HAL
open science

Formation des oxydes d'azote dans les flammes haute pression : étude expérimentale par fluorescence induite par laser : application aux flammes méthane/air et méthane/hydrogène/air

Julien Molet

▶ **To cite this version:**

Julien Molet. Formation des oxydes d'azote dans les flammes haute pression : étude expérimentale par fluorescence induite par laser : application aux flammes méthane/air et méthane/hydrogène/air. Thermique [physics.class-ph]. Université d'Orléans, 2014. Français. NNT : 2014ORLE2066 . tel-01265386

HAL Id: tel-01265386

https://theses.hal.science/tel-01265386v1

Submitted on 1 Feb 2016

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
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

INSTITUT DE COMBUSTION AEROTHERMIQUE REACTIVITE ET ENVIRONNEMENT

THÈSE présentée par :

Julien MOLET

Soutenue le : **24 janvier 2014**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie Physique

Formation des oxydes d'azote dans les flammes haute pression : étude expérimentale par Fluorescence Induite par Laser

Application aux flammes méthane/air et méthane/hydrogène/air

THÈSE dirigée par :

Laurent CATOIRE	Professeur, Université d'Orléans et ENSTA ParisTech

RAPPORTEURS :

Armelle CESSOU	Directrice de recherche, CORIA, Rouen
Nathalie LAMOUREUX	Ingénieure de recherche, PC2A, Lille

JURY :

Dunpin HONG	Professeur, Université d'Orléans, GREMI, Président
Armelle CESSOU	Directrice de recherche, CORIA, Rouen
Nathalie LAMOUREUX	Ingénieure de recherche, PC2A, Lille
Fabrice FOUCHER	Professeur, Université d'Orléans, PRISME
Daniel DUROX	Ingénieur de Recherche, EM2C, Ecole centrale Paris
Robin DEVILLERS	Ingénieur de Recherche, ONERA, Palaiseau
Stéphanie de PERSIS	Professeur, Université d'Orléans, ICARE
Laurent CATOIRE	Professeur, Université d'Orléans, ENSTA

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

INSTITUT DE COMBUSTION AEROTHERMIQUE REACTIVITE ET ENVIRONNEMENT

THÈSE présentée par :

Julien MOLET

Soutenue le : **24 janvier 2014**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie Physique

Formation des oxydes d'azote dans les flammes haute pression : étude expérimentale par Fluorescence Induite par Laser

Application aux flammes méthane/air et méthane/hydrogène/air

THÈSE dirigée par :

Laurent CATOIRE	Professeur, Université d'Orléans et ENSTA ParisTech

RAPPORTEURS :

Armelle CESSOU	Directrice de recherche, CORIA, Rouen
Nathalie LAMOUREUX	Ingénieure de recherche, PC2A, Lille

JURY :

Dunpin HONG	Professeur, Université d'Orléans, GREMI, Président
Armelle CESSOU	Directrice de recherche, CORIA, Rouen
Nathalie LAMOUREUX	Ingénieure de recherche, PC2A, Lille
Fabrice FOUCHER	Professeur, Université d'Orléans, PRISME
Daniel DUROX	Ingénieur de Recherche, EM2C, Ecole centrale Paris
Robin DEVILLERS	Ingénieur de Recherche, ONERA, Palaiseau
Stéphanie de PERSIS	Professeur, Université d'Orléans, ICARE
Laurent CATOIRE	Professeur, Université d'Orléans, ENSTA

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés à l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE) à Orléans, dirigé par Iskender GÖKALP. Je le remercie grandement de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir permis d'y réaliser mes travaux de thèse.

Je remercie Dunpin HONG, Professeur à l'Université d'Orléans, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie également Armelle CESSOU, Directrice de recherche au CORIA de Rouen, et Nathalie LAMOUREUX, Ingénieure de recherche au PC2A de Lille pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail.

Ma gratitude va également à Fabrice FOUCHER, Professeur à l'Université d'Orléans, Daniel DUROX, Ingénieur de recherche au EM2C et Robin DEVILLERS, Ingénieur de recherche à l'ONERA pour avoir participé à ce jury de thèse.

Un immense merci à Laurent CATOIRE, Professeur à l'Université d'Orléans pour avoir dirigé cette thèse et m'avoir apporté son soutien tout au long de ce périple.

