte de l'incertitude sur le signal de fluorescence et est de ± 28% pour les flammes à pression atmosphérique et ± 35% pour les flammes à haute pression.

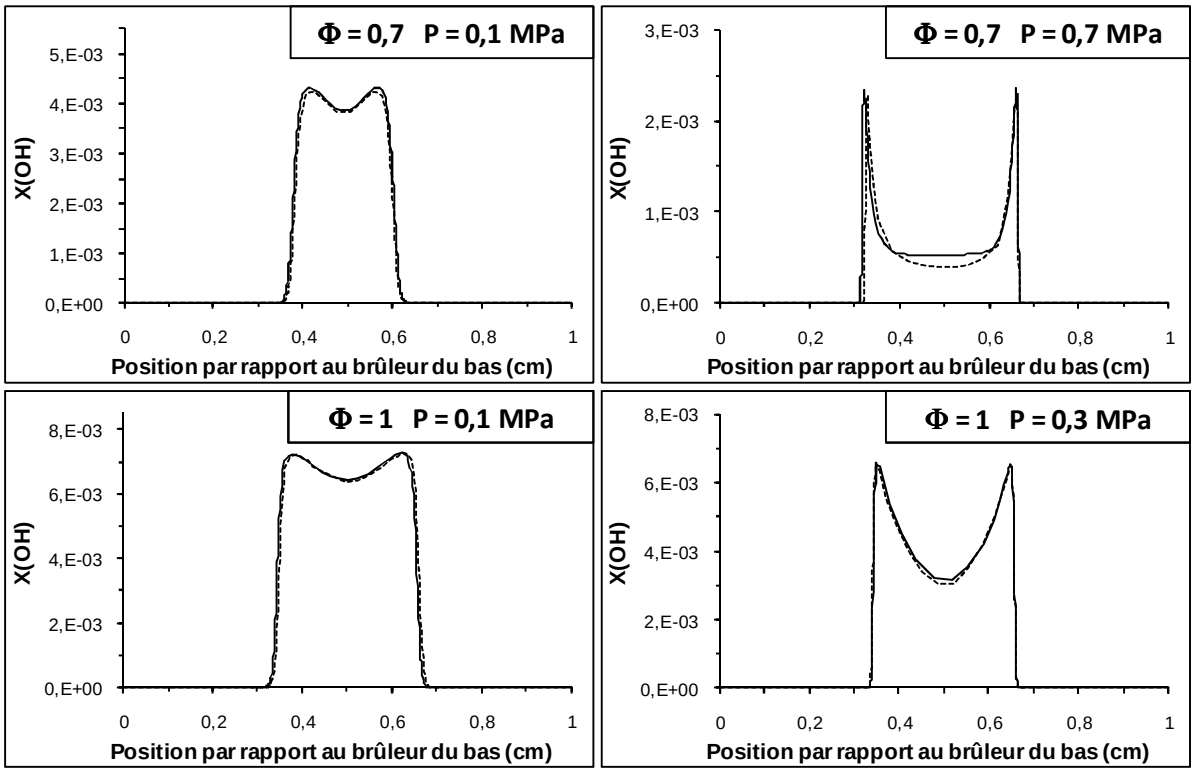
L'incertitude sur la composition du mélange, en termes de richesse et de dilution, varie selon la richesse et est inférieure à ± 5 %. Le calcul ainsi que les valeurs des incertitudes absolues sont détaillés dans l'annexe IV.

2.3.2. Prise en compte des pertes par radiation dans la modélisation

Afin de simuler de manière précise la combustion dans les flammes haute pression, l'influence de la radiation des gaz a été prise en compte. Pour cela, le code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)] a été légèrement modifié afin d'ajouter le mécanisme de radiation proposé par Gore et al. (1999). La radiation est calculée dans l'hypothèse d'un milieu optiquement mince. Les auteurs précisent que l'hypothèse du milieu optiquement mince est valable dans le cas de flammes présentant un étirement modéré et loin des limites radiatives d'extinction, ce qui est notre cas. Le calcul s'appuie sur les coefficients d'absorption de Planck calculés par les auteurs pour les espèces majoritaires CO_2, H_2O, CO et CH_4, responsables de la majorité des pertes par radiation dans les flammes [Gore et al. (1999)]. Notons qu'en toute rigueur il serait nécessaire de prendre en compte les phénomènes de réabsorption de la radiation, notamment au niveau des gaz frais, car le CO_2, présent dans le biogaz, est une molécule absorbante dans le domaine de l'infrarouge. Néanmoins, cela nécessiterait d'implanter un mécanisme de radiation plus complexe avec, pour conséquence, de compliquer fortement les calculs sous OPPDIF. Par conséquent, en première approximation, les calculs ont été réalisés dans l'hypothèse d'un milieu optiquement mince. Les résultats présentés ci-après montrent que les pertes par radiation ont peu d'influence sur les profils de concentration de OH dans les flammes étudiées dans le cadre de cette thèse

2.3.2.1. Flammes CH_4/air

Les profils de OH simulés pour les flammes de CH_4/air Φ = 0,7 à P = 0,1 et 0,7 MPa et Φ = 1 à P = 0,1 et 0,3 MPa, au moyen du code de calcul OPPDIF et du mécanisme GDFkin®3.0_NCN [Lamoureux et al. (2010)] avec et sans prise en compte de la radiation (modèle de Gore et al. (1999)] sont présentés sur la Figure V.23.



—— Simulation sans radiation ---- Simulation avec radiation

Figure V.23. Simulation des profils de concentration de OH dans les flammes CH_4/air à différentes richesses et différentes pressions avec et sans prise en compte de la radiation

Les résultats montrent que, pour les flammes CH_4/air, les profils de concentration de OH sont très peu sensibles aux pertes de chaleur par radiation. On note toutefois une diminution de la concentration de OH non négligeable dans les gaz brûlés des flammes CH_4/air à haute pression (25% dans la flamme CH_4/air, $\Phi = 0,7$, P = 0,7 MPa). Néanmoins, compte tenu des faibles variations observées sur l'ensemble des profils et des incertitudes expérimentales sur la concentration de OH, les profils ont été modélisés sans prise en compte de la radiation. Des résultats similaires ont été obtenus lors de la simulation des profils de concentration de OH au moyen du mécanisme réactionnel GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)]. Par conséquent, dans notre cas, l'influence des pertes par radiation est négligée pour la simulation des flammes CH_4/air.

2.3.2.2. Flammes CH_4/CO_2/air

Les profils de OH simulés pour les flammes de CH_4/CO_2/air Φ = 0,7 à P = 0,1 MPa et 0,5 MPa et Φ = 1 à P = 0,1 et 0,5 MPa,, au moyen du code de calcul OPPDIF et du mécanisme GDFkin®3.0_NCN [Lamoureux et al. (2010)] avec et sans prise en compte de la radiation sont présentés sur la Figure V.24.

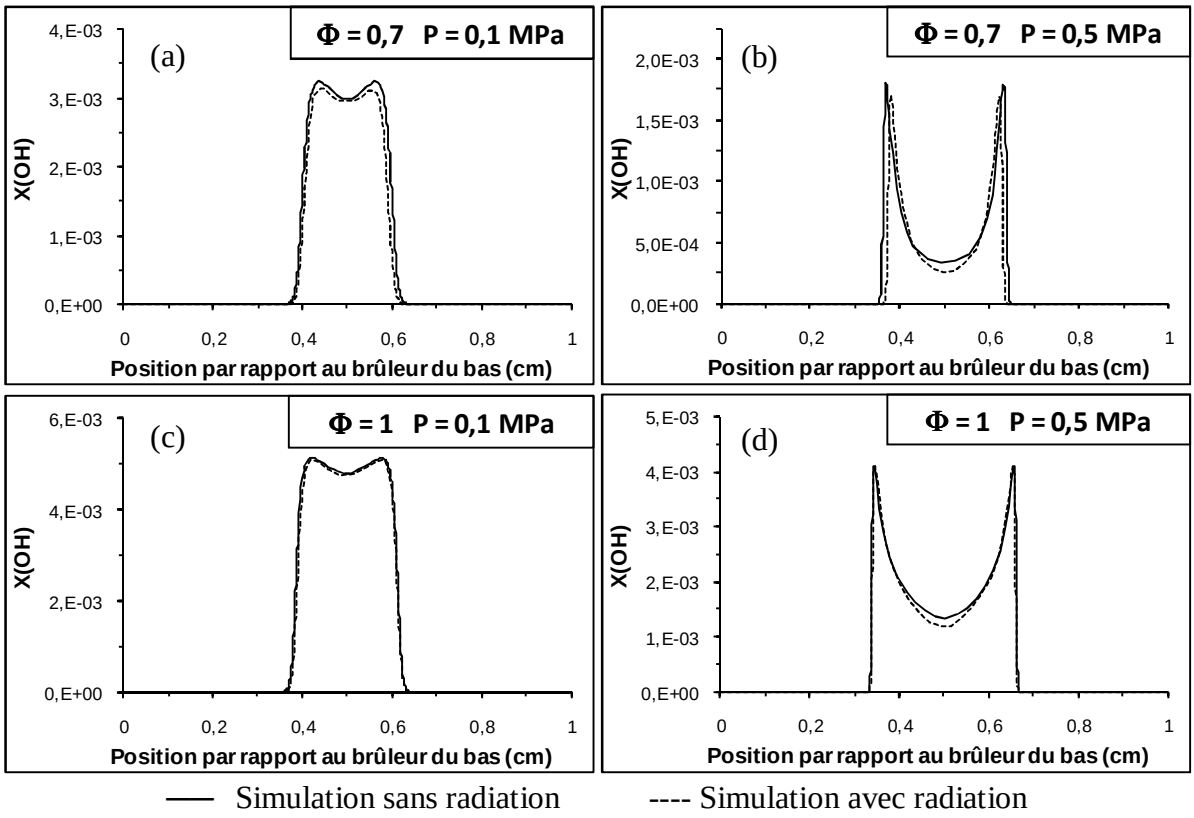


Figure V.24. Simulation des profils de concentration de OH dans les flammes CH_4/CO_2/air à différentes richesses et différentes pressions avec et sans prise en compte de la radiation

Les résultats montrent que la concentration de OH diminue légèrement lorsque la radiation est prise en compte. Néanmoins, au même titre que pour les flammes CH_4/air, l'intensité de ces variations reste faible par rapport aux incertitudes expérimentales pour l'ensemble des flammes. De même, des résultats similaires ont été obtenus avec le mécanisme réactionnel GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)]. Par conséquent, l'influence de la radiation est également négligée pour la simulation des flammes CH_4/CO_2/air.

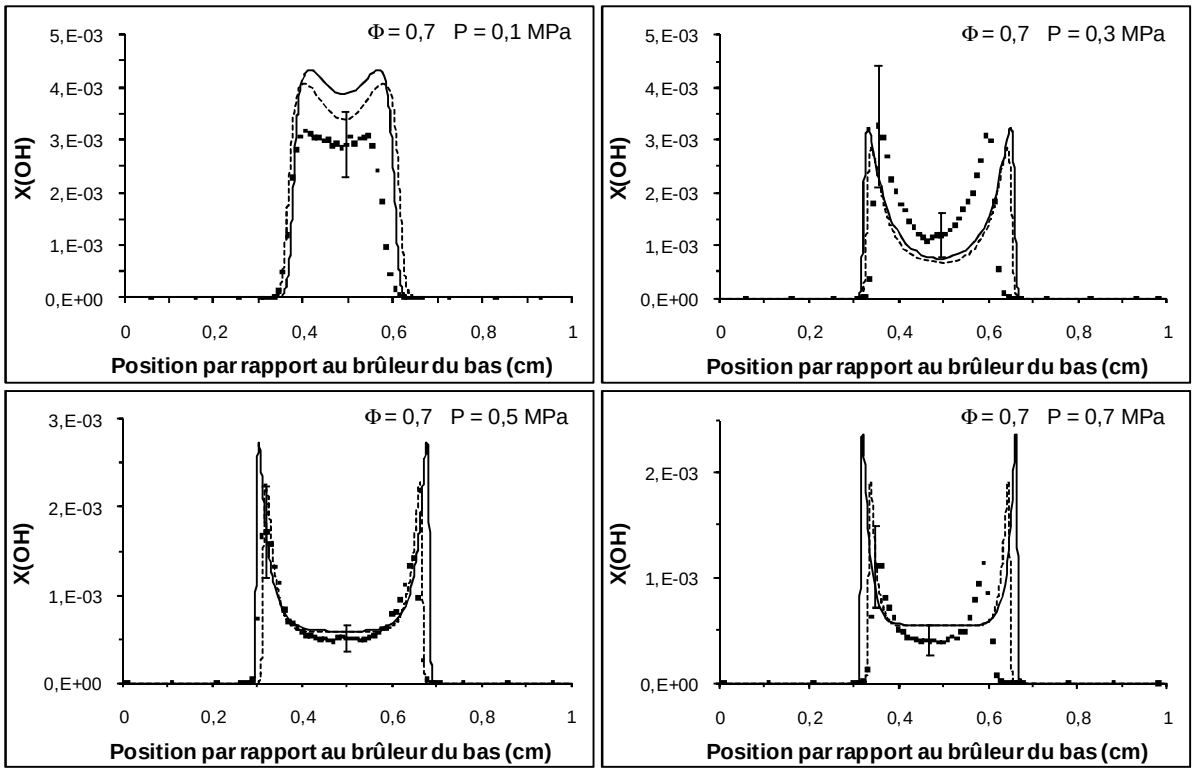
2.3.3. Comparaison expérience/modélisation

2.3.3.1. Flammes CH_4/air

La comparaison entre les profils expérimentaux et modélisés pour l'ensemble des flammes CH_4/air est présentée sur les figures V.25., V.26. et V.27. Notons que le profil de fraction molaire de OH à 0,5 MPa calculé au moyen du mécanisme GDFkin®3.0_NCN [Lamoureux et al. (2010)] n'est pas présenté du fait de problèmes de convergence rencontrés lors de la simulation.

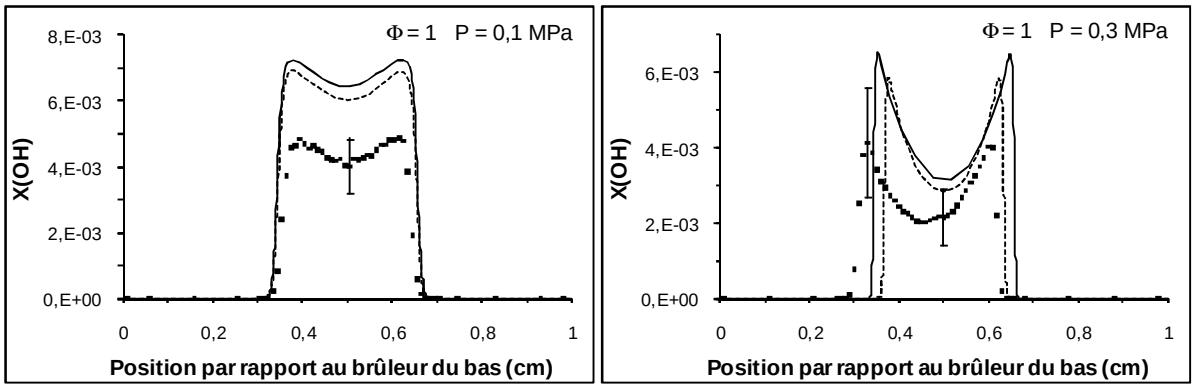
Les résultats expérimentaux montrent que la fraction molaire de OH diminue lorsque la pression augmente, et ce, notamment pour les flammes de richesse $\Phi = 0,7$ et $\Phi = 1,2$. Cette tendance est plus délicate à évaluer pour les flammes stœchiométriques dans la mesure où seules deux pressions (0,1 et 0,3 MPa) ont été étudiées. Par ailleurs, on constate que les profils de OH sont marqués par des gradients très importants, traduisant la présence des fronts de flamme, et qu'à haute pression, les profils tendent à se « creuser », du fait de la consommation de OH dans les gaz brûlés.

Les profils simulés avec les mécanismes GDFkin®3.0_NCN [Lamoureux et al. (2010)] et GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)] reproduisent très bien la forme des profils expérimentaux pour l'ensemble des flammes étudiées. La position des fronts de flammes est globalement bien reproduite par la modélisation pour les flammes CH_4/air $\Phi = 0,7$ et $\Phi = 1$ pour toutes les pressions. Il est en revanche difficile de conclure à propos des flammes riches puisque les profils modélisés présentent, dans ce cas, des différences assez importantes. Les concentrations absolues de OH simulées sont bien prédites pour les flammes de richesse 0,7. Dans le cas des flammes stœchiométriques, on note que la fraction molaire de OH est légèrement surestimée à 0,1 et 0,3 MPa. La fraction molaire de OH est légèrement surestimée par les modèles à pression atmosphérique alors que l'accord est assez satisfaisant à 0,3 et 0,5 MPa.