Je souhaite également remercier mes encadrants. Laure PILLIER, « ma maman scientifique chtie », qui m'a soutenu et boosté lors des nombreuses manips de thèse. Tu m'as tellement appris… Stéphanie de PERSIS, « l'héroïne de la simulation », qui m'a apporté son soutien sans faille en simulation. Tu ne comprenais pas toujours mes blagues, mais je vais m'améliorer… Mahmoud IDIR, « Mahmoud 1/X », X étant le nombre d'équipes qui s'arrachent ses services et ses conseils au laboratoire. Même avec un laser en rade tu savais me montrer le bon côté des choses. Merci à vous trois pour tout ce que vous avez fait pour moi durant ces travaux de thèse. Vous avez été là jusqu'au bout. Je vous remercie pour vos conseils, votre patience (et il en fallait). Vous avez fait de ces années de thèse une aventure extraordinaire qui valait la peine d'être vécue.

Je n'oublierai pas non plus les « SDF ». Merci à Alexis MATYNIA qui m'a formé sur la manip à l'époque de mon stage de MASTER et avec qui j'ai pu travailler pendant plusieurs années. Tu pourras me réexpliquer les règles du basket ? C'est encore un peu flou pour moi. Merci à Chloé qui m'a aidé en tant qu'Ingénieure d'étude dans l'équipe. « C'est mort ! Je ne ferai jamais de thèse » Et puis ben… C'est bien l'Université du Littoral Côte d'Opale ? Merci à Jérémie, Élodie, « El gringo »Vladimiro et mon japonais adoré, Takuya, qui ont croisé ma route et qui m'ont aidé dans mes travaux.

Une thèse expérimentale ne pourrait pas bien se passer sans eux. Merci à Pascal, Jacques, Fabrice, Stéphane, Éric et Titi. Sans vous ça aurait été chaud…

Merci aussi à tout le service administratif ! Murielle, Corinne (ça va aller…), Vincent, Eléonore et la petite dernière Marine. Je ne sais pas si j'étais dans vos petits papiers, mais vous étiez dans les miens.

Merci au convoi de doctorants, post-doctorants, qui m'a accompagné chaque midi pendant ces années. Vous étiez « la soupape » qui me permettait de garder le moral au beau fixe. Merci à

Jérémie pour ces longues conversations sur tout et rien, à Jules pour sa Geekatitude, à Prépré pour avoir goûté la cuisine de Mina, à Yann pour ses jeux de mots sans fin, à Flo pour les apéros/geek du lundi soir, à Romain pour le karaté, à Nazim pour ne pas m'avoir mis K.O sur le tatami, à Charles pour les running et les bières, à Mathieu pour ses consultations… J'en oublie, la liste est trop longue.

Merci à tous ceux que j'ai côtoyé dans les couloirs d'ICARE qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre.

Merci à ma famille pour m'avoir soutenu durant ces années. Heureusement que j'avais l'illimité avec Free…

Ces dernières lignes te sont consacrées mon amour. Tu as été là du début jusqu'à la fin. Ça n'a pas été facile tous les jours et pourtant j'ai pu compter sur toi à n'importe quel moment, de jour comme de nuit. Un soutien sans faille. C'est ça l'amour. Merci à toi et la truffe ! Je t'aime…

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION…… 1

CHAPITRE I - Mesures de NO par Fluorescence Induite par Laser (FIL) dans les flammes

1) Principe de la Fluorescence Induite par Laser…….. 7

2) Fluorescence Induite par Laser pour la détection de NO à haute pression…….. 13
2-1) Schémas d'excitation/détection de la fluorescence…….. 13
a) Bande vibrationnelle $D^2\Sigma$-$X^2\Pi$…… 13
b) Bande vibrationnelle $A^2\Sigma$-$X^2\Pi$…….... 14
2-2) Effet de la pression…….. 17
a) Largeur de la raie d'absorption de NO et les différents types d'élargissement de raie…….. 17
b) Décalage en longueur d'onde……..... 19
2-3) Sources d'interférences…….. 20
a) Fluorescence de l'O_2…….. 20
b) Absorption par le CO_2 et H_2O……..... 20
2-4) Méthode de calibrage…….. 21

3) Etude bibliographique……..... 22
3-1) Mesures de NO par FIL dans des flammes basse pression……..... 22
3-2) Mesures de NO par FIL dans des flammes haute pression……..... 25
a) Etudes réalisées dans le groupe de N.M. Laurendeau…….. 25
b) Etudes réalisées dans le groupe de R.K. Hanson……..... 26

CHAPITRE II – Dispositif expérimental

1) Le brûleur à contre-courants haute pression…….. 33
1-1) L'enceinte haute pression et ses éléments…… 35
1-2) Circuit d'alimentation en gaz et éléments de sécurité……..... 37