Expérience	Modélisation
■ [OH] expérimentale	── GDFkin®3.0_NCN ----- GRI-Mech 3.0

Figure V.25. Comparaison entre les profils de OH expérimentaux et modélisés pour la flamme CH_4/air de richesse 0,7 de 0,1 MPa à 0,7 MPa



Expérience	Modélisation
■ [OH] expérimentale	── GDFkin®3.0_NCN ----- GRI-Mech 3.0

Figure V.26. Comparaison entre les profils de OH expérimentaux et modélisés pour la flamme CH_4/air de richesse 1 à 0,1 MPa et 0,3 MPa

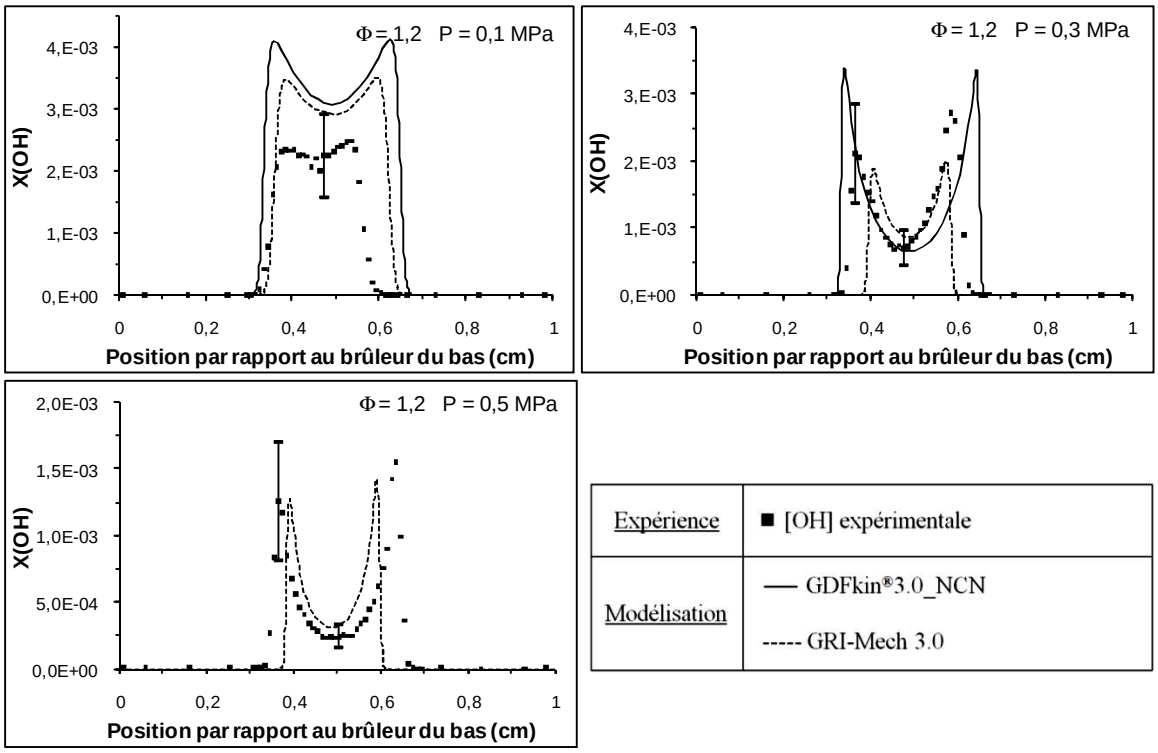


Figure V.27. Comparaison entre les profils de OH expérimentaux et modélisés pour la flamme CH_4/air de richesse 1,2 à 0,1 MPa, 0,3 MPa et 0,5 MPa

Afin d'évaluer l'influence de la pression sur la concentration de OH, les rapports des fractions molaires simulées et expérimentales dans les gaz brûlés ont été comparés à haute pression et à pression atmosphérique (rapport [X(OH)(P) / X(OH)(P=0,1 MPa)]). Les résultats sont présentés en fonction de la pression sur la Figure V.28. Les rapports issus de données de la littérature sont également présentés.

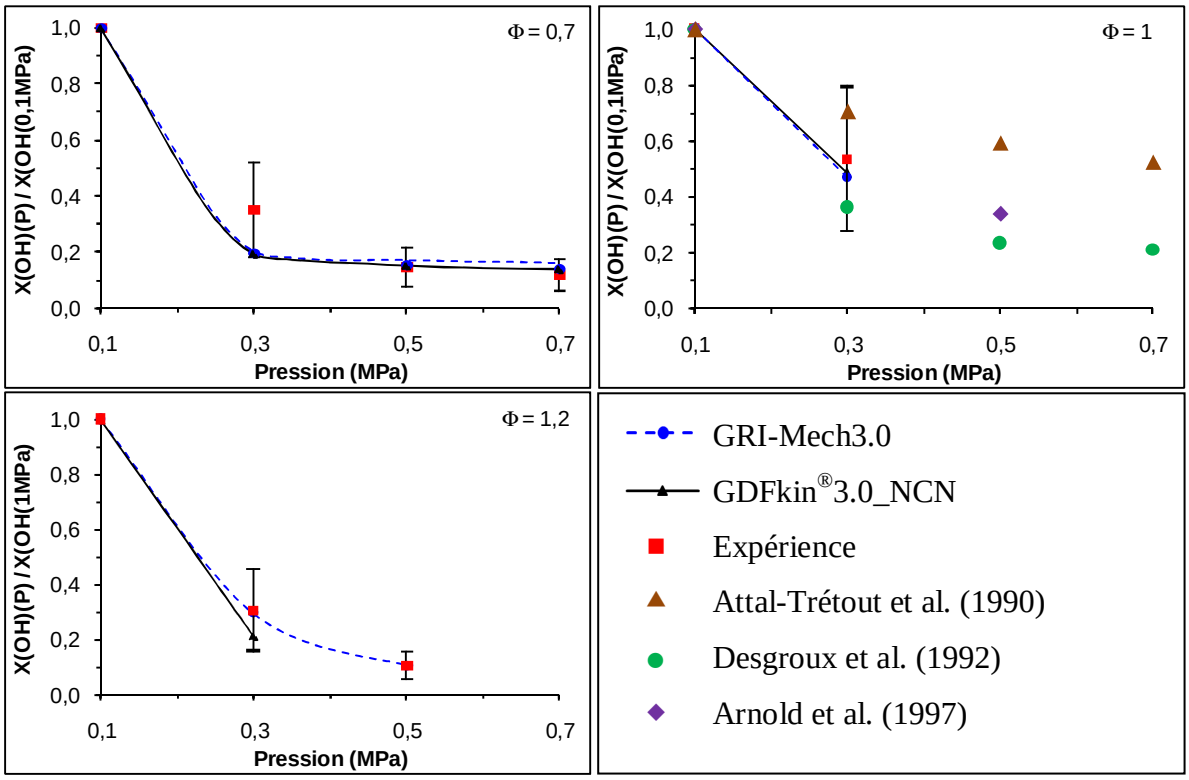


Figure V.28. Evolution en fonction de la pression du rapport des concentrations de OH haute pression / pression atmosphérique dans le cas de l'expérience et de la simulation. Calculs réalisés dans les gaz brûlés des flammes CH_4/air Φ = 0,7 ; 1 et 1,2

Les rapports X(OH)(P)/X(OH)(0,1MPa) sont inférieurs à 1 et diminuent lorsque la pression augmente, ce qui montre que la fraction molaire de OH dans les gaz brûlés diminue avec la pression. Globalement, l'accord entre les rapports expérimentaux obtenus au cours de cette thèse et les rapports issus de la modélisation est satisfaisant.

Les résultats de la littérature ont été ajoutés pour les flammes CH_4/air stœchiométriques. On remarque que les données présentent une disparité importante, ce qui souligne la difficulté de mesurer la concentration de OH dans des flammes à haute pression. Toutefois, on peut noter que nos résultats se présentent entre l'ensemble des mesures.

2.3.3.2. Flammes CH_4/CO_2/air

La présence de CO_2 dans le combustible va sensiblement modifier les processus de combustion de la flamme. L'influence majeure des ajouts de CO_2 est d'ordre thermique puisque CO_2 agit comme un « puits de chaleur » au même titre que l'azote. Par conséquent, l'ajout de CO_2 dans un mélange entraîne une diminution de la température adiabatique de la flamme. De même, la vitesse de flamme, étroitement liée à la température de flamme (théorie de Mallard-Le Chatelier), diminue lorsque la flamme est diluée avec du CO_2 (cf. Tableau V.1.). Le CO_2 induit également un léger effet chimique sur les flammes [Liu et al. (2001), Renard et al. (2003), Renard et al. (2009), Matynia et al. (2009)]. Notons que cet effet sur la combustion est pris en compte dans les modèles GRI-Mech 3.0 et GDFkin®3.0_NCN puisque les réactions concernées (notamment, $CO_2+H \rightarrow CO+OH$) sont présentes dans ces mécanismes. Enfin, le CO_2 émet dans l'infrarouge et joue un rôle non négligeable au niveau des pertes de chaleur par radiation de la flamme mais également au niveau de la réabsorption de la radiation de la flamme. Ce point est abordé, par exemple, dans les publications de Ju et al. (1998), Qin et al. (2001) et Ruan et al. (2001). Dans notre cas, la prise en compte des pertes de chaleur par radiation a été abordée en implantant le mécanisme de radiation de Gore et al. (1999) au code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)]. Les résultats, présentés dans la partie 2.3.2.2., montrent que, dans nos conditions, cela n'engendre qu'une faible variation de la concentration de OH. Comme cela est expliqué en introduction de la partie 2.3.2., pour compléter cette étude, il serait intéressant d'analyser l'influence de la réabsorption.

Les figures V.29. et V.30. présentent la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés pour les flammes de CH_4/CO_2/air.

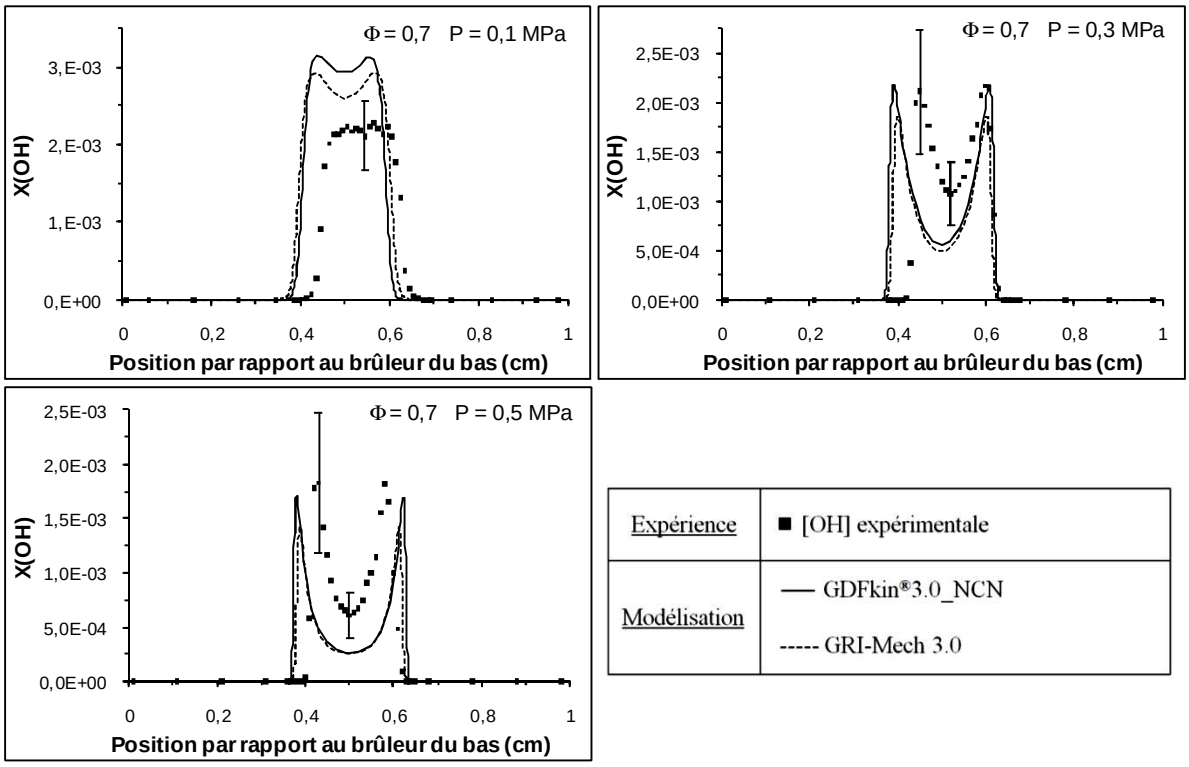


Figure V.29. Comparaison entre les profils de OH expérimentaux et modélisés pour la flamme CH_4/CO_2/air de richesse 0,7 à 0,1 MPa, 0,3 MPa et 0,5 MPa

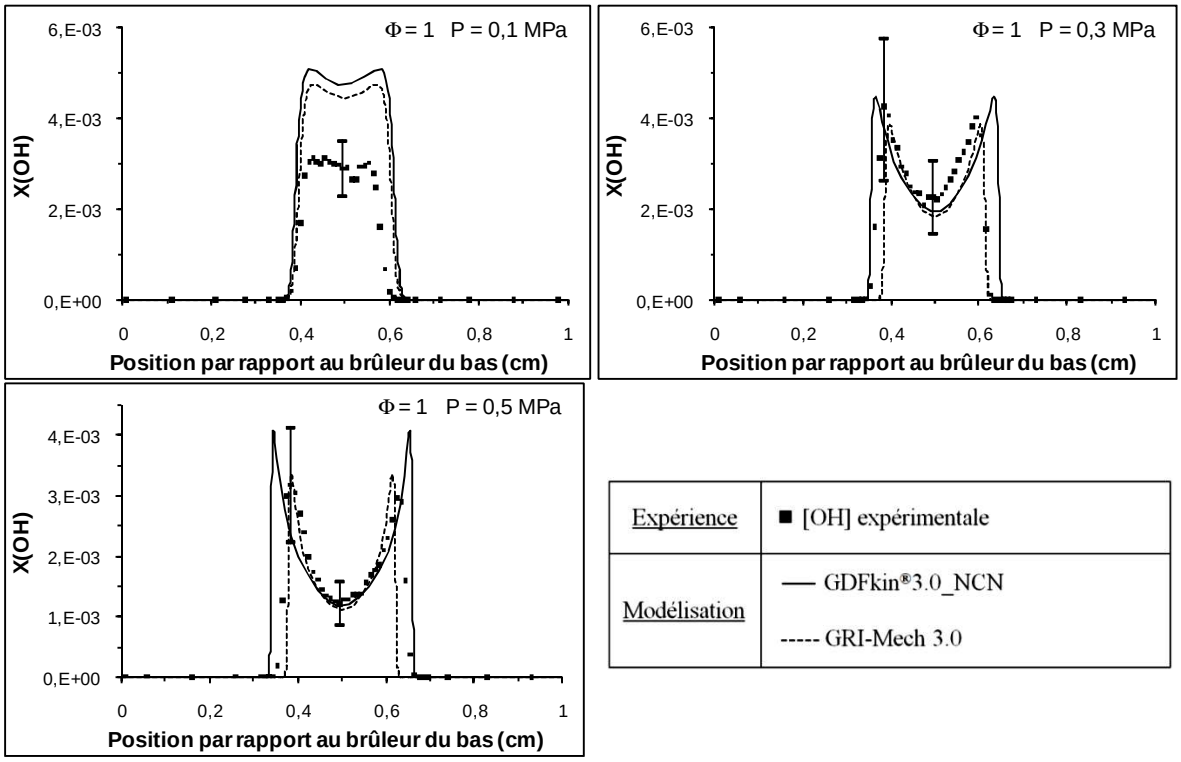


Figure V.30. Comparaison entre les profils de OH expérimentaux et modélisés pour la flamme CH_4/CO_2/air stœchiométrique à 0,1 MPa, 0,3 MPa et 0,5 MPa

Les résultats montrent que, de même que pour les flammes de méthane, la fraction molaire de OH tend à diminuer lorsque la pression augmente. De même, les profils de fraction molaire se creusent lorsque la pression augmente. Cet aspect est très bien reproduit par la modélisation pour l'ensemble des flammes biogaz/air.

Concernant les flammes CH_4/CO_2/air pauvres, on observe un mauvais accord au niveau de la position des fronts de flamme. La fraction molaire de OH est légèrement surestimée à pression atmosphérique par la modélisation. En revanche, on observe un accord assez satisfaisant à haute pression, notamment au niveau des pics de OH.

Concernant les flammes stœchiométriques, l'accord entre la modélisation et les mesures expérimentales est très bon, notamment à 0,3 et 0,5 MPa, au niveau de la forme, de la position des fronts de flamme et de la fraction molaire de OH. On note toutefois que la fraction molaire de OH est surestimée par la modélisation à pression atmosphérique.

La Figure V.31. présente les rapports des fraction molaire simulées et expérimentales dans les gaz brûlés des flammes CH_4/CO_2/air à haute pression et à pression atmosphérique (rapport [X(OH)(P) / X(OH)(P=0,1 MPa)]).

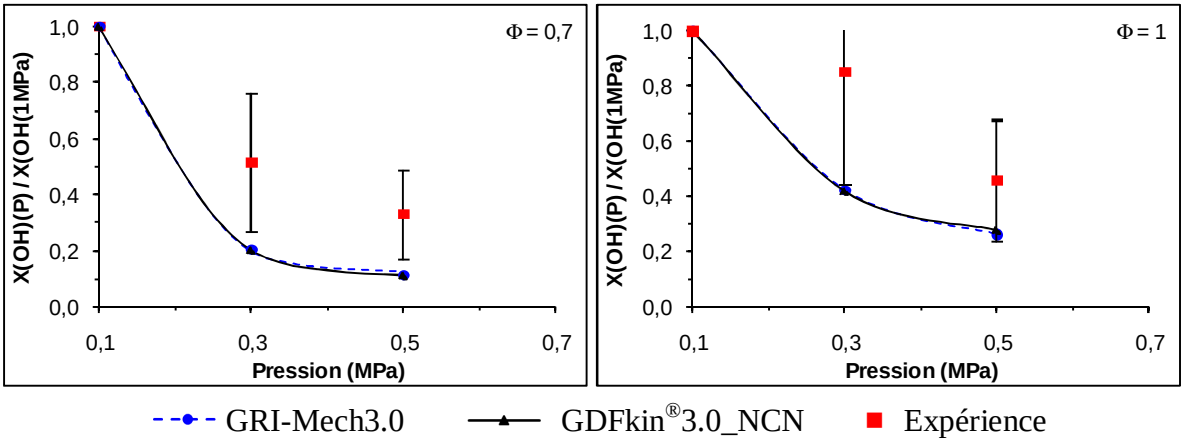


Figure V.31. Evolution en fonction de la pression du rapport des concentrations de OH haute pression / pression atmosphérique dans le cas de l'expérience et de la simulation. Calculs réalisés dans les gaz brûlés des flammes CH_4/CO_2/air Φ = 0,7 et 1

Les résultats montrent une disparité importante de l'évolution de la concentration de OH avec la pression entre l'expérience et la modélisation dans le cas des flammes de CH_4/CO_2/air. En revanche, les deux mécanismes utilisés prédisent une évolution similaire en fonction de la pression.

Ces résultats montrent que malgré l'importance de OH dans les mécanismes réactionnels de combustion des hydrocarbures, des efforts restent encore à produire afin de simuler précisément l'évolution de sa concentration le long d'une flamme. Dans ce cadre, l'ensemble de ces résultats constitue une base de données précieuse pour l'optimisation et la validation des mécanismes cinétiques de combustion à haute pression.

2.3.3.3. Conclusions

Un accord satisfaisant est obtenu entre expérience et modélisation dans le cas des flammes de CH_4/air étudiées dans ce travail. Les mécanismes reproduisent bien l'évolution de la concentration de OH en fonction de la pression dans ces flammes.

En revanche, des écarts sont observés dans le cas des flammes CH_4/CO_2/air. Une analyse des mécanismes serait nécessaire pour mieux comprendre ces différences, cependant cela dépasse le cadre de cette thèse. De même, l'étude de flammes CH_4/CO_2/air contenant de plus grandes quantités de CO_2 permettrait de mieux appréhender l'effet de l'ajout de CO_2 dans les flammes de CH_4/air haute pression. En effet, dans nos conditions (faible quantité de CO_2, $XCO_2/[XCO_2+XCH_4]= 0.4$), et compte tenu de l'incertitude sur la concentration absolue de OH (cf. Tableau V.12., p. 247.), peu de différences ont été observées entre les concentrations de OH dans les flammes de méthane et les flammes de biogaz.