2) Fluorescence Induite par Laser……..... 40
2-1) Dispositif d'excitation…… 41
a) Laser Nd-YAG…….. 42
b) Laser à colorant……..... 43
c) Génération de faisceaux UV…….. 44
2-2) Dispositif de collection…….. 45
a) Spectromètre…….. 45
b) Photodiode…….. 46
c) Photomultiplicateur……..... 46
d) Oscilloscope numérique…….. 48

3) Conditions des flammes stabilisées à haute pression…… 48
3-1) Synthèse des flammes stabilisées…….... 48
3-2) Etirement et nombre de Lewis des flammes stabilisées……... 51
a) Calcul de l'étirement…….. 52
b) Calcul du nombre de Lewis……... 55

CHAPITRE III – Cinétique de formation de NO dans les flammes

1) Description des voies de formation du NO……... 59
1-1) Mécanisme du NO thermique…… 59
1-2) Mécanisme du NO précoce……... 60
1-3) Mécanisme de formation de NO via la voie N_2O…….. 64
1-4) Mécanisme de formation de NO via la voie NNH……... 65

2) Mécanismes cinétiques utilisés dans cette thèse……... 65
2-1) Les mécanismes du Gas Research Institute…….. 65
2-2) Le mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN…….. 66

3) Outils de modélisation……... 67
3-1) PREMIX…… 68
3-2) OPPDIF…… 70

4) Validation du mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN à haute pression : comparaison des profils de NO calculés et expérimentaux (issus de la littérature)…….. 71
4-1) Flammes plates……... 72
4-2) Flammes à contre-courants…… 74

CHAPITRE IV – Formation de NO dans les flammes méthane/air et méthane/hydrogène/air

1) Mesures de NO dans les flammes méthane/air à haute pression……... 79
1-1) Schéma d'excitation/détection…….. 79
1-2) Mesure et interprétation du signal de fluorescence…… 86
a) Intensité d'énergie du laser……... 87
b) Calcul de l'élargissement spectral entre la raie d'absorption et la raie laser…… 88
c) Calcul du facteur de Boltzmann……... 91
d) Calcul du rendement quantique de fluorescence…… 92
e) Facteur G.Ω.V……... 99
f) Influence des corrections sur la forme des profils de NO……... 99
1-3) Calibrage…….. 102
1-4) Profils de NO dans les flammes de méthane/air à haute pression…….. 106
a) Protocole expérimental : Profils spatiaux…… 106
b) Protocole expérimental : Calibrage…….. 107
1-5) Bilan des incertitudes expérimentales…… 108
a) Incertitudes sur S_f……... 108
b) Incertitudes sur E_L…….. 110
c) Incertitudes sur $N_{NO,natif}$…… 111

2) Résultats expérimentaux…… 114
2-1) Flammes méthane/air…… 114
a) Effet de la pression…… 114
b) Effet de la richesse…… 116
2-2) Flammes méthane/hydrogène/air…… 118
a) Effet de la pression…… 118
b) Effet de la richesse…… 119
2-3) Effet de l'hydrogène…… 121

3) Comparaison des profils de concentration de NO expérimentaux et simulés…… 123
3-1) Flammes méthane/air…… 124
3-2) Flammes méthane/hydrogène/air…… 126
3-3) Effet de l'hydrogène…… 130

4) Analyse cinétique préliminaire…… 131

CONCLUSION…… 139

ANNEXES

Annexe I. Les NOx : émissions et réglementation…… I
Annexe II. Etudes menées sur les mesures de NO par Fluorescence Induite par Laser (FIL) dans des flammes stabilisées à basse pression et haute pression, respectivement…… III
Annexe III Composition initiales des flammes $CH_4/O_2/N_2$ et $CH_4/H_2/O_2/N_2$…… VII
Annexe IV Exemple de fichier input utilisé lors des simulations avec OPPDIF…… IX
Annexe V Courbes de calibrage…… XI
Annexe VI Table de Student…… XVII

INTRODUCTION

Introduction

Le monde fait aujourd'hui face à une crise énergétique majeure, économiser les ressources et réduire l'impact de l'activité humaine sur l'environnement sont les nouveaux objectifs du XXIème siècle. La combustion des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon) est à l'origine des émissions de divers polluants dans l'atmosphère : les oxydes de carbone COx (CO, CO_2), les oxydes de soufre SOx (SO_2), les oxydes d'azote NOx (NO et NO_2), les hydrocarbures imbrûlés et les particules de suie. Parmi ces polluants, les NOx font l'objet de plus en plus de réglementations (cf. Annexe I) car les rejets d'oxydes d'azote dans l'atmosphère sont néfastes pour la santé humaine et l'environnement. En effet, les émissions d'oxydes d'azote entraînent des problèmes respiratoires chez l'Homme et sont à l'origine des pluies acides, de la formation de l'ozone troposphérique résultant de la photolyse de NO_2 ($NO_2 + h\upsilon = NO + O$ puis $O + O_2 = O_3$) et de la destruction de la couche d'ozone.