CONCLUSION

CONCLUSION

Cette thèse s'inscrit dans un projet de recherche visant à étendre l'étude de la structure de flammes à des pressions supérieures à la pression atmosphérique afin de caractériser la cinétique chimique de combustion dans des conditions réalistes de fonctionnement des applications.

L'objectif de ce travail était le développement et l'optimisation d'un dispositif d'analyse de structure de flammes laminaires de prémélange à haute pression, permettant d'obtenir des données expérimentales fiables.

Une grande partie de la thèse a été consacrée au développement du brûleur à contre-courants haute pression et à l'étude de stabilisation des flammes sous pression. Le dispositif expérimental mis en place au cours de ce travail permet de stabiliser des flammes laminaires prémélangées de CH_4/air et CH_4/CO_2/air jusque 0,7 MPa. En ce sens, le dispositif satisfait pleinement les objectifs fixés au début de ce projet. Notons que, l'utilisation de brûleurs à contre-courants munis d'un convergent à symétrie axiale a permis d'améliorer significativement le domaine de stabilité des flammes à haute pression. Au total 20 flammes de CH_4/air et CH_4/CO_2/air à différentes richesses (ϕ= 0,7 ; 1 ; 1,2 et 1,3) et différentes pressions (P= 0,1 ; 0,3 ; 0,5 et 0,7 MPa) ont été stabilisées et analysées.

Une étude bibliographique approfondie a permis de déterminer le type de brûleur et les techniques expérimentales les plus adaptés à notre étude.

Dans un premier temps, une analyse spectroscopique a été entreprise afin d'interpréter les différences d'émission observées dans les flammes en fonction de la richesse et de la pression, notamment l'apparition de l'émission rouge dans les gaz brûlés des flammes lorsque la pression augmente, qui a été attribuée à l'émission de H_2O^*. A notre connaissance, il n'y a pas d'étude portant sur l'émission de H_2O^* dans les flammes de CH_4/air à haute pression. Au vu des résultats obtenus, il apparaît qu'il s'agit d'une spectroscopie complexe qui n'entre pas dans le cadre de ce travail mais qui mériterait une étude plus approfondie.

Les profils de concentration relative de OH ont été obtenus par Fluorescence Induite par Laser en utilisant trois schémas d'excitation/détection différents. Ces profils ont été mesurés dans 15 flammes de CH_4/air et CH_4/CO_2/air à pression atmosphérique et haute pression. Une attention particulière a été portée sur les corrections du signal de fluorescence nécessaires lorsque l'on travaille à haute pression, à savoir l'élargissement de raie, l'augmentation du taux de collisions et les transferts d'énergie vibrationnels et rotationnels. Il a été montré, qu'à une pression donnée, les variations relatives de ces différents paramètres au travers des flammes n'ont qu'un très faible impact sur les profils de concentration de OH dans nos conditions.

Les profils de concentration relative de OH, mesurés par FIL en régime linéaire de fluorescence avec collection du signal en bande large, ont été calibrés en concentration absolue par Absorption Laser dans les gaz brûlés de chacune des flammes. Des mesures bidimensionnelles par PLIF ont permis d'obtenir la répartition de OH dans chacune des flammes et d'en déduire la longueur d'absorption nécessaire au calcul de la concentration absolue de OH. L'incertitude sur la mesure de concentration absolue est d'environ ± 25%.

Enfin les profils expérimentaux obtenus ont été comparés à la modélisation à l'aide du code de calcul OPPDIF et des mécanismes cinétiques GRI-Mech3.0 et GDF-Kin®3.0_NCN. Un bon accord entre l'expérience et la modélisation a été observé pour les flammes à contre-courants de CH_4/air. Cependant, concernant les flammes de CH_4/CO_2/air, des écarts notables ont été constatés. Une analyse des mécanismes serait nécessaire pour mieux comprendre ces différences. De même, l'étude de flammes CH_4/CO_2/air contenant de plus grandes quantités de CO_2 permettrait de mieux appréhender l'effet de l'ajout de CO_2 dans les flammes de CH_4/air haute pression.

Les résultats obtenus lors de cette thèse témoignent de la validité du dispositif expérimental développé et constitue une base de données importante sur laquelle s'appuieront les futures études.

Le système mis au point au cours de ce travail offre de larges perspectives. Il est actuellement utilisé dans le cadre d'un projet de recherche ANR portant sur la formation des oxydes d'azote dans les flammes haute pression. Dans ce cadre, les profils de concentration des espèces NO et CH seront mesurés dans les mêmes flammes de CH_4/air afin de mieux

comprendre la formation du NO-précoce à haute pression. Des flammes de CH_4/air avec ajouts d'hydrogène seront également étudiées.

Les mesures également envisagées dans un futur proche sont les mesures par diffusion Raman pour déterminer les profils d'espèces majoritaires (CH_4, N_2, O_2, CO_2, H_2O) dans les flammes, ainsi que la Fluorescence Induite par Laser pour les mesures de température.

A plus long terme, ce dispositif sera adapté pour la stabilisation de flammes de combustibles liquides plus lourds pour l'étude de la combustion de biocombustibles à haute pression, notamment.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

Académie des Sciences 2010. Le changement climatique. *Rapport de l'Académie de sciences - 26 octobre 2010*.

Agarwal A. K. 2007. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science,* **33**, 233.

Allen M. G., McManus K. R., Sonnenfroh D. M. et Paul P. H. 1995. Planar laser-induced-fluorescence imaging measurements of OH and hydrocarbon fuel fragments in high-pressure spray-flame combustion. *Applied Optics,* **34**, 6287.

Anderson W. R., Decker L. J. et Kotlar A. J. 1982. Concentration profiles of NH and OH in a stoichiometric CH_4/N_2O flame by laser excited fluorescence and absorption. *Combustion and Flame,* **48**, 179.

Andresen P., Schlüter H., Wolff D., Voges H., Koch A., Hentschel W., Oppermann W. et Rothe E. 1992. Identification and imaging of OH (ν" = 0) and O2 (ν" = 6 or 7) in an automobile spark-ignition engine using a tunable KrF excimer laser. *Applied Optics,* **31**, 7684.

Arnold A., Bombach R., Käppeli B. et Schlegel A. 1997. Quantitative measurements of OH concentration fields by two-dimensional laser-induced fluorescence. *Applied physics B: Laser and Optics,* **64**, 579.

Atakan B., Heinze J. et Meier U. E. 1997. OH laser-induced fluorescence at high pressures: spectroscopic and two-dimensional measurements exciting the A–X (1,0) transition. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **64**, 585.

Atreya A., Zhang C., Kim H. K., Shamim T. et Suh J. 1996. The effect of changes in the flame structure on the formation and destruction of soot and NOx in radiating diffusion flames. *Symposium (International) on Combustion,* **26**, 2181.

Attal-Trétout B., Schmidt S. C., Crété E., Dumas P. et Taran J. P. 1990. Resonance cars of OH in high-pressure flames. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,* **43**, 351.

Battles B. E. et Hanson R. K. 1995. Laser-induced fluorescence measurements of NO and OH mole fraction in fuel-lean, high-pressure (1-10 atm) methane flames: Fluorescence modeling and experimental validation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,* **54**, 521.

Beaux J.-F. 2004. *L'environnement*, Nathan.

Bechtel J. H. et Teets R. E. 1979. Hydroxyl and its concentration profile in methane-air flames. *Applied Optics,* **18**, 4138.

Betbeder E. 2008. Simulation et analyse des différentes phases de la combustion dans un moteur Diesel. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris.

Biet J., Delfau J.-L., Seydi A. et Vovelle C. 2005. Experimental and modeling study of lean premixed atmospheric-pressure propane/O_2/N_2 flames. *Combustion and Flame,* **142**, 197.

Biet J., Delfau J.-L., Pillier L. et Vovelle C. 2007. Influence of CO_2 and H_2 on the chemical structure of a premixed, lean methane-air flame. *Proceedings of the European Combustion Meeting,* Chania, Grèce, 11-13 avril.

Biordi J. C., Lazzara C. P. et Papp J. F. 1974. Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes. *Combustion and Flame,* **23**, 73.

Biraben J.-N. 2003. L'évolution du nombre des hommes. *Population et société,* **394**, 1.

Böhm H., Kohse-Höinghaus K., Lacas F., Rolon C., Darabiha N. et Candel S. 2001. On PAH formation in strained counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame,* **124**, 127.

Boust B. 2006. Étude expérimentale et modélisation des pertes thermiques pariétales lors de l'intéraction flamme-paroi instationnaire. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.

Bouvet N. 2009. Experimental and Numerical Studies of the Fundamental Flame Speeds of Methane/Air and Syngas (H_2/CO)/Air Mixtures. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

Bowman C. T., Hanson R. K., Davidson D. F., Gardiner W. C., Jr. V. L., Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M. et Goldenberg M. 1995. Mécanisme GRI-Mech 2.11 *http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/*.

BP 2010. *Statistical review of world energy*.

Bresson A. 2000. Technique d'imagerie quantitatives : fluorescence induite par laser appliquée aux écoulements et aux combustion. Thèse de doctorat, Université de Rouen.

Bülter A., Lenhard U., Rahmann U., Kohse-Höinghaus K. et Andreas B. 2004. LASKIN: Efficient simulation of spectra affected by energy transfer. *Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis (LACEA),* Annapolis, Maryland (Etats-Unis),

Burris J., Butler J. J., McGee T. J. et Heaps W. S. 1988. Collisional deactivation rates for A $^2\Sigma^+$ ($\nu' = 1$) state of OH. *Chemical Physics,* **124**, 251.

Campbell D. H. 1984. Collisional effects on laser-induced fluorescence measurements of hydroxide concentrations in a combustion environment. 1: Effects for v' = 0 excitation. *Applied Optics,* **23**, 689.

Carter C. D., Salmon J. T., King G. B. et Laurendeau N. M. 1987. Feasibility of hydroxyl concentration measurements by laser-saturated fluorescence in high-pressure flames. *Applied Optics,* **26**, 4551.

Carter C. D. et Laurendeau N. M. 1994. Wide- and narrow-band saturated fluorescence measurements of hydroxyl concentration in premixed flames from 1 bar to 10 bar. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **58**, 519.

Cattolica R. J. 1982. OH radical nonequilibrium in methane-air flat flames. *Combustion and Flame,* **44**, 43.

Chung S. H. et Law C. K. 1984. An invariant derivation of flame stretch. *Combustion and Flame,* **55**, 123.

Clarke A. 2002. Calculation and Consideration of the Lewis Number for Explosion Studies. *Process Safety and Environmental Protection,* **80**, 135.

Cléon G. 2007. Diffusion Raman spontanée pour l'étude de flammes cryotechniques haute pression. Thèse de doctorat, Université de Rouen.

Copeland R. A., Dyer M. et Crosley D. 1985. Rotational-level-dependent quenching of $A^2\Sigma^+$ OH and OD. *The Journal of Chemical Physics,* **82**, 4022.

Copeland R. A., Wise M. L. et Crosley D. R. 1988. Vibrational energy transfer and quenching of hydroxyl ($A^2\Sigma^+$, $\nu' = 1$). *The Journal of Physical Chemistry,* **92**, 5710.

COSILAB. *http://www.rotexo.com*.

Crutzen P. J., Mosier A. R., Smith K. A. et Winiwarter W. 2008. N_2O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuel. *Atmospheric Chemistry and Physics,* **8**, 389.

Dagaut P., Sarathy S. M. et Thomson M. J. 2009. A chemical kinetic study of n-butanol oxidation at elevated pressure in a jet stirred reactor. *Proceedings of the Combustion Institute,* **32**, 229.

Daily J. W. 1997. Laser induced fluorescence spectroscopy in flames. *Progress in Energy and Combustion Science,* **23**, 133.

Davis S. G., Quinard J. et Searby G. 2001. A numerical investigation of stretch effects in counterflow, premixed laminar flames. *Combustion Theory and Modelling,* **5**, 353.

de Ferrières S. 2008. Combustion de mélanges gaz naturel/hydrogène dans des flammes laminaires prémélangées. Etudes expérimentales et modélisation. Thèse de doctorat, Université de Lille I.

de Goey L. P. H., van Maaren A. et Quax R. M. 1993. Stabilization of Adiabatic Premixed Laminar Flames on a Flat Flame Burner. *Combustion Science and Technology,* **92**, 201.

Delfau J.-L., Biet J., Idir M., Pillier L. et Vovelle C. 2007. Experimental and numerical study of premixed, lean ethylene flames. *Proceedings of the Combustion Institute,* **31**, 357.

Desgroux P. et Cottereau M. J. 1991. Local OH concentration measurement in atmospheric pressure flames by a laser-saturated fluorescence method: two-optical path laser-induced fluorescence. *Applied Optics,* **30**, 90.

Desgroux P., Domingues E. et Cottereau M.-J. 1992. Measurements of OH concentration in flames at high pressure by two-optical path laser-induced fluorescence. *Applied Optics,* **31**, 2831.

Desgroux P., Gasnot L., Pauwels J.-F. et Sochet L.-R. 1995. Correction of LIF temperature measurements for laser absorption and fluorescence trapping in a flame
Application to the thermal perturbation study induced by a sampling probe. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **61**, 401.

Devilliers R. 2008. Développement et exploitation de techniques de diagnostic optique de mesure de température pour la compréhension des phénomènes de combustion dans les moteurs thermiques. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris.

Dibble R. W., Masri A. R. et Bilger R. W. 1987. The spontaneous raman scattering technique applied to nonpremixed flames of methane. *Combustion and Flame,* **67**, 189.

Domingues E., Cottereau M.-J. et Feikema D. A. 1994. Two degenerate four wave mixing techniques for measurement of OH in laminar flames from 1 to 9 bars compared with laser induced fluorescence and absorption measurements. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion,* **3**, 167.

Douté C., Delfau J.-L., Akrich R. et Vovelle C. 1997. Experimental Study of the Chemical Structure of Low-Pressure Premixed *n*-Heptane-0_2-Ar and lso-Octane-0_2-Ar Flames. *Combustion Science and Technology,* **124**, 249.

Drake M. C. et Hastie J. W. 1981. Temperature profiles of inhibited flames using raman spectroscopy. *Combustion and Flame,* **40**, 201.

Egolfopoulos F. N., Cho P. et Law C. K. 1989. Laminar flame speeds of methane-air mixtures under reduced and elevated pressures. *Combustion and Flame,* **76**, 375.

El Bakali A., Dagaut P., Pillier L., Desgroux P., Pauwels J. F., Rida A. et 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.

El Bakali A., Pillier L., Desgroux P., Lefort B., Gasnot L., Pauwels J. F. et 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.

Elichegaray C., Bouallala S. et Maitre A. 2006. Evolutions de la pollution atmosphérique des agglomérations françaises *Lettre Changement Global,* **20**, 14.

Engleman R. 1969. Collision broadening of transient absorption spectra: I. Hydroxyl linewidths in the (0,0) (A->X) transition at low temperatures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,* **9**, 391.

Evertsen R., Stolk R. L. et Meulen J. J. T. 1999. Investigations of Cavity Ring Down Spectroscopy applied to the detection of CH in atmospheric flames. *Combustion Science and Technology,* **149**, 19.

Evertsen R., Stolk R. L. et Meulen J. J. T. 2000. Investigations of Cavity Ring Down Spectroscopy Applied to the Detection of CH in Atmospheric Flames. *Combustion Science and Technology,* **157**, 341.

Evertsen R., Van Oijen J. A., Hermanns R. T. E., de Goey L. P. H. et ter Meulen J. J. 2003a. Measurements of the absolute concentrations of HCO and $^1CH_2$ in a premixed atmospheric flat flame by cavity ring-down spectroscopy. *Combustion and Flame,* **135**, 57.

Evertsen R., Van Oijen J. A., Hermanns R. T. E., De Goey L. P. H. et Ter Meulen J. J. 2003b. Measurements of absolute concentrations of CH in a premixed atmospheric flat flame by cavity ring-down spectroscopy. *Combustion and Flame,* **132**, 34.

Fayoux A., Zähringer K., Gicquel O. et Rolon J. C. 2005. Experimental and numerical determination of heat release in counterflow premixed laminar flames. *Proceedings of the Combustion Institute,* **30**, 251.

Fleming J. W., Burton K. A. et Ladouceur H. D. 1990. OH and CH profiles in a 10 Torr methane / oxygen flame: experiment and flame modeling. *Chemical Physics Letters,* **175**, 395.

Furuno S., Akihama K., Hanabusa M., Iguchi S. et Inoue T. 1983. Nitrogen CARS thermometry for a study of temperature profiles through flame fronts. *Combustion and Flame,* **54**, 149.

Garland N. L. et Crosley D. R. 1986. On the collisional quenching of electronically excited OH, NH and CH in flames. *Symposium (International) on Combustion,* **21**, 1693.

Gaydon A. G. 1957. *The spectroscopy of flames,* Chapman and Hall, London

German K. R. 1976. Collision and quenching cross sections in the $A^2\Sigma^+$ state of OH and OD. *The Journal of Chemical Physics,* **64**, 4065.

Gibaud C., Snyder J. A., Sick V. et Lindstedt R. P. 2005. Laser-induced fluorescence measurements and modeling of absolute CH concentrations in strained laminar methane/air diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute,* **30**, 455.

Goodwin D. G. 2003. An open-source, extensible software suite for CVD process simulation. *Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVD,* **14**, 2003.

Gore J. P., Lim J., Takeno T. et Zhu X. L. 1999. A study of the effects of thermal radiation on the structure of methane/air counter-flow diffusion flames using detailed chemical kinetics. *Proceedings of the Fifth ASME/JSME Joint Thermal Engineering Conference,* San Diego (Etats-Unis),

Hahn W. A. et Wendt J. O. L. 1981. NOx formation in flat, laminar, opposed jet methane diffusion flames. *Symposium (International) on Combustion,* **18**, 121.

Hall J. M., de Vries J., Amadio A. R. et Petersen E. L. 2005. Towards a Kinetics Model of CH Chemiluminescence. *43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Reno, Nevada (Etats Unis), 10-13 janvier.

Hall J. M. et Petersen E. L. 2006. An optimized kinetics model for OH chemiluminescence at high temperatures and atmospheric pressures. *International Journal of Chemical Kinetics,* **38**, 714.

Hancock R. D., Bertagnolli K. E. et Lucht R. P. 1997. Nitrogen and hydrogen CARS temperature measurements in a hydrogen/air flame using a near-adiabatic flat-flame burner. *Combustion and Flame,* **109**, 323.

Hartlieb A. T., Markus D., Kreutner W. et Kohse-Höinghaus K. 1997. Measurement of vibrational energy transfer of OH ($A^2\Sigma^+$,v′=1→0) in low-pressure flames. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **65**, 81.

Hartlieb A. T., Atakan B. et Kohse-Höinghaus K. 2000a. Temperature measurement in fuel-rich non-sooting low-pressure hydrocarbon flames. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **70**, 435.

Hartlieb A. T., Atakan B. et Kohse-Höinghaus K. 2000b. Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame. *Combustion and Flame,* **121**, 610.

Heard D. E., Jeffries J. B., Smith G. P. et Crosley D. R. 1992. LIF measurements in methane/air flames of radicals important in prompt-NO formation. *Combustion and Flame,* **88**, 137.

Higgins B., McQuay M. Q., Lacas F. et Candel S. 2001a. An experimental study on the effect of pressure and strain rate on CH chemiluminescence of premixed fuel-lean methane/air flames. *Fuel,* **80**, 1583.

Higgins B., McQuay M. Q., Lacas F., Rolon J. C., Darabiha N. et Candel S. 2001b. Systematic measurements of OH chemiluminescence for fuel-lean, high-pressure, premixed, laminar flames. *Fuel,* **80**, 67.

Houghton J. 2005. Global warming. *Reports on Progress in Physics,* **68**, 1343.

Hwang S. M., Kojima J. N., Nguyen Q.-V. et Rabinowitz M. J. 2008. Measurement of collision broadening of the P1(5) line of (0,0) band of OH A2[Sigma]+<--X2[Pi] transition at high temperatures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,* **109**, 2715.

Idir M. 1995. Etude de milieux en combustion par la mesure de la concentration du radical OH par F.I.L. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

IEA 2010. *Key World Energy Statistics.*

IFN 2010. Bois Energie. Les forêts ont de la ressource... à mobiliser !! *L'IF,* **24**, 1.

IPCC 2007. *Changements climatiques 2007 - Les éléments scientifiques*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Joulain P. et Cottereau M. J. 1996. Mesures de température de flammes. *Revue Générale de Thermique,* **35**, 309.

Ju Y., Masuya G. et Ronney P. D. 1998. Effects of radiative emission and absorption on the propagation and extinction of premixed gas flames. *Symposium (International) on Combustion,* **27**, 2619.

Kaiser E. W., Marko K., Klick D., Rimai L., Wang C. C., Wang B. S. et Zhou B. 1986. Measurement of OH Density Profiles in Atmospheric-Pressure Propane-Air Flames. *Combustion Science and Technology,* **50**, 163.

Kaiser E. W., Wallington T. J., Hurley M. D., Platz J., Curran H. J., Pitz W. J. et Westbrook C. K. 2000. Experimental and Modeling Study of Premixed Atmospheric-Pressure Dimethyl Ether−Air Flames. *The Journal of Physical Chemistry A,* **104**, 8194.

Karrer M., Bellenoue M., Sotton J., Labuda S. et Claverie A. 2008. Système de vélocimétrie par image de particule (PIV) à haute fréquence et très haute résolution pour l'étude du phénomène de coincement de flamme. *Congrès Francophone de Techniques Laser, CFTL 2008, Futuroscope,* , Poitiers, France, 16-19 septembre 2008.

Kasparov M. G., Mokhov A. V. et Nefedov A. P. 1989. Laser induced fluorescence determination of the hydroxyl concentration in flames. *Teplofizika Vysokikh Temperatur,* **26**, 1057.

Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D. et Miller J. A. 1993a. A Fortran Program for Modelling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames

Kee R. J., Rupley F. M. et Miller J. A. 1993b. CHEMKIN II : A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics, Sandia National Laboratories Report No. SAND89-8009B, UC-706.

Kent J. H. 1970. A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples. *Combustion and Flame,* **14**, 279.

Kessler W. J., Allen M. G. et Davis S. J. 1993. Rotational level-dependent collisional broadening and line shift of the $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (1, 0) band of OH in hydrogen-air combustion gases. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,* **49**, 107.

Kitagawa T. 1939. Emission spectrum of the oxy-hydrogen flame and its reaction mechanism. *The review of physical chemistry of japan,* **13**, 96.

Knop V., Benkenida A., Jay S. et Colin O. 2008. Modelling of combustion and nitrogen oxide formation in hydrogen-fuelled internal combustion engines within a 3D CFD code. *International Journal of Hydrogen Energy,* **33**, 5083.

Koch A., Voges H., Andresen P., Schlüter H., Wolff D., Hentschel W., Oppermann W. et Rothe E. 1993. Planar imaging of a laboratory flame and of internal combustion in an

automobile engine using UV rayleigh and fluorescence light. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **56**, 177.

Kohse-Höinghaus K., Perc W. et Just T. 1983. Laser-induced saturated fluorescence as a method for the determination of radical concentrations in flames. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie,* **87**, 1052.

Kohse-Höinghaus K. 1994. Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science,* **20**, 203.

Kohse-Höinghaus K. et Brockhinke A. 2009. Experimental and numerical methods for studying the flame structure. *Combustion, Explosion, and Shock Waves,* **45**, 349.

Kohse-Höinghaus K., Oßwald P., Cool T. A., Kasper T., Hansen N., Qi F., Westbrook C. K. et Westmoreland P. R. 2010. Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel. *Angewandte Chemie International Edition,* **49**, 3572.

Konnov A. A., Idir M., Delfau J. L. et Vovelle C. 1996. Experimental study of extinction of nonadiabatic counterflow premixed flames. *Combustion and Flame,* **105**, 308.

Konnov A. A. 2009. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism. *Combustion and Flame,* **156**, 2093.

Kronemayer H., Bessler W. G. et Schulz C. 2005. Gas-phase temperature imaging in spray systems using multi-line NO-LIF thermometry. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **81**, 1071.

Lai J. Y. W., Lin K. C. et Violi A. 2011. Biodiesel combustion: Advances in chemical kinetic modeling. *Progress in Energy and Combustion Science,* **37**, 1.

Lamoureux N., Desgroux P., El Bakali A. et Pauwels J. F. 2010. Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt-NO formation in low-pressure CH_4-O_2-N_2 and C_2H_2-O_2-N_2 flames. *Combustion and Flame,* **157**, 1929.

Lapp M. et Penney C. M. 1974. *Laser Raman Gas Diagnostics,* Plenum press. New York and London.

Laurendeau N. M. et Goldsmith J. E. M. 1989. Comparison of Hydroxyl Concentration Profiles using Five Laser-Induced Fluorescence Methods in a Lean Subatmospheric-Pressure H_2/O_2/Ar Flame. *Combustion Science and Technology,* **63**, 139.

Law C. K., Zhu D. L. et Yu G. 1986. Propagation and extinction of stretched premixed flames. *Symposium (International) on Combustion,* **21**, 1419.

Law C. K. 1988. Dynamics of stretched flames. *Symposium (International) on Combustion,* **22**, 1381.

Law C. K., Sung C. J., Yu G. et Axelbaum R. L. 1994. On the structural sensitivity of purely strained planar premixed flames to strain rate variations. *Combustion and Flame,* **98**, 139.

Law C. K. et Sung C. J. 2000. Structure, aerodynamics, and geometry of premixed flamelets. *Progress in Energy and Combustion Science,* **26**, 459.

Law C. K., Makino A. et Lu T. F. 2006. On the off-stoichiometric peaking of adiabatic flame temperature. *Combustion and Flame,* **145**, 808.

Law C. K. 2006. Propagation, structure, and limit phenomena of laminar flames at elevated pressures. *Combustion Science and Technology,* **178**, 335.

Lawitzki A., Plath I., Stricker W., Bittner J., Meier U. et Kohse-Höinghaus K. 1990. Laser-induced fluorescence determination of flame temperatures in comparison with CARS measurements. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **50**, 513.

Le Cong T. 2007. Etude expérimentale et modélisation de la cinétique de combustion de combustibles gazeux : Méthane, gaz naturel et mélanges contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'eau. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

Lee T., Jeffries J. B. et Hanson R. K. 2007. Experimental evaluation of strategies for quantitative laser-induced-fluorescence imaging of nitric oxide in high-pressure flames (1-60 bar). *Proceedings of the Combustion Institute,* **31**, 757.

Lemaire A., Zähringer K., Meyer T. R. et Rolon J. C. 2005. Unsteady effects on flame extinction limits during gaseous and two-phase flame/vortex interactions. *Proceedings of the Combustion Institute,* **30**, 475.

Lengel R. K. et Crosley D. R. 1975. Rotational dependence of vibrational relaxation in $A^2\Sigma^+$ OH. *Chemical Physics Letters,* **32**, 261.

Lengel R. K. et Crosley D. R. 1978. Energy transfer in $A^2\Sigma^+$ OH. II. Vibrational. *The Journal of Chemical Physics,* **68**, 5309.

Levy Y. et Kartvelishvili L. 2006. Flame diagnostics based on UV vibrational Raman spectroscopy. *Optics and Lasers in Engineering,* **44**, 1009.

Li Y., Zhang L., Tian Z., Yuan T., Zhang K., Yang B. et Qi F. 2009. Investigation of the rich premixed laminar acetylene/oxygen/argon flame: Comprehensive flame structure and special concerns of polyynes. *Proceedings of the Combustion Institute,* **32**, 1293.

Li Y. et Qi F. 2010. Recent Applications of Synchrotron VUV Photoionization Mass Spectrometry: Insight into Combustion Chemistry. *Accounts of Chemical Research,* **43**, 68.

Liu F., Guo H., Smallwood G. J. et Gülder Ö. L. 2001. The chemical effects of carbon dioxide as an additive in an ethylene diffusion flame: implications for soot and NOx formation. *Combustion and Flame,* **125**, 778.

Lucht R. P., Peterson R. C. et Laurendeau N. M. 1978. Fundamentals of absorption spectroscopy for selected diatomic flame radical, Report N°PURDU-CL-78-06.

Lucht R. P., Sweeney D. W. et Laurendeau N. M. 1980. Balanced cross-rate model for saturated molecular fluorescence in flames using a nanosecond pulse length laser. *Applied Optics,* **19**, 3295.

Lucht R. P., Sweeney D. W. et Laurendeau N. M. 1983. Laser-saturated fluorescence measurements of OH concentration in flames. *Combustion and Flame,* **50**, 189.

Lück K. C. et Tsatsaronis G. 1979. A study of flat methane-air flames at various equivalence ratios. *Acta Astronautica,* **6**, 467.

Luque J. et Crosley D. R. 1999. LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5), SRI International Report MP 99-009

Lutz A. E., Kee R. J., Grcar J. F. et Rupley F. M. 1997. OPPDIF : A Fortran Program for computing opposed-flow diffusion flames, Sandia National Laboratories Report No. SAND96-8243.

Mansour M. et Chen Y.-C. 2008. Stability characteristics and flame structure of low swirl burner. *Experimental Thermal and Fluid Science,* **32**, 1390.

Mathieu Y. 2010a. Un point sur les ressources en hydrocarbures - 2 - Le gaz naturel. *Panorama 2010 - "Quelles ressources en matières premières pour un système énergétique durable ?"*, Paris, Lyon (France), 28 janvier et 4 février 2010.

Mathieu Y. 2010b. Un point sur les ressources en hydrocarbures - 1 - Les liquides pétroliers. *Panorama 2010 - "Quelles ressources en matières premières pour un système énergétique durable ?"*, Paris, Lyon (France), 28 janvier et 4 février 2010.

Matynia A., Delfau J.-L., Pillier L. et Vovelle C. 2009. Comparative study of the influence of CO_2 and H_2O on the chemical structure of lean and rich methane-air flames at atmospheric pressure. *Combustion, Explosion, and Shock Waves,* **45**, 635.

Migliorini F., De Iuliis S., Cignoli F. et Zizak G. 2008. How "flat" is the rich premixed flame produced by your McKenna burner? *Combustion and Flame,* **153**, 384.

Mikhailenko S. N., Babikov Y. L. et Golovko V. F. 2005. Information-calculating system Spectroscopy of Atmospheric Gases. The structure and main functions. *Atmospheric and Oceanic Optics,* **18**, 685.

Mungekar H. et Atreya A. 2007. NO formation in counterflow partially premixed flames. *Combustion and Flame,* **148**, 148.

Mungekar H. P. et Atreya A. 2006. Effect of partial premixing on the sooting structure of methane flames. *Combustion and Flame,* **144**, 336.

Muruganandam T. M., Kim B., Olsen R., Patel M., Romig B. et Seitzman J. M. 2003. Chemiluminescence Based Sensors for Turbine Engines *39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, Huntsville, Alabama (Etats Unis), 20-23 juillet.

Naik S. V. et Laurendeau N. M. 2004a. LIF measurements and chemical kinetic analysis of nitric oxide formation in high-pressure counterflow partially premixed and nonpremixed flames. *Combustion Science and Technology,* **176**, 1809.

Naik S. V. et Laurendeau N. M. 2004b. LIF measurements and chemical kinetic analysis of methylidyne formation in high-pressure counter-flow partially premixed and non-premixed flames. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **79**, 891.

Nguyen Q. V., Dibble R. W., Carter C. D., Fiechtner G. J. et Barlow R. S. 1996. Raman-LIF measurements of temperature, major species, OH, and NO in a methane-air bunsen flame. *Combustion and Flame,* **105**, 499.

Nogueira M. F. M. et Fisher E. M. 2003. Effects of dimethyl methylphosphonate on premixed methane flames. *Combustion and Flame,* **132**, 352.

Nooren P. A., Versluis M., van der Meer T. H., Barlow R. S. et Frank J. H. 2000. Raman-Rayleigh-LIF measurements of temperature and species concentrations in the Delft piloted turbulent jet diffusion flame. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **71**, 95.

Nori V. N. et Seitzman J. M. 2009. CH* chemiluminescence modeling for combustion diagnostics. *Proceedings of the Combustion Institute,* **32**, 895.

Partridge H. et Schwenke D. W. 1997. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data. *The Journal of Chemical Physics,* **106**, 4618.

Paul P. H. 1994. A model for temperature-dependent collisional quenching of OH $A^2\Sigma^+$. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,* **51**, 511.

Paul P. H. 1995. Vibrational Energy Transfer and Quenching of OH $A^2\Sigma^+(\nu'=1)$ Measured at High Temperatures in a Shock Tube. *The Journal of Physical Chemistry,* **99**, 8472.

Pillier L. 2003. Formation de monoxyde d'azote dans des flammes prémélangées $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/O_2/N_2$: étude expérimentale par diagnostics laser et modélisation. Thèse de doctorat, Université de Lille I.

Qin W., Egolfopoulos F. N. et Tsotsis T. T. 2001. Fundamental and environmental aspects of landfill gas utilization for power generation. *Chemical Engineering Journal,* **82**, 157.

Rasi S., Veijanen A. et Rintala J. 2007. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy,* **32**, 1375.

Ravikrishna R. V., Thomsen D. D. et Laurendeau N. M. 2000. Laser-Induced Fluorescence Measurements and Modeling of Nitric Oxide in High-Pressure Counterflow Diffusion Flames. *Combustion Science and Technology,* **157**, 243.

Ravikrishna R. V. et Laurendeau N. M. 2000a. Laser-induced fluorescence measurements and modeling of nitric oxide in counterflow partially premixed flames. *Combustion and Flame,* **122**, 474.

Ravikrishna R. V. et Laurendeau N. M. 2000b. Laser-induced fluorescence measurements and modeling of nitric oxide in methane-air and ethane-air counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame,* **120**, 372.

Ravikrishna R. V., Naik S. V., Cooper C. S. et Laurendeau N. M. 2004. Quantitative Laser-Induced Fluorescence measurements and modeling of nitric oxide in high-pressure (6-15 atm) counterflow diffusion flames. *Combustion Science and Technology,* **176**, 1.

Rea E. C., Chang A. Y. et Hanson R. K. 1987. Shock-tube study of pressure broadening of the $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (0,0) band of OH by Ar and N_2. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,* **37**, 117.

Rea E. C., Chang A. Y. et Hanson R. K. 1989. Collisional broadening of the $A^2\Sigma^+$ <-$X^2\Pi$(0,0) band of OH by H_2O and CO_2 in atmospheric-pressure flames. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,* **41**, 29.

Reisel J. R., Carter C. D., Laurendeau N. M. et Drake M. C. 1993. Laser-Saturated Fluorescence Measurements of Nitric Oxide in Laminar, Flat, $C_2/H_6/O_2/N_2$ Flames at Atmospheric Pressure. *Combustion Science and Technology,* **91**, 271.

Ren J. Y., Qin W., Egolfopoulos F. N., Mak H. et Tsotsis T. T. 2001. Methane reforming and its potential effect on the efficiency and pollutant emissions of lean methane-air combustion. *Chemical Engineering Science,* **56**, 1541.

Renard C., Musick M., Van Tiggelen P. J. et Vandooren J. 2003. Effect of CO_2 or H_2O addition on hydrocarbon intermediates in rich $C_2H_4/O_2/Ar$ flames. *Proceedings of the European Combustion Meeting,* Orléans, France, 25-28 Octobre.

Renard C., Dias V., Van Tiggelen P. J. et Vandooren J. 2009. Flame structure studies of rich ethylene-oxygen-argon mixtures doped with CO_2, or with NH_3, or with H_2O. *Proceedings of the Combustion Institute,* **32**, 631.

Renard P.-H., Rolon J. C., Thévenin D. et Candel S. 1998. Wrinkling, pocket formation, and double premixed flame interaction processes. *Symposium (International) on Combustion,* **27**, 659.

Rensberger K. J., Jeffries J. B., Copeland R. A., Kohse-Höinghaus K., Wise M. L. et Crosley D. R. 1989. Laser-induced fluorescence determination of temperatures in low pressure flames. *Applied Optics,* **28**, 3556.

Rolon J. C. 1988. Etude théorique et expérimentale de la flamme de diffusion à contre-courant. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris.

Rouse P. E. et Engleman R. 1973. Oscillator strengths from line absorption in a high-temperature furnace- I. The (0,0) and (1,0) bands of the $A2\Sigma^+$ - $X^2\Pi_i$ transition in OH and OD*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,* **13**, 1503.

Roy S., Gord J. R. et Patnaik A. K. 2010. Recent advances in coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy: Fundamental developments and applications in reacting flows. *Progress in Energy and Combustion Science,* **36**, 280.

Ruan J., Kobayashi H., Niioka T. et Ju Y. 2001. Combined effects of nongray radiation and pressure on premixed CH4/O2/CO2 flames. *Combustion and Flame*, **124**, 225.

Schefer R. W., Kulatilaka W. D., Patterson B. D. et Settersten T. B. 2009. Visible emission of hydrogen flames. *Combustion and Flame*, **156**, 1234.

Schoemaecker Moreau C. 2002. Diagnostics laser dans une flamme de diffusion : imagerie quantitative de nanoparticules de suies et d'espèces majoritaires et minoritaires. Thèse de doctorat, Université de Lille.