La nécessité de contrôler les émissions d'oxydes d'azote tout en optimisant l'utilisation des ressources d'énergie fossile requiert une meilleure connaissance des processus de combustion, et en particulier la cinétique chimique de formation des NOx lors de la combustion. L'étude des processus chimiques de formation/consommation de NO dans les flammes haute pression présente un grand intérêt en termes d'applications car la majorité des systèmes de production d'énergie (ex. : turbines à gaz) et de propulsion (moteurs) fonctionnent à haute pression. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette thématique. Plus particulièrement, ce travail fait partie d'un projet ANR, l'ANR NO-mecha, BLAN08-0130-01, en partenariat avec le PC2A-Lille, ayant pour objectif de revisiter et valider un mécanisme cinétique de formation du NO dans une large gamme de conditions expérimentales, en s'appuyant sur des données expérimentales obtenues en flammes subatmosphériques (au laboratoire PC2A-Lille) et à haute pression (au laboratoire ICARE-Orléans).

Pour cela, le dispositif de brûleur à contre-courants développé à ICARE lors de la thèse d'Alexis Matynia a été utilisé pour stabiliser les flammes prémélangées, laminaires de cette étude jusqu'à des pressions de 0,7 MPa et des richesses allant de 0,6 à 1,2. Dans le cas du brûleur à contre-courants, les flammes sont stabilisées par étirement aérodynamique le long d'un plan de stagnation. Les deux fronts de flammes sont éloignés des brûleurs, ce qui permet la mesure de profils d'espèces ou de température le long de la flamme. De plus, les pertes de chaleur aux brûleurs sont très faibles et, par conséquent, les flammes peuvent être considérées comme quasi-adiabatiques.

Dans le cadre de cette thèse, un travail important a été réalisé sur le développement de la technique de Fluorescence Induite par Laser (FIL) pour la mesure de profils de concentration absolue de NO dans les flammes à contre-courants sous haute pression. Les difficultés inhérentes à l'application de cette technique à haute pression (quenching, élargissement de raie, calibrage…) ont été étudiées en détails.

Le combustible étudié dans cette thèse est le méthane, principal constituant du gaz naturel. De plus, l'étude de l'effet de l'ajout d'hydrogène dans les flammes de méthane sur la formation de NO a été entreprise. En effet, l'ajout d'hydrogène dans des flammes d'hydrocarbures présente un très grand intérêt car l'hydrogène améliore la stabilité et l'efficacité de la combustion et permet aussi de réduire l'émission des polluants comme les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures imbrûlés et les particules de suies. Concernant les NO_x, c'est grâce à l'extension des limites d'inflammabilité du combustible enrichi en hydrogène permettant la stabilisation de flammes dans des conditions de richesse ultra pauvres, que les émissions d'oxydes d'azote peuvent être réduites. Actuellement, les industriels (GDF-Suez) s'intéressent à la combustion enrichie en hydrogène notamment via des tests de performances réalisés dans les transports publics français avec des mélanges d'Hythane® (mélange CH_4/H_2 avec 20% de H_2).

Ce mémoire se décompose en 4 chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les mesures de NO dans les flammes par Fluorescence Induite par Laser (FIL). Après un bref rappel du principe de la technique de FIL, les difficultés expérimentales rencontrées lors de mesures de NO à haute pression sont discutées. Un résumé des principaux travaux de la littérature concernant les mesures de NO par FIL dans des flammes de laboratoire stabilisées à basse et haute pression, est finalement présenté. Nous nous sommes appuyés sur cette étude bibliographique pour définir les conditions optimales d'application de la FIL dans nos conditions de flammes.

Le dispositif expérimental est présenté dans le chapitre II de ce manuscrit. Tout d'abord, le brûleur à contre-courants permettant de stabiliser les flammes à haute pression de cette étude est décrit, ainsi que les différents éléments l'entourant. Puis, le dispositif mis en place pour les mesures de NO par FIL est détaillé. Pour finir, les conditions des 21 flammes étudiées dans cette thèse sont présentées.

Le troisième chapitre concerne la cinétique de formation de NO dans les flammes. Les différentes voies de formation de NO lors de la combustion sont rappelées avant de décrire les mécanismes cinétiques détaillés utilisés dans cette thèse, puis les outils de modélisation employés. Nous présentons ensuite une étude préliminaire de validation du mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN basée sur la comparaison entre les profils simulés et des profils expérimentaux de CH et NO dans des flammes haute pression issues de la littérature.