Schwarzwald R., Monkhouse P. et Wolfrum J. 1987. Picosecond fluorescence lifetime measurement of the OH radical in an atmospheric pressure flame. *Chemical Physics Letters*, **142**, 15.

Schwenke D. W. 1996a. Variational Calculations of Rovibrational Energy Levels and Transition Intensities for Tetratomic Molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 2867.

Schwenke D. W. 1996b. Addition/correction. Variational Calculations of Rovibrational Energy Levels and Transition Intensities for Tetratomic Molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 18884.

Schwenke D. W. et Partridge H. 2000. Convergence testing of the analytic representation of an ab initio dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities. *The Journal of Chemical Physics*, **113**, 6592.

Shirinzadeh B., Bakalyar D. M. et Wang C. C. 1985. Measurement of collision-induced shift and broadening of the ultraviolet transitions of OH. *The Journal of Chemical Physics*, **82**, 2877.

Siow J. E. et Laurendeau N. M. 2004. Flame inhibition activity of phosphorus-containing compounds using laser-induced fluorescence measurements of hydroxyl. *Combustion and Flame*, **136**, 16.

Smith G. P. et Crosley D. R. 1983. Vibrational energy transfer in $A^2\Sigma^+$ OH in flames. *Appl. Opt.*, **22**, 1428.

Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C., et al. 1999. Mécanisme GRI-Mech 3.0 *http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/*.

Smith G. P., Park C., Schneiderman J. et Luque J. 2005. C_2 Swan band laser-induced fluorescence and chemiluminescence in low-pressure hydrocarbon flames. *Combustion and Flame*, **141**, 66.

Smith O. I. 1981. Probe-induced distortions in the sampling of one-dimensional flames. *Combustion and Flame*, **40**, 187.

SOeS 2010. Le bilan énergétique de la France en 2009. *Le point sur*, **59**, 1.

Som S., Ramírez A. I., Hagerdorn J., Saveliev A. et Aggarwal S. K. 2008. A numerical and experimental study of counterflow syngas flames at different pressures. *Fuel,* **87**.

Steffens K. L. 1995. The Collisional and Radiative Processes of the Hydroxyl Radical. Thèse de doctorat, Stanford University.

Stephenson D. A. 1979. Non-intrusive profiles of atmospheric premixed hydrocarbon-air flames. *Symposium (International) on Combustion,* **17**, 993.

Stepowski D. et Cottereau M. J. 1979. Direct measurement of OH local concentration in a flame from the fluorescence induced by a single laser pulse. *Applied Optics,* **18**, 354.

Stepowski D., Puechberty D. et Cottereau M. J. 1981. Use of laser-induced fluorescence of OH to study the perturbation of a flame by a probe. *Symposium (International) on Combustion,* **18**, 1567.

Stepowski D. et Cottereau M. J. 1981. Time resolved study of rotational energy transfer in $A^2\Sigma^+$ (ν=0) state of OH in a flame by laser induced fluorescence. *The Journal of Chemical Physics,* **74**, 6674.

Sun C. J., Sung C. J., Zhu D. L. et Law C. K. 1996. Response of counterflow premixed and diffusion flames to strain rate variations at reduced and elevated pressures. *Symposium (International) on Combustion,* **26**, 1111.

Sung C. J., Liu J. B. et Law C. K. 1996. On the scalar structure of nonequidiffusive premixed flames in counterflow. *Combustion and Flame,* **106**, 168.

Taatjes C. A., Hansen N., McIlroy A., Miller J. A., Senosiain J. P., Klippenstein S. J., Qi F., Sheng L., Zhang Y., Cool T. A., et al. 2005. Enols Are Common Intermediates in Hydrocarbon Oxidation. *Science,* **308**, 1887.

Takahashi K., Pramoonjaggo P. et Takita K. 2009. Behavior of Extinction Limits of Lean Premixed Counterflow Flames at Elevated Temperatures. *Combustion Science and Technology,* **181**, 1065.

Takita K., Yamazaki H., Uchida T. et Masuya G. 2006. Extinction Karlovitz numbers of premixed counterflow flames under various pressures. *Combustion Science and Technology,* **178**, 1649.

Takubo Y., Okamoto T., Komine N. et Yamamoto M. 1987. Absolute Density Measurement of OH Radicals in an Atmospheric Pressure Flame Using Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence. *Japanese Journal of Applied Physics,* **26**, 416.

Tamura M., Luque J., Harrington J. E., Berg P. A., Smith G. P., Jeffries J. B. et Crosley D. R. 1998. Laser-induced fluorescence of seeded nitric oxide as a flame thermometer. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **66**, 503.

Tereshchenko A. G., Skovorodko P. A., Korobeinichev O. P., Knyazkov D. A. et Shmakov A. G. 2005. Gas Dynamic and Thermal Perturbation of Flame by Sampling Probe. *Fifth International Seminar on Flame Structure, Novosibirsk (Russie)*.

Thévenin D., Renard P. H., Rolon J. C. et Candel S. 1998. Extinction processes during a non-premixed flame-vortex interaction. *Symposium (International) on Combustion,* **27**, 719.

Thomsen D. D., Kuligowski F. F. et Laurendeau N. M. 1999. Modeling of NO formation in premixed, high-pressure methane flames. *Combustion and Flame,* **119**, 307.

Thomsen D. D. et Laurendeau N. M. 1999. LIF measurements of NO concentration in lean, counterflow premixed flames. *Proceedings of the Joint Technical Meeting of the Central States Western Stales and Eastern States Sections of the Combustion Institute,* Washington D.C.,

Thomsen D. D. 1999. Measurements and modeling of nitric oxide formation in counterflow, premixed, $CH_4/O_2/N_2$ flames. Thèse de doctorat, Purdue University.

Thomsen D. D. et Laurendeau N. M. 2001. LIF measurements and modeling of nitric oxide concentration in atmospheric counterflow premixed flames. *Combustion and Flame,* **124**, 350.

Tian Z., Zhang L., Li Y., Yuan T. et Qi F. 2009. An experimental and kinetic modeling study of a premixed nitromethane flame at low pressure. *Proceedings of the Combustion Institute,* **32**, 311.

Tsujishita M. et Hirano A. 1996. Two-dimensional quenching lifetime measurement of OH:$A^2\Sigma^+(v' = 1)$ and NO:$A^2\Sigma(v' = 0)$ in atmospheric-pressure flames. *Applied Physics B: Lasers and Optics,* **62**, 255.

Versluis M., Georgiev N., Martinsson L., Aldén M. et Kröll S. 1997. 2-D absolute OH concentration profiles in atmospheric flames using planar LIF in a bi-directional laser beam configuration. *Applied physics B: Laser and Optics,* **64**, 411.

Wang C. C., Killinger D. K. et Huang C.-M. 1980. Rotational dependence in the linewidth of the ultraviolet transitions of OH. *Physical Review A,* **22**, 188.

Wang L., Jalvy P. et Barat R. B. 1994. The Effects of CH_3CI Addition on an Atmospheric Pressure Fuel-Lean CH_4/Air Premixed Laminar Flat Flame. *Combustion Science and Technology,* **97**, 13.

Williams L. R. et Crosley D. R. 1996. Collisional vibrational energy transfer of OH ($A^2\Sigma^+$, v'=1). *The Journal of Chemical Physics,* **104**, 6507.

Xue X. S., Aggarwal S. K., Osborne R. J., Brown T. M. et Pitz R. W. 2002. Assessment of Reaction Mechanisms for Counterflow Methane–Air Partially Premixed Flames. *AIAA journal,* **40**, 1236.

Yan B., Wu Y., Liu C., Yu J. F., Li B., Li Z. S., Chen G., Bai X. S., Aldén M. et Konnov A. A. 2011. Experimental and modeling study of laminar burning velocity of biomass derived gases/air mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy,* **In Press, Corrected Proof**.

Yi A. C. et Knuth E. L. 1986. Probe-induced concentration distortions in molecular-beam mass-spectrometer sampling. *Combustion and Flame*, **63**, 369.

Zhao F.-Q. et Hiroyasu H. 1993. The applications of laser Rayleigh scattering to combustion diagnostics. *Progress in Energy and Combustion Science*, **19**, 447.

ANNEXES

ANNEXE I

Principe de la Fluorescence Induite par Laser

Cette annexe présente le principe de la mesure par Fluorescence Induite par Laser. Dans un premier temps, le cas simplifié du schéma à deux niveaux est présenté puis sont brièvement exposés les problématiques inhérentes au schéma réaliste multi-niveaux. Enfin, la dernière partie de cette annexe présente la détermination de la densité de population de l'espèce mesurée à partir du flux de photons de fluorescence collecté.

1. Le schéma à deux niveaux

1.1. Principe

Dans le schéma à deux niveaux (Figure A.1.), on considère que la molécule ne peut occuper que les niveaux d'énergie E_1 (fondamental) et E_2 (excité).

Suite à l'absorption d'un photon de fréquence ν_{21}, telle que $h\nu_{21} = E_2 - E_1$, le niveau d'énergie excité se peuple. Ce niveau va se dépeupler à son tour, par le biais de désexcitations radiatives et non-radiatives. Le processus de désexcitation appelé « émission spontanée » (fluorescence) est en compétition avec les phénomènes d' « émission stimulée » et de collisions (quenching).

La détection et l'analyse du signal de fluorescence permettent d'exprimer la densité de population du niveau d'énergie excité, qui est proportionnelle à la concentration de l'espèce considérée.

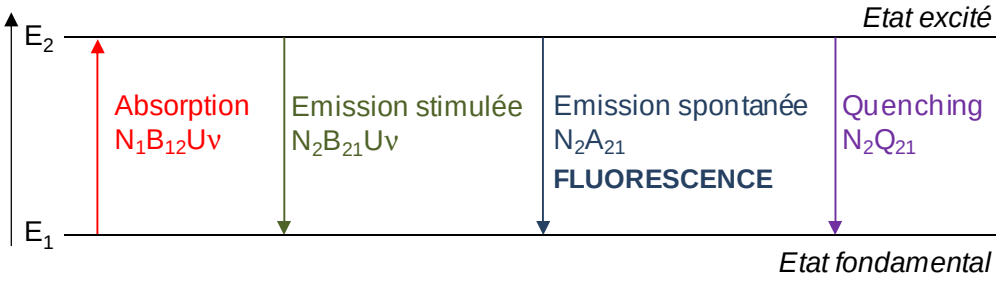


Figure A.1. Schéma à deux niveaux

La loi de conservation permet d'écrire :

$$N_0 = N_1(t) + N_2(t) \tag{A.1}$$

avec N_0 : la population totale de l'espèce ;

$N_1(t)$: Population du niveau fondamental E_1 ;

$N_2(t)$: Population du niveau excité E_2.

La variation de population du niveau excité E_2, s'exprime selon la loi différentielle :

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} U_\nu - N_2 B_{21} U_\nu - N_2 A_{21} - N_2 Q_{21} \tag{A.2}$$

avec N_1 : Population du niveau fondamental E_1 ;

N_2 : Population du niveau excité E_2 ;

B_{12} : Coefficient d'Einstein d'absorption ;

U_ν : Densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence ν ;

B_{21} : Coefficient d'Einstein d'émission stimulée ;

A_{21} : Coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence) ;

Q_{21} : Taux de relaxation collisionnelle (quenching).

Le premier terme de l'équation (A.2) décrit l'absorption des photons incidents de fréquence ν, définie par la relation E_2-E_1 = $h\nu$. La probabilité d'absorption, dépendante du rayonnement incident, est notée $B_{12}U_\nu$.

Le second terme représente l'émission stimulée. L'émission se produit simultanément dans la même direction et avec la même phase que le rayonnement incident. La probabilité d'émission stimulée dépend également du rayonnement incident et est notée $B_{21}U_\nu$.

Le troisième terme décrit l'émission spontanée (fluorescence). La probabilité de l'émission d'un photon de fréquence ν par l'espèce est exprimée par le coefficient d'Einstein d'émission spontanée A_{21}.

Le dernier terme rend compte de la relaxation collisionnelle (ou quenching) vers le niveau fondamental, qui s'effectue avec un taux noté Q_{21}. Ce phénomène, non radiatif, est souvent difficile à mesurer et constitue une des limites à l'exploitation des résultats de mesures de FIL, notamment à haute pression.

1.2. Excitation

En supposant que l'origine des temps (t_0) correspond au début de l'impulsion laser, et qu'à l'instant t_0 seul le niveau fondamental est peuplé $\left(N_{1(t=0)} = N_0\right)$, la résolution de l'équation (A.2) conduit à la solution suivante :

$$N_2(t) = \frac{N_{1(t=0)} B_{12} U_\nu}{(B_{12} + B_{21})U_\nu + A_{21} + Q_{21}} \times \left[1 - \exp\left(-\left((B_{12} + B_{21})U_\nu + A_{21} + Q_{21}\right)t\right)\right] \quad (A.3)$$

Le premier terme correspond la densité de population maximale du niveau E_2 pouvant être atteinte. Le second terme décrit la cinétique de pompage.

On définit le temps de pompage par la relation :

$$\tau_p = \frac{1}{(B_{12} + B_{21})U_\nu + A_{21} + Q_{21}} \quad (A.4)$$

L'expression (A.3) devient alors :

$$N_2(t) = N_{1(t=0)} B_{12} U_\nu . \tau_p \times \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)\right) \quad (A.5)$$

D'après l'équation (A.5), si l'on trace l'évolution de N_2 en fonction du temps (Figure A.2), on peut distinguer deux régimes d'excitation selon la durée de l'impulsion laser d'excitation par rapport au temps de pompage :

- le régime linéaire en temps ;
- le régime stationnaire.

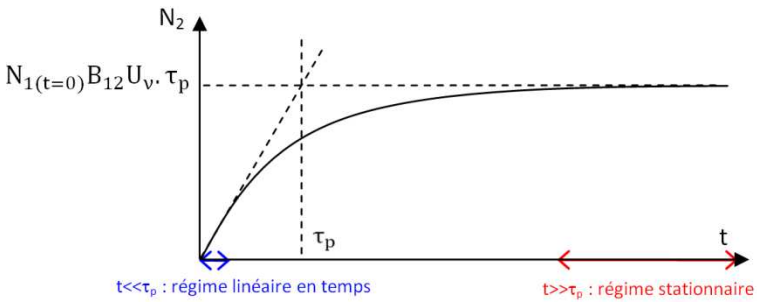


Figure A.2. Evolution de la population N_2 en fonction de la durée de l'impulsion laser

1.2.1. Régime linéaire en temps

Ce régime, proposé par Stepowski et Cottereau (1979), est observé lorsque la durée d'impulsion laser (t) est très courte devant le temps de pompage (τ_p). Cette condition est généralement obtenue à basse pression et avec une faible énergie laser.

La population du niveau excité est définie par la relation (A.5). Si l'on approxime l'exponentielle par son développement limité d'ordre 1, on obtient :

$$N_2(t) = N_{1(t=0)} B_{12} U_\nu . \tau_p \times \left(1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_p}\right)\right) \tag{A.6}$$

Soit :

$$N_2(t) = N_{1(t=0)} B_{12} U_\nu . t \tag{A.7}$$

La population $N_2(t)$ devient alors linéaire en temps. La population $N_2(t)$ est donc directement proportionnelle à la concentration et indépendante du quenching, ce qui rend l'utilisation de ce régime très intéressante. Néanmoins, comme mentionné plus haut, les conditions d'obtention d'un tel régime ne sont rencontrées que si l'on travaille avec de très faibles niveaux d'énergie laser et à très basse pression afin de limiter le taux de relaxations collisionnelles. Pour ces raisons, on lui préfère généralement le régime stationnaire.

1.2.2. Régime stationnaire en temps

Le régime stationnaire est obtenu lorsque le temps de pompage est très faible devant le temps de l'impulsion laser. D'après l'équation (A.5), si $t >> \tau_p$, la population de N_2 est indépendante du temps et est définie par :

$$N_2 = N_2^{stat} = N_{1(t=0)} B_{12} U_\nu . \tau_p = \frac{N_{1(t=0)} B_{12} U_\nu}{(B_{12} + B_{21}) U_\nu + A_{21} + Q_{21}} \tag{A.8}$$

D'où

$$N_2 = N_{1(t=0)} \cdot \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{U_\nu^S}{U_\nu}} \tag{A.9}$$

Où U_ν^S est défini comme la densité d'énergie de saturation telle que $U_\nu^S = \frac{A_{21}+Q_{21}}{B_{12}+B_{21}}$

En régime stationnaire, l'évolution de N_2 en fonction de la densité d'énergie de l'impulsion laser U_ν se distingue également en deux régimes (Figure A.3) :

- régime linéaire en énergie ;
- régime de saturation.

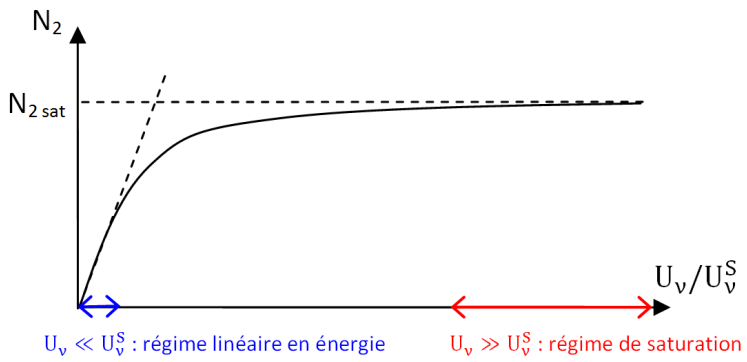


Figure A.3. Evolution de la population N_2 en fonction du rapport U_ν/U_ν^S

1.2.3. Régime linéaire en énergie

Le régime linéaire en énergie se caractérise par une augmentation linéaire de la population excitée N_2 en fonction de l'énergie laser. Il est obtenu lorsque $U_\nu \ll U_\nu^S$, et l'expression (A.9) devient alors :

$$N_2 = N_2^{Lin} = N_{1(t=0)} \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \frac{U_\nu}{U_\nu^S} = N_{1(t=0)} \frac{B_{12} U_\nu}{A_{21} + Q_{21}} \tag{A.10}$$

Notons que, dans ce cas, la population N_2 est dépendante du taux de quenching (Q_{21}).

1.2.4. Régime saturé en énergie

Le régime saturé en énergie est obtenu lorsque $U_\nu \gg U_\nu^S$. L'expression (A.9) devient :

$$N_2 = N_2^{sat} = N_{1(t=0)} \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \tag{A.11}$$

La population N_2 devient indépendante de l'énergie de saturation U_ν^S, et donc de Q_{21}, et de la densité spectrale d'énergie laser U_ν.

Les différents régimes présentés jusque là reposent sur un modèle simple à 2 niveaux. Ce dernier est adapté à l'analyse des espèces atomiques et quelques espèces diatomiques simples, à basse pression. Cependant, dans la majeure partie des cas rencontrés, le système est bien plus complexe et il est nécessaire de considérer un modèle plus détaillé.

2. Schémas à plusieurs niveaux

2.1. Redistributions de population

Le schéma à deux niveaux constitue un modèle simplifié. En réalité, plusieurs phénomènes viennent compliquer les analyses par FIL. Ceux-ci peuvent être divisés en trois catégories distinctes : les Transferts d'Energie Vibrationnels (VET), les Transferts d'Energie Rotationnels (RET) et les phénomènes de photo-ionisation.

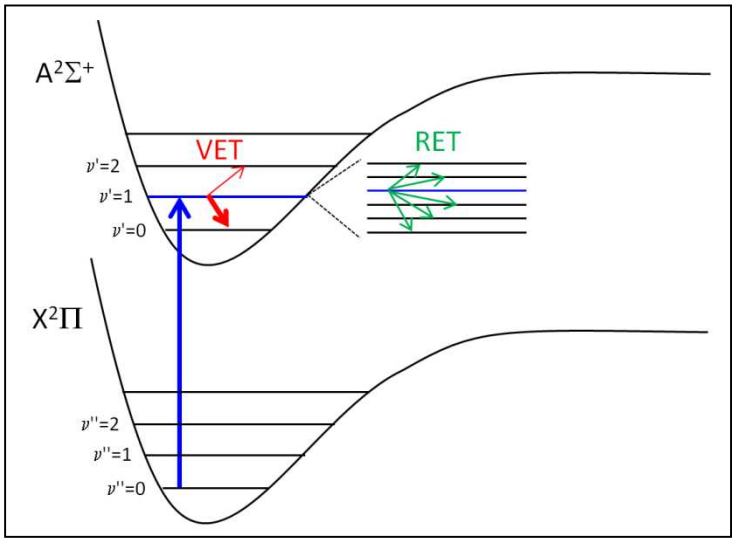


Figure A.4. Schéma de principe des Transferts d'Energie Vibrationnels (VET) et Rotationnels (RET)

Les transferts d'énergie rotationnels correspondent à des échanges entre niveaux rotationnels voisins d'un même niveau vibrationnel et les transferts d'énergie vibrationnels correspondent à des échanges entre niveaux vibrationnels voisins d'un même niveau électronique (cf. Figure A.4.). La photo-ionisation (ionisation de l'espèce suite à l'absorption d'un photon) peut avoir lieu lors de l'analyse de molécules, elle entraîne la dépopulation de l'état excité sans émission de fluorescence. Néanmoins, en régime linéaire et à haute pression, la photo-ionisation reste négligeable devant le quenching [Reisel et al. (1993)].

En intégrant ces trois considérations dans le modèle à deux niveaux, on obtient le schéma d'excitation présenté sur la Figure A.5.

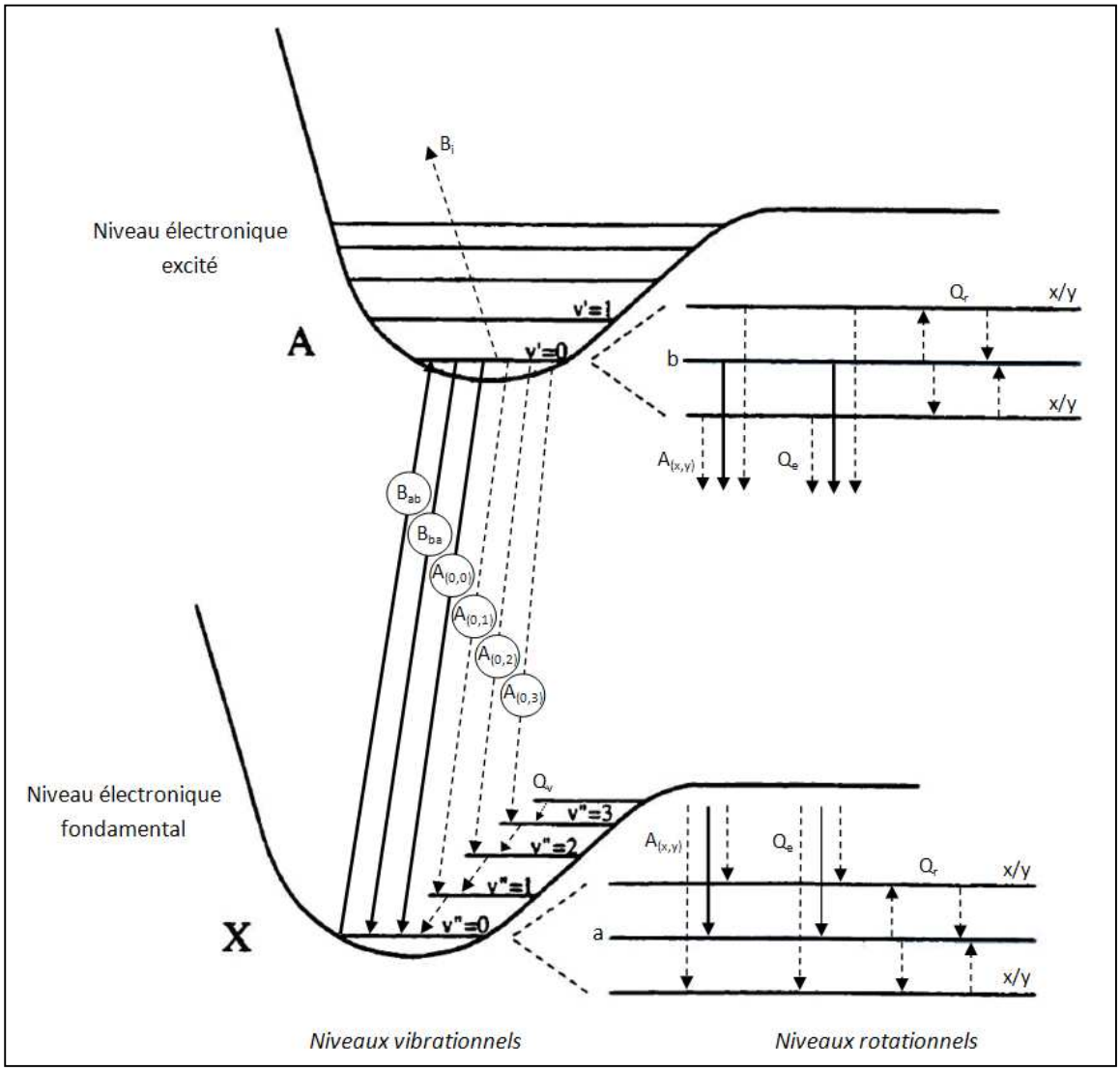


Figure A.5. Dynamique de l'excitation et des transferts lors d'une étude par FIL, tiré de Thomsen (1999)

Sur la Figure A.5., les niveaux rotationnels directement couplés par l'impulsion laser sont notés a et b, les autres niveaux rotationnels à l'état fondamental et à l'état excité sont notés x ou y. Les niveaux quantiques vibrationnels sont représentés par ν" à l'état fondamental et ν' à l'état excité. Les coefficients d'Einstein d'absorption (B_{ab}), d'émission stimulée (B_{ba}), d'émission spontanée ($A_{(\nu',\nu")}$), de photo-ionisation (B_i) et de transferts vibrationnels (Q_v) sont représentés dans les niveaux vibrationnels. Les coefficients de quenching électronique (Q_e), les coefficients de transferts rotationnels (Q_r) et l'émission spontanée A(x,y) sont présentés dans les niveaux rotationnels.

Pour tenir compte de ces phénomènes, il faut alors prendre en compte l'évolution temporelle de la population de chacun des niveaux impliqués dans les processus de transfert. En régime linéaire en énergie, la fluorescence est généralement collectée sur un ensemble de radiations émises à partir du niveau directement pompé et des niveaux voisins. On parle alors de détection en « bande large » et l'influence des RET et des VET est alors prise en compte. De la même manière, la mesure expérimentale du quenching effectuée en collectant l'ensemble des radiations émises par l'espèce excitée permet de déterminer un paramètre de quenching équivalent au quenching effectif Q_{eff}. Ainsi, l'ensemble des redistributions de population sont prises en compte lors de la détection de la fluorescence.

Dans ces conditions, le flux de photons de fluorescence (défini dans la partie 3. de cette annexe) issu de l'ensemble des niveaux supérieurs doit être exprimé en considérant un terme de rendement quantique de fluorescence de la forme :

$$\phi = \frac{\sum\left(A_{J'J''}\right)_{obs}}{A_{eff} + Q_{eff}} \qquad (A.12)$$

avec : $(A_{J'J''})_{obs}$: Coefficient d'Einstein d'émission spontanée pour les transitions des niveaux J' vers les niveaux J'' correspondant à la fluorescence mesurée [s^{-1}] ;

A_{eff} : Coefficient d'Einstein d'émission spontanée effectif [s^{-1}] ;

Q_{eff} : Taux de quenching effectif [s^{-1}].

En régime saturé en énergie, le signal de fluorescence est généralement interprété au moyen du modèle « Balanced Cross Rate Model » [Lucht et al. (1980)], s'appuyant sur un schéma à quatre niveaux afin de tenir compte des redistributions rotationnelles.

2.2. « Balanced Cross rate model »

Le signal de fluorescence obtenu en régime saturé en énergie est indépendant de l'énergie du faisceau laser et du quenching. Par conséquent, le recours au régime saturé de fluorescence se présente comme une solution intéressante lorsque le quenching est important et/ou difficile à mesurer.

Le modèle proposé par Lucht et al. (1980) (Balanced Cross-rate Model), généralement utilisé pour exploiter les mesures de fluorescence en régime saturé sur OH, repose sur un schéma simplifié à 4 niveaux (en noir sur la Figure A.6.). Le modèle repose sur l'hypothèse que les transferts de population des niveaux E_1 et E_2, directement couplés par le laser, vers les niveaux voisins E_3 et E_4 (dépeuplement) sont compensés par les transferts de population des niveaux E_3 et E_4 vers les niveaux E_1 et E_2 (repeuplement) :

$$N_3(Q_{32} + T_{31}) + N_4 Q_{41} \cong N_1 Q_{14} + N_2(T_{24} + Q_{23}) \qquad \text{(A.13)}$$

Selon cette hypothèse, l'évolution de la population N_2 peut s'écrire :

$$N_2 = N_0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{1}{\left(1 + \frac{U_\upsilon^S}{U_\upsilon}\right)} \qquad \text{(A.14)}$$

où U_υ^S représente l'énergie de saturation et est définie, dans le cadre d'un schéma à quatre niveaux par la relation :

$$U_\upsilon^S = \frac{Q_{eff}}{B_{12} + B_{21}} \qquad \text{(A.15)}$$

Q_{eff} correspond au taux de transfert effectif et vaut :

$$Q_{eff} = T_{21} + T_{24} + Q_{23} - \left(\frac{N_3}{N_2}\right).Q_{32} \qquad \text{(A.16)}$$

Dans certains cas, à haute pression (P > 0,1 MPa), les redistributions collisionnelles peuvent aboutir à un phénomène de dépeuplement des niveaux E_1 et E_2, couplés par le laser [Carter et al. (1987)]. La Figure A.6. présente les transferts d'énergie ayant lieu entre les différents niveaux d'énergie dans le cadre d'un schéma à 5 niveaux. Carter et al. (1987) montrent dans leurs travaux qu'en régime de fluorescence saturé, les phénomènes de

dépeuplement augmentent lorsque la pression augmente. Les phénomènes de dépopulation sont liés au fait que les transferts de population vers les niveaux rotationnels voisins (Q_{23}, T_{25} et Q_{14} sur la Figure A.6.) sont plus importants que les transferts vers les niveaux couplés par le laser (Q_{32}, T_{51} et Q_{41}, sur la Figure A.6.). Au-delà de 1 MPa environ, la fraction de population d'origine subsistant dans les niveaux couplés par le laser atteint une valeur asymptotique. Cette valeur est atteinte lorsque les niveaux rotationnels et vibrationnels sont suffisamment peuplés pour que les transferts vers et en dehors des niveaux couplés par le laser soient équivalents. Ces phénomènes de dépeuplement sont très complexes à estimer et, par conséquent, la détermination de l'espèce ciblée ne peut se faire sans une connaissance précise des transferts de populations collisionnels mis en jeu. Dans ces conditions, le recours au régime saturé perd de son intérêt.

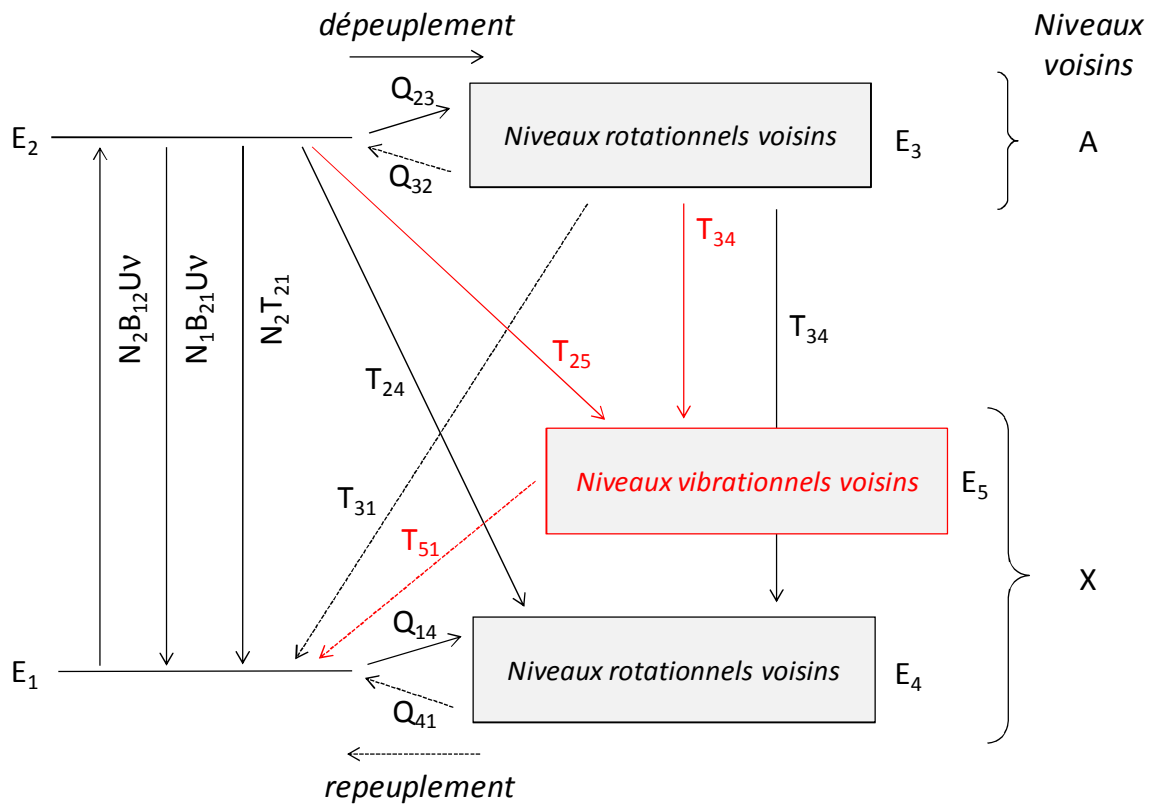


Figure A.6. Echanges de population entre les différents niveaux d'énergie d'une molécule dans un schéma à 5 niveaux

Un autre problème se pose lors des mesures par Fluorescence Induite par Laser en régime saturé. En effet, comme le profil spatial d'énergie du faisceau laser n'est pas uniforme, la saturation n'est pas atteinte sur les bords du faisceau bien qu'elle le soit au centre (Figure

A.7.). De ce fait, une partie de la fluorescence collectée est potentiellement sensible au quenching. Le régime est qualifié de « partiellement saturé » et il convient alors de déterminer le degré de saturation.

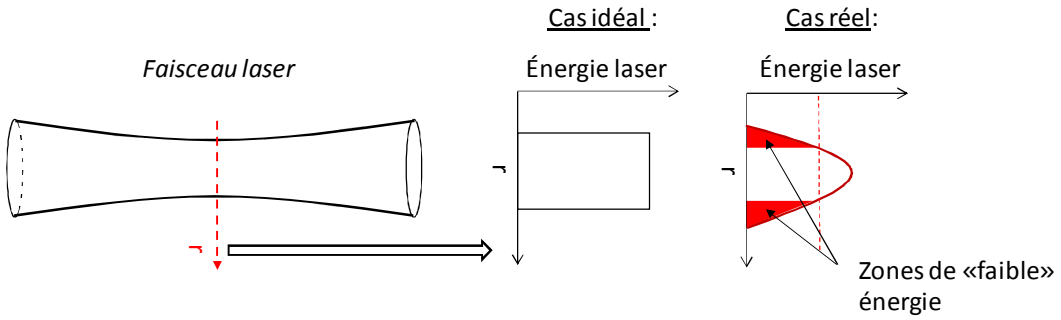


Figure A.7. Schéma du faisceau d'énergie laser dans un cas idéal et dans un cas réel

3. Détection, mesure du flux de photons de fluorescence

Le flux de photons de fluorescence collecté est donné par la relation :

$$\varphi(t) = G.\iiint_V N_2(t)\frac{\sum(A_{J'J''})_{obs}\,\Omega}{4\pi}dV \qquad (A.17)$$

Avec : $\varphi(t)$: Flux de photons de fluorescence [photons.s^{-1}] ;

G : Gain du dispositif optique de collection [sans dimension] ;

$N_2(t)$: Densité de population du niveau excité [molécule.m^{-3}] ;

$(A_{J'J''})_{obs}$: Coefficient d'Einstein d'émission spontanée pour les transitions des niveaux J' vers les niveaux J'' correspondant à la fluorescence mesurée [s^{-1}] ;

Ω : Angle solide de collection [sr] ;

V : Volume de mesure [m^3].

En considérant que le flux de photons de fluorescence issu du volume de mesure est isotrope et en supposant que la densité d'énergie U_ν de l'impulsion laser est uniforme à l'intérieur du volume de mesure, on peut écrire :

$$\varphi(t) = G.N_2(t)\frac{\sum(A_{J'J''})_{obs}\,\Omega}{4\pi}V \tag{A.18}$$

Dans la configuration d'une excitation avec un régime stationnaire en temps et linéaire en énergie, on a :

$$N_2(t) = N_2^{Lin} = N_{1(t=0)}\frac{B_{12}U_\nu}{A_{eff}+Q_{eff}} \tag{A.19}$$

En remplaçant $N_2(t)$ dans l'équation (A.18), on peut alors écrire :

$$\varphi(t) = \frac{G.\Omega.V}{4\pi}N_{1(t_0)}B_{12}U_\nu\frac{\sum(A_{J'J''})_{obs}}{A_{eff}+Q_{eff}} \tag{A.20}$$

Le signal de fluorescence est directement proportionnel à la densité de population $N_{1(t=0)}$ de l'espèce au moment de la mesure. De ce fait, en connaissant les paramètres du dispositif expérimental (facteur G.Ω.V), la densité spectrale d'énergie du laser (U_ν) ainsi que le rendement quantique de fluorescence $\left(\frac{\sum(A_{J'J''})_{obs}}{A_{eff}+Q_{eff}}\right)$, on peut en déduire $N_{1(t=0)}$.

Un autre paramètre important qu'il convient de prendre en compte est la contribution de l'élargissement spectral de la raie d'absorption de OH considérée vis-à-vis de la largeur spectrale du laser d'excitation. Cela influe sur l'efficacité du nombre de molécules se trouvant dans le niveau initial et qui seront pompés vers le niveau excité. Il convient alors de tenir compte des profils spectraux de raie du laser et de la raie d'absorption $Y_\nu(\nu)$. Le terme lié à l'absorption dans l'expression de φ(t) (équation (A.20)) devient alors :

$$B_{12}U_\nu \rightarrow B_{12}\int U_\nu.Y_V(\nu).d\nu$$

où il apparaît un terme intégral appelé terme de recouvrement spectral. Celui-ci, dont le calcul peut-être complexe, est présenté dans la partie 2.1. du chapitre IV.

La population totale de l'espèce (N_{tot}) est ensuite déduite de $N_{1(t=0)}$ à partir de la loi d'équilibre de Boltzmann :

$$N_{tot} = \frac{N_{1(t=0)}.Z_{tot}}{g_{J''}}.\exp\left[\frac{E_{J''}}{k_B T}\right] = N_{1(t=0)}.F_b(J'',v'',T) \qquad \text{A.21)}$$

Avec : N_{tot} : Densité de population totale de l'espèce [molécule.m^{-3}] ;

$N_{1(t=0)}$: Densité de population du niveau inférieur pompé par le laser [molécule.m^{-3}] ;

Z_{tot} : Fonction de partition totale [sans dimension] ;

$g_{J''}$: Dégénérescence du niveau rotationnel (= 2J''+1) [sans dimension] ;

$E_{J''}$: Energie du niveau inférieur pompé par le laser [J] ;

k_B : Constante de Boltzmann [J.K^{-1}] ;

T : Température du milieu [K] ;

$F_b(J'',v'',T)$: Fraction de Boltzmann du niveau inférieur pompé par le laser [sans dimension].

Ainsi, pour déterminer N_{tot} de façon précise, il convient de choisir un niveau rotationnel peu dépendant de la température dans le domaine d'étude, ou bien de connaître de façon précise le profil de température afin de corriger le signal de fluorescence de la variation de la population de $N_{1(t=0)}$.

En définitive, la densité de population totale de l'espèce mesurée s'exprime par la relation :

$$N_{tot} = \frac{\varphi(t)}{[\int U_\nu.Y_V(\nu).d\nu].F_b(J'',v'',T).\frac{\sum(A_{J'J''})_{obs}}{A_{eff}+Q_{eff}}.B_{12}.\left(\frac{G.\Omega.V}{4\pi}\right)} \qquad \text{(A.22)}$$

ANNEXE II

Application de la loi de Beer-Lambert pour les mesures par absorption laser

1. Loi de Beer Lambert

Le principe de la mesure par absorption consiste à mesurer l'intensité du faisceau laser avant et après le passage dans le milieu absorbant. L'atténuation lumineuse par absorption permet de déterminer la concentration de l'espèce absorbante au moyen de la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp(-k(\nu).\ell) \qquad (A.23)$$

Avec : ν : Fréquence [s^{-1}] ;

$I(\nu)$: Intensité du laser après absorption en fonction de la fréquence [$W.m^2.s^{-1}$] ;

$I_0(\nu)$: Intensité du laser sans absorption en fonction de la fréquence [$W.m^2.s^{-1}$] ;

$k(\nu)$: Coefficient d'absorption [m^{-1}] ;

ℓ : Longueur d'absorption [m].

Le coefficient d'absorption est défini par :

$$k(\nu) = N_{J''\nu''}.\sigma(\nu) \qquad (A.24)$$

Avec : $N_{J''\nu''}$: Densité de population dans le niveau rovibronique ciblé de la molécule [m^{-3}] ;

$\sigma(\nu)$: Section efficace d'absorption de l'espèce mesurée [m^2].

Ainsi, on obtient :

$$\ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right) = -N_{J''\nu''}.\sigma(\nu).\ell \qquad (A.25)$$

En intégrant l'équation (A.25), on obtient :

$$\int \ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right).d\nu = -N_{J''\nu''}.\ell \int \sigma(\nu).d\nu \qquad (A.26)$$

Or,

$$\sigma(\nu) = B_{12}.\frac{h\nu}{c}.S(\nu,\nu_0) \tag{A.27}$$

Avec $\sigma(\nu)$: Section efficace d'absorption de l'espèce mesurée [m^2] ;

B_{12} : Coefficient d'Einstein [$m^3.J^{-1}.s^{-2}$] ;

h : Constante de Planck [J.s] ;

ν : Fréquence [s^{-1}] ;

c : Vitesse de la lumière [$m.s^{-1}$] ;

$S(\nu,\nu_0)$: Profil de raie centré à la longueur d'onde centrale ν_0 de la raie d'absorption de l'espèce ciblée [s].

En considérant que l'aire de la raie d'absorption vaut 1, on obtient :

$$\int \sigma(\nu).d\nu = B_{12}.\frac{h\nu}{c} \tag{A.28}$$

Ainsi, d'après les relations (A.26) et (A.28), on obtient :

$$\int \ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right).d\nu = -N_{J''v''}.\ell.B_{12}.\frac{h\nu}{c} \tag{A.29}$$

D'où :

$$\boxed{N_{J''v''} = \frac{-\int \ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right).d\nu}{\ell.B_{12}.\frac{h\nu}{c}}} \tag{A.30}$$

Dans notre cas, les paramètres $\int \ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right).d\nu$ et ℓ sont déterminés expérimentalement lors des mesures de concentration de OH par absorption laser (cf. chapitre IV, partie 3.4., p. 192) et de répartition de OH dans les flammes par PLIF (cf. chapitre IV, partie 3.3., p. 185), respectivement.

2. Détermination de la longueur d'absorption au travers des flammes

Afin de déterminer la longueur d'absorption du faisceau laser au travers des flammes, la répartition de OH entre les brûleurs a été mesurée par PLIF (cf. chapitre IV, partie 3.3., p. 185).

La Figure A.8. présente un exemple de la répartition de OH typiquement observé le long des flammes à contre-courants étudiées dans le cadre de cette thèse.

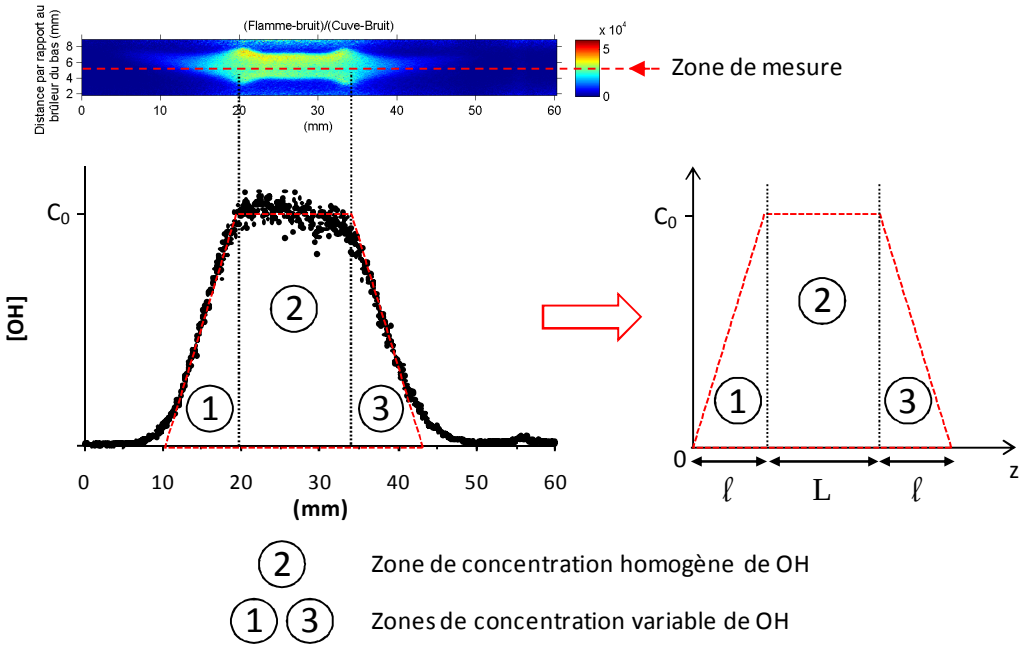


Figure A.8. Exemple de la répartition de OH typiquement observée le long des flammes CH_4/air et CH_4/CO_2/air à contre-courants

Comme le montre la figure, le profil de OH peut être assimilé à un trapèze isocèle. Si l'on considère que le signal de fluorescence est directement proportionnel à la concentration de l'espèce ciblée et que l'on fait l'hypothèse que cette constante de proportionnalité est la même sur un plan normal à l'axe des brûleurs, et à fortiori sur le plan médian, cela nous permet de distinguer 3 zones où l'on peut assimiler l'expression de la concentration par une fonction affine :

- (1) $C(z) = \frac{C_0}{\ell}.z$
- (2) $C(z) = C_0$
- (3) $C(z) = C_0 - \frac{C_0}{\ell}.(z - (L + \ell))$

D'après la loi de Beer-Lambert, on a, localement :

$$dI(z) = -\sigma_{abs} C(z) I(z) dz \tag{A.31}$$

Dans la zone (1), l'équation (A.31) devient :

$$dI(z) = -\sigma_{abs} . \frac{C_0}{\ell} . z . I(z) . dz \tag{A.32}$$

D'où, en supposant un rayonnement incident d'intensité I_0 :

$$I(z) = I_0 . e^{\frac{-\sigma_{abs} . C_0}{2\ell} . z^2} \tag{A.33}$$

Lorsque le faisceau laser a traversé la zone (1) (i.e. pour z=ℓ), son intensité vaut :

$$I(\ell) = I_{(1)} = I_0 . e^{\frac{-\sigma_{abs} . C_0}{2} . \ell} \tag{A.34}$$

Dans la zone (2), l'équation (A.31) devient :

$$dI(z) = -\sigma_{abs} . C_0 . I(z) . dz \tag{A.35}$$

En intégrant de ℓ à z, on obtient :

$$I(z) = I_{(1)} . e^{-\sigma_{abs} . C_0 . (z - \ell)} \tag{A.36}$$

Lorsque le faisceau laser a traversé la zone (2) (i.e. pour z=ℓ+L), son intensité vaut :

$$I(\ell + L) = I_{(2)} = I_{(1)} . e^{-\sigma_{abs} . C_0 . L} = I_0 . e^{-\sigma_{abs} . C_0 . (L + \ell/2)} \tag{A.37}$$

Dans la zone (3), l'équation (A.31) devient :

$$C(z) = C_0 - \frac{C_0}{\ell} \left(z - (L + \ell) \right) \tag{A.38}$$

Afin de simplifier le calcul, on change de repère et on pose $x = z - (L + \ell)$.

L'expression de c(z) prend alors la forme :

$$\mathrm{C}(x) = \mathrm{C}_0 - \frac{\mathrm{C}_0}{\ell}.x \tag{A.39}$$

$$\mathrm{dI}(x) = -\sigma_{\mathrm{abs}}.\left(\mathrm{C}_0 - \frac{\mathrm{C}_0}{\ell}.x\right).\mathrm{I}(x).\mathrm{dz} \tag{A.40}$$

En intégrant de x=0 à x, on obtient :

$$\mathrm{I}(x) = \mathrm{I}_{(2)}.\mathrm{e}^{-\sigma_{\mathrm{abs}}.\mathrm{C}_0.x+\frac{\sigma_{\mathrm{abs}}.\mathrm{C}_0}{2\ell}.x^2} \tag{A.41}$$

Lorsque le faisceau laser a traversé la zone (3) (i.e. pour x=ℓ), son intensité vaut :

$$\mathrm{I}(\ell) = \mathrm{I}_{(3)} = \mathrm{I}_{(2)}.\mathrm{e}^{\frac{-\sigma_{\mathrm{abs}}.\mathrm{C}_0}{2}.\ell} \tag{A.42}$$

En s'appuyant sur les équations (A.34), (A.37) et (A.42), on montre que l'intensité du rayonnement laser après avoir traversé le milieu vaut :

$$\mathrm{I}_{(3)} = \mathrm{I}_0.\mathrm{e}^{\frac{-\sigma_{\mathrm{abs}}.\mathrm{C}_0}{2}.\ell} + \mathrm{e}^{-\sigma_{\mathrm{abs}}.\mathrm{C}_0.\mathrm{L}} + \mathrm{e}^{\frac{-\sigma_{\mathrm{abs}}.\mathrm{C}_0}{2}.\ell} = \mathrm{I}_0.\mathrm{e}^{-\sigma_{\mathrm{abs}}.\mathrm{C}_0.(\mathrm{L}+\ell)} \tag{A.43}$$

L'équation montre que <u>la traversée du milieu absorbant inhomogène est équivalente à la traversée d'un milieu de concentration uniforme C_0 sur une longueur effective d'absorption de L+ℓ.</u>

Il apparaît ainsi qu'il est possible de déterminer cette longueur, dans le cas d'un profil de type trapèze isocèle :

- soit en mesurant directement la largeur à mi-hauteur du profil,
- soit en effectuant le rapport de l'aire du profil avec la hauteur de celui-ci (la hauteur correspondant à la valeur moyenne de l'amplitude du plateau central).

C'est cette dernière méthode que nous avons retenu dans la mesure où elle présente l'intérêt d'avoir une plus faible incertitude.

L'aire de la courbe du milieu homogène est définie par la relation :

$$\mathcal{A}_{\text{milieu homogène}} = \int_0^{L+\ell} C(z)dz = (L + l).C_0$$
$$= \mathcal{A}_{\text{trapèze}} = \int_0^{L+2\ell} C(z)dz = (L + \ell).C_0 \quad \text{(A.44)}$$

Ainsi, si on calcule le rapport des aires du trapèze et du plateau central, on peut déduire la longueur du milieu absorbant L+ℓ dans le milieu inhomogène.

$$\frac{\mathcal{A}_{\text{milieu inhomogène}}}{\mathcal{A}_{\text{plateau central}}} = \frac{(L + \ell).C_0}{L.C_0} \quad \text{(A.45)}$$

$$\Leftrightarrow L + \ell = \frac{\mathcal{A}_{\text{milieu inhomogène}}}{\mathcal{A}_{\text{plateau central}}}.L \quad \text{(A.46)}$$

ANNEXE III

Tests de saturation pour les mesures de OH par FIL

Dans le cadre des travaux de cette thèse, les profils de OH ont été mesurés en régime linéaire et partiellement saturé de fluorescence au moyen de mesures ponctuelles (faisceau laser focalisé au point de mesure). Des tests de saturation ont été réalisés à 0,1 et 0,7 MPa sur des flammes CH_4/air de richesse Φ = 0,7. Le dispositif optique employé est présenté dans la partie 3.3. du chapitre IV (p. 185).

Pour réaliser les tests de saturation, l'énergie du faisceau laser est modulée au moyen d'un atténuateur variable composé d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur Glan-Taylor. L'énergie délivrée par impulsion laser est mesurée à l'aide d'un joulemètre (Gentec, modèle QE12SP-H-MB-D0l + amplificateur QE-X). Le signal de fluorescence de OH est collecté au pic de concentration de OH dans la flamme du bas (signal de fluorescence maximum). Il est moyenné sur 100 tirs laser. Les signaux relevés par les différents détecteurs (photodiode, joulemètre et photomultiplicateur) sont relevés au pic temporel du signal. Les résultats, présentés sur la Figure A.9., montrent que le régime de fluorescence est linéaire lorsque l'énergie par impulsion laser est inférieure ou égale à 40 µJ.

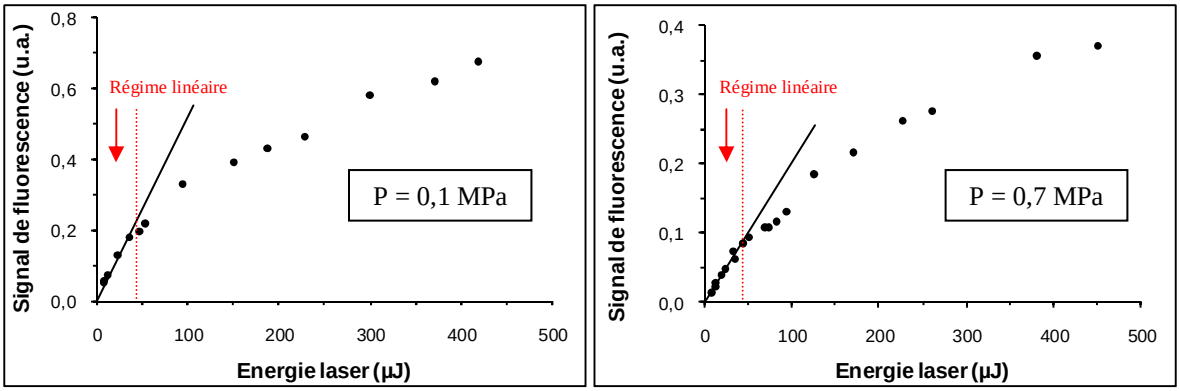


Figure A.9. Tests de saturation réalisés pour les mesures par FIL sur les flammes CH_4/air, Φ = 0,7 à 0,1 MPa et 0,7 MPa

Le signal de fluorescence a été mesuré au-delà de 2 mJ dans la flamme CH_4/air, Φ = 0,7 à 0,1 MPa. La courbe caractéristique « signal de fluorescence = f(énergie laser) », présentée sur la Figure A.10., montre que le signal de fluorescence croît continuellement avec l'énergie laser (jusqu'à 10 mJ dans notre cas). Ceci est dû aux effets de bords décrits dans

l'annexe I (partie 2.2.). Au cours de ces travaux, les mesures en régime partiellement saturé ont été réalisées avec une énergie de 2 mJ.

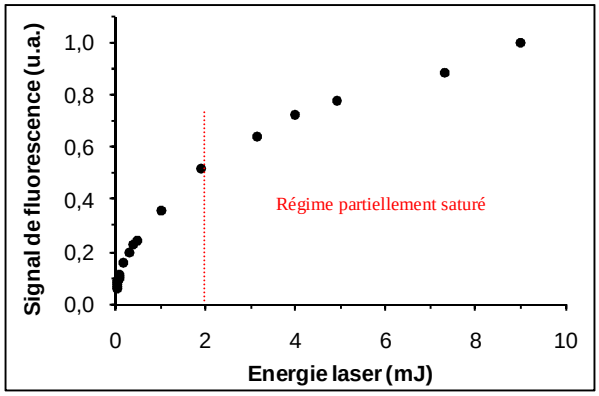


Figure A.10. Test de saturation réalisé pour les mesures par LIF sur une flamme CH_4/air, Φ = 0,7 à 0,1 MPa

La répartition de OH dans nos flammes a également été mesurée par PLIF (Planar Laser Induced Fluorescence) en régime linéaire de fluorescence. Les tests de saturation ont été réalisés à 0,1 et 0,5 MPa sur des flammes CH_4/air de richesse Φ = 0,7 (Figure A.11). Ceux-ci montrent que le régime de fluorescence est linéaire lorsque l'énergie du faisceau laser est inférieure ou égale à 400 mJ.

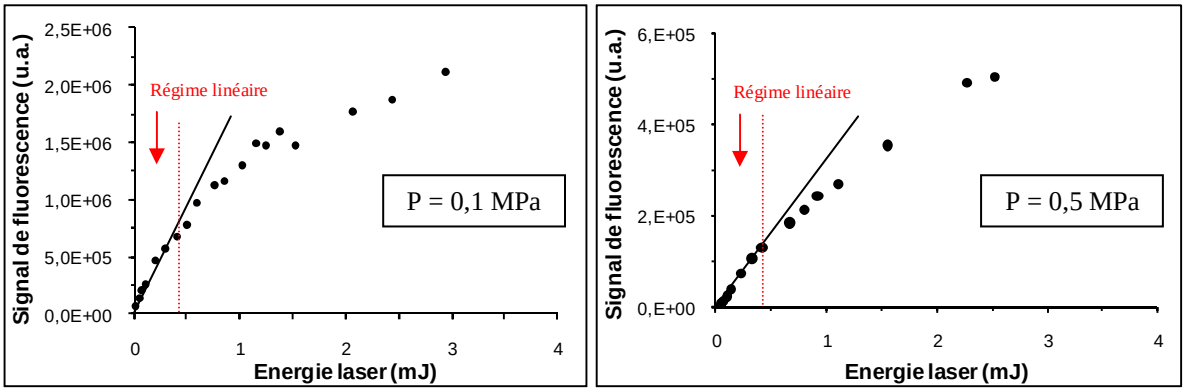


Figure A.11. Tests de saturation réalisés pour les mesures par PLIF sur des flammes CH_4/air, Φ = 0,7 à 0,1 MPa et 0,5 MPa

ANNEXE IV

Calibration des débitmètres et incertitudes sur les débits

Bien que les débitmètres (Brooks 5850S et 5850TR, cf. partie 3. du chapitre III, p.115) aient été préalablement calibrés en usine, des calibrations supplémentaires ont été régulièrement menées afin de s'assurer que le débit émis par le débitmètre corresponde fidèlement à la consigne indiquée. Cette étape est très importante car une faible variation entre le débit théorique d'un des composants du prémélange et le débit réel peut entraîner des erreurs non négligeables sur la richesse ou le taux de dilution du prémélange. La procédure d'étalonnage des débitmètres est reprise tous les 6 mois environ.

1. Instruments de mesure

Deux instruments ont été employés pour réaliser les étalonnages.

Une colonne graduée entre 0 et 0,5 L a été employée pour étalonner les débitmètres de CH_4 (1,1 NL/min), O_2 (2,2 NL/min) et CO_2 (0,4 NL/min). Les débits sont déterminés par cet instrument à l'aide de la mesure du temps de passage d'une bulle de savon au travers d'un volume de 500 mL.

Les débitmètres d'azote employés pour le prémélange (5,5 NL/min) ainsi que la garde (15 NL/min) sont étalonnés à l'aide d'un compteur à gaz hydraulique (Actaris®).

2. Droites détalonnages

2.1. Présentation des résultats

Les figures A.12. (a-d) présentent des exemples de droites d'étalonnage obtenues pour les débitmètres CH_4 (a), O_2 (b), CO_2 (c) et N_2 (d) employés pour le brûleur du bas.

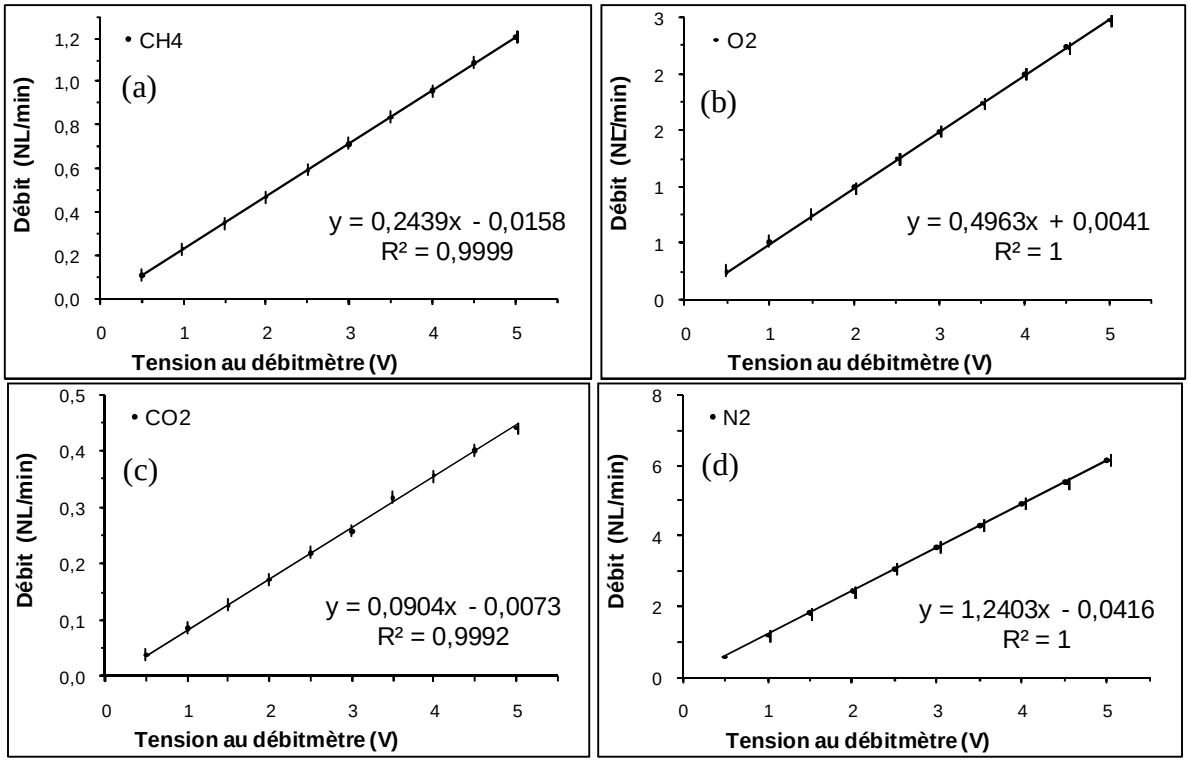


Figure A.12. Exemples de droites d'étalonnage obtenues pour les débitmètres CH_4 (a), O_2 (b), CO_2 (c) et N_2 (d) du brûleur du bas

Les résultats montrent que le coefficient de corrélation des droites d'étalonnage (débit en fonction de la tension) est excellent (supérieur à 0,999).

2.2. Incertitudes

2.2.1. Incertitudes sur les mesures au cours des étalonnages

Les sources d'incertitudes lors de l'étalonnage des débitmètres sont liées à :

- l'incertitude de lecture du volume rempli (colonne graduée ± 2,5 mL, compteur à gaz ± 0,01 L) ;
- l'incertitude liée à l'appareil de mesure (colonne graduée ± 2,5 mL, compteur à gaz ± 0,5% (données constructeur)) ;
- l'incertitude de lecture du temps de remplissage (± 0,4 s) ;
- l'incertitude sur la tension envoyée au débitmètre étalonné (≈ 0,1%).

L'incertitude sur la tension envoyée au débitmètre est très faible et est considérée comme négligeable dans notre cas. L'incertitude sur les débits mesurés lors des étalonnages est définie par la relation :

$$\Delta D_{mes} = \left(\frac{\Delta V_{oeil}}{V} + \frac{\Delta V_{app}}{V} + \frac{\Delta t}{t}.\right) D_{mes} \qquad (A.47)$$

où D_{mes} représente le débit mesuré lors de l'étalonnage, écoulé dans un volume V en un temps t. ΔV_{oeil} et ΔV_{app} représentent les incertitudes sur les volumes mesurés liées à la lecture et à l'appareil de mesure, respectivement.

Les incertitudes sur les débits mesurés sont représentées par des barres d'incertitudes sur les figures A.12. (a-d). Elles sont de l'ordre de ± 1 %.

2.2.2. Incertitudes sur les droites d'étalonnage

Les incertitudes des droites d'étalonnages sont déterminées en évaluant les valeurs extrêmes (minimales et maximales) de la pente (a) et de l'ordonnée à l'origine (b). Les incertitudes relatives Δa et Δb sont définies par les relations :

$$\Delta a = \frac{a_{max} - a_{min}}{2} \qquad (A.48) \qquad\qquad \Delta b = \frac{b_{max} - b_{min}}{2} \qquad (A.49)$$

Où a_{max} et a_{min} sont les coefficients directeurs des pentes maximale et minimale de la droite d'étalonnage, respectivement. b_{max} et b_{min} sont les ordonnées à l'origine des droites d'étalonnage de pentes maximale et minimale, respectivement.

L'incertitude sur les débits émis par les débitmètres au cours des expériences est déterminée par la relation :

$$\Delta Di = \Delta a.T + \Delta b \qquad (A.50)$$

Avec ΔD_i : Incertitude du débit du gaz « i » [$NL.min^{-1}$] ;

Δa : Incertitude du coefficient directeur de la droite d'étalonnage [$NL.min^{-1}.V^{-1}$]

T : Tension aux bornes du débitmètre [V] ;

Δb : Incertitude de l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage [$NL.min^{-1}$].

Globalement, les incertitudes sur les débits des gaz émis par les débitmètres calibrés sont de l'ordre de ± 2%.

2.2.3. Incertitudes sur la composition des flammes étudiées au cours de cette thèse

Les incertitudes sur la richesse, la dilution et, dans le cas des flammes de biogaz, du rapport $XCO_2/[XCO_2+XCH_4]$ sont définies comme suit :

Incertitude sur la richesse	Incertitude sur la dilution
$\Delta\Phi = \frac{\Delta D_{CH_4}}{D_{CH_4}} + \frac{\Delta D_{O_2}}{D_{O_2}} \times \Phi$ (A.51)	$\Delta dil = \left(\frac{\Delta D_{N_2}}{D_{N_2}} + \frac{\Delta D_{O_2}}{D_{O_2}}\right) \times dil$ (A.52)

Incertitude sur le rapport $XCO_2/[XCO_2+XCH_4]$

$$\Delta\left(\frac{X_{CO_2}}{X_{CO_2}+X_{CH_4}}\right) = \Delta\left(\frac{D_{CO_2}}{D_{CO_2}+D_{CH_4}}\right) = \left(\frac{\Delta D_{CO_2}}{D_{CO_2}} + \frac{\Delta D_{CO_2}+\Delta D_{CH_4}}{D_{CO_2}+D_{CH_4}}\right) \times \frac{D_{CO_2}}{D_{CO_2}+D_{CH_4}} \quad (A.53)$$

Où les termes Φ et dil représentent la richesse et la dilution du mélange, respectivement.

Le Tableau A.1. présente les incertitudes sur la richesse, les taux de dilution et, le cas échéant, sur les rapports $XCO_2/[XCO_2+XCH_4]$ pour les flammes étudiées au cours de cette thèse.

Flammes CH_4/air	B1	Φ	ΔΦ	dil	Δdil		
		0,700	0,032	3,771	0,119		
		1,000	0,032	3,774	0,094		
		1,200	0,046	3,768	0,114		
		1,300	0,049	3,768	0,114		
	B2	Φ	ΔΦ	dil	Δdil		
		0,700	0,032	3,771	0,141		
		1,000	0,031	3,774	0,112		
		1,200	0,046	3,768	0,135		
		1,300	0,049	3,768	0,135		
Flammes CH_4/CO_2/air	B1	Φ	ΔΦ	dil	Δdil	$\frac{XCO_2}{XCO_2+XCH_4}$	$\Delta\left(\frac{XCO_2}{XCO_2+XCH_4}\right)$
		0,700	0,032	3,771	0,119	0,401	0,016
		1,000	0,032	3,774	0,094	0,400	0,011
	B2	Φ	ΔΦ	dil	Δdil	$\frac{XCO_2}{XCO_2+XCH_4}$	$\Delta\left(\frac{XCO_2}{XCO_2+XCH_4}\right)$
		0,700	0,032	3,771	0,141	0,401	0,017
		1,000	0,031	3,774	0,112	0,400	0,011

Tableau A.1. Récapitulatif des incertitudes sur la richesse, la dilution et le rapport $XCO_2/[XCO_2+XCH_4]$ pour les flammes étudiées au cours de cette thèse

Notons que des analyses de la composition des prémélanges à haute pression ont été réalisées par Chromatographie en Phase Gazeuse et ont montré que, comme cela est indiqué par les constructeurs des débitmètres (Brooks), la précision des étalonnages réalisés à pression atmosphérique est identique à haute pression (P > 0,1 MPa).

ANNEXE V

Calcul de l'épaisseur minimale des hublots de l'enceinte haute pression

L'enceinte haute pression est munie de quatre accès optiques en quartz afin de permettre l'observation de la flamme ainsi que pour les mesures par diagnostic laser. Les hublots ont été dimensionnés afin de tenir des pressions allant jusqu'à 6 MPa. Le détail du calcul est présenté ci-dessous.

La contrainte subie par un disque en verre est donnée par la relation :

$$n = 0{,}3.\frac{d^2}{e^2}.P \qquad \text{(A.54)}$$

avec : n : contrainte [MPa]

P : Pression [MPa]

d : Diamètre libre du hublot [mm]

e : Epaisseur du hublot [mm]

La résistance à la traction du verre peut être réduite suite à une épreuve au dessus de sa traction d'endurance, égale à 14 MPa pour la plupart des verres industriels. Par conséquent, il convient de s'assurer que la contrainte soit toujours inférieure à la traction d'endurance. Par sécurité, il est conseillé de se fixer une contrainte maximale de 7 MPa. Pour respecter ces conditions, si l'on considère une pression maximale à l'intérieur de l'enceinte de 6 MPa et en sachant que le diamètre libre du hublot est de 40 mm au niveau de la bride, l'épaisseur minimale du hublot doit être supérieure à :

$$e \geq \sqrt{\frac{0{,}3.d^2.P}{n}} = \sqrt{\frac{0{,}3.40^2.6}{7}} = 20{,}28 \text{ mm} \qquad \text{(A.55)}$$

L'épaisseur des hublots a donc été fixée à 30 mm, leur diamètre total est de 60 mm pour un diamètre d'appui (ou diamètre libre) sur la bride de 40 mm.

Alexis MATYNIA

Développement d'un dispositif expérimental pour l'analyse de la structure de flammes de prémélanges à haute pression Application aux flammes méthane/air et biogaz/air

L'optimisation des systèmes de production d'énergie par combustion requiert une connaissance précise de la cinétique de combustion. Cependant, la majorité des systèmes de production d'énergie par combustion fonctionnent à haute pression et il est reconnu que la pression a une influence sur la cinétique de combustion. En laboratoire, l'analyse de la structure de flamme laminaire se présente comme un outil puissant pour étudier la chimie de la combustion. A ce jour, la plupart des travaux menés ont été réalisés à des pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique.

Au cours de cette thèse, un dispositif expérimental pour l'analyse de structure de flammes laminaires, à contre-courants et à haute pression a été mis en place. Il permet de stabiliser des flammes de CH_4/air et CH_4/CO_2/air jusqu'à 0,7 MPa et l'étude de leur structure par diagnostics laser. Les profils de concentration de OH dans les flammes CH_4/air et CH_4/CO_2/air à différentes richesses (Φ=0,7-1,2) et différentes pressions (P=0,1-0,7 MPa) ont été mesurés par Fluorescence Induite par Laser et calibrés en concentration par absorption laser. Pour cela, la longueur du milieu absorbant a été déterminée par Fluorescence Induite par Plan Laser (PLIF). Une attention particulière a été portée aux corrections du signal de fluorescence prenant en compte l'élargissement de raie et le taux de collisions, qui augmentent avec la pression. Les profils expérimentaux obtenus ont été comparés à la modélisation à l'aide du code de calcul OPPDIF et des mécanismes cinétiques GRI-Mech3.0 et GDFKin®3.0. En parallèle, une analyse spectroscopique des flammes de CH_4/air à haute pression a été entreprise.

Mots clés : Combustion, Haute pression, Structure de flamme, Flamme laminaire de prémélange, Diagnostics laser.

Implementation of a combustion facility for flame structure analysis at high-pressure Application to methane/air and biogas/air flames

The optimisation of practical combustion devices requires a detailed knowledge of the combustion kinetic. However, most practical combustion systems operate at high pressure and it is known that pressure has an influence on combustion kinetics. In laboratory, the analysis of laminar flame structure is a powerful tool for studying combustion chemistry. However, most of studies have been realised at pressures under or equal to atmospheric pressure.

During this thesis, an experimental device has been implemented for the study of the structure of high pressure counterflow flames. It allows the stabilisation and the study of CH_4/air and CH_4/CO_2/air flame structure through laser diagnostics until 0.7 MPa. CH_4/air and CH_4/CO_2/air flames have been studied for a various range of stoichiometry (equivalence ratios from 0.7 to 1.2) and pressures (0.1 MPa to 0.7 MPa). Experimental OH concentration profiles have been measured by Laser Induced Fluorescence and calibrated by laser absorption. To do this, absorption path length has been determined by Planar Laser Induced Fluorescence (PLIF). Great care has been attached to the determination of the fluorescence signal by taking into account the line broadening and de-excitation by quenching which both arise at high pressure. Experimental data were compared with modelling results obtained through the OPPDIF calculation code with GRI-Mech3.0 and GDFKin®3.0 kinetic mechanisms. In parallel, a spectroscopic analysis of the CH_4/air flames has been undertaken.

Keywords : Combustion, High pressure, Flame structure, Laminar premixed flame, Laser diagnostics

ICARE – CNRS – UPR 3021
1c Avenue de la Recherche Scientifique
45071 ORLEANS CEDEX 2