La procédure expérimentale et les corrections nécessaires à l'obtention des profils de fraction molaire de NO dans les différentes flammes sont tout d'abord explicitées dans le chapitre IV de ce manuscrit. Puis, les résultats expérimentaux dans les flammes CH_4/air et CH_4/H_2/air sont commentés et interprétés puis comparés aux résultats issus de la modélisation. L'influence de la pression, de la richesse et de l'ajout d'H_2 sur les profils de NO dans les flammes haute pression est discutée.

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

Cette thèse s'est déroulée à l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité, Environnement à Orléans et a reçu le soutien du Ministère de l'éducation nationale et de la recherche, de la région Centre et de l'Agence Nationale de la Recherche.

CHAPITRE I

Mesures de NO par Fluorescence Induite par Laser (FIL) dans les flammes

---

1) Principe de la Fluorescence Induite par Laser…… 7

2) Fluorescence Induite par Laser pour la détection de NO à haute pression…… 13
2-1) Schémas d'excitation/détection de la fluorescence…… 13
a) Bande vibrationnelle $D^2\Sigma$-$X^2\Pi$…… 13
b) Bande vibrationnelle $A^2\Sigma$-$X^2\Pi$…… 14
2-2) Effet de la pression…… 17
a) Largeur de la raie d'absorption de NO et les différents types d'élargissement de raie…… 17
b) Décalage en longueur d'onde…… 19
2-3) Sources d'interférences…… 20
a) Fluorescence de l'O_2…… 20
b) Absorption par le CO_2 et H_2O…… 20
2-4) Méthode de calibrage…… 21

3) Etude bibliographique…… 22
3-1) Mesures de NO par FIL dans des flammes basse pression…… 22
3-2) Mesures de NO par FIL dans des flammes haute pression…… 25
a) Etudes réalisées dans le groupe de N.M. Laurendeau…… 25
b) Etudes réalisées dans le groupe de R.K. Hanson…… 26

Chapitre I – Mesures de NO par Fluorescence Induite par Laser (FIL) dans les flammes

Les mesures de NOx (NO + NO_2) en conditions de combustion réelle (haute pression, haute température : moteurs, turbines à gaz) sont généralement réalisées en ligne à l'échappement, à l'aide de baies d'analyse de gaz (chimiluminescence). Des données globales sont ainsi obtenues mais ces analyses de polluants à l'échappement ne permettent pas une étude suffisamment fine des mécanismes de formation des NOx lors de la combustion. Des études au sein même de la chambre de combustion (banc moteur) ou dans des flammes de laboratoire sont nécessaires. Des techniques basées sur l'utilisation de capteurs ou de sondes permettent des mesures in-situ mais leur caractère intrusif perturbe le milieu. On préférera utiliser une méthode optique non-intrusive, très sensible et sélective, dotée d'une très bonne résolution spatiale et temporelle : la Fluorescence Induite par Laser (FIL), dont le principe sera exposé dans la première partie de ce chapitre. Les mesures de NO par FIL sur les bancs moteur [Jamette et al. (2001), Verbiezen et al. (2006a, 2006b, 2007a, 2007b), Schulz et al. (1995)] ou les flammes haute pression [Thomsen et al. (1997, 1999), Thomsen (1999)] sont très délicates en raison de différents paramètres venant perturber le signal de fluorescence de NO, ces aspects seront présentés dans la seconde partie de ce chapitre. Enfin la dernière partie présentera un résumé des principaux travaux de la littérature concernant les mesures de NO par FIL dans des flammes de laboratoire stabilisées à basse et haute pression.

1) Principe de la Fluorescence Induite par Laser

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 [Stepowski et al. (1981), Cattolica (1982), Kohse-Höinghaus et al. (1983), Desgroux et al. (1992), Pillier (2003), Matynia (2011)]. Son succès est principalement dû à sa haute sensibilité, sa sélectivité et à la possibilité de faire des analyses en deux dimensions (PLIF, Planar Laser Induced Fluorescence). Cette technique d'analyse est non-intrusive, relativement simple à mettre en œuvre et permet d'atteindre de bonnes résolutions spatiale et temporelle.

La FIL peut se définir comme la désexcitation radiative d'un atome ou d'une molécule sous forme d'émission spontanée consécutive à l'excitation de cet atome ou molécule par

absorption de photons d'un faisceau laser. Si on schématise cet atome ou cette molécule par un système énergétique à deux niveaux (voir figure I-1), ce phénomène peut s'expliquer comme suit.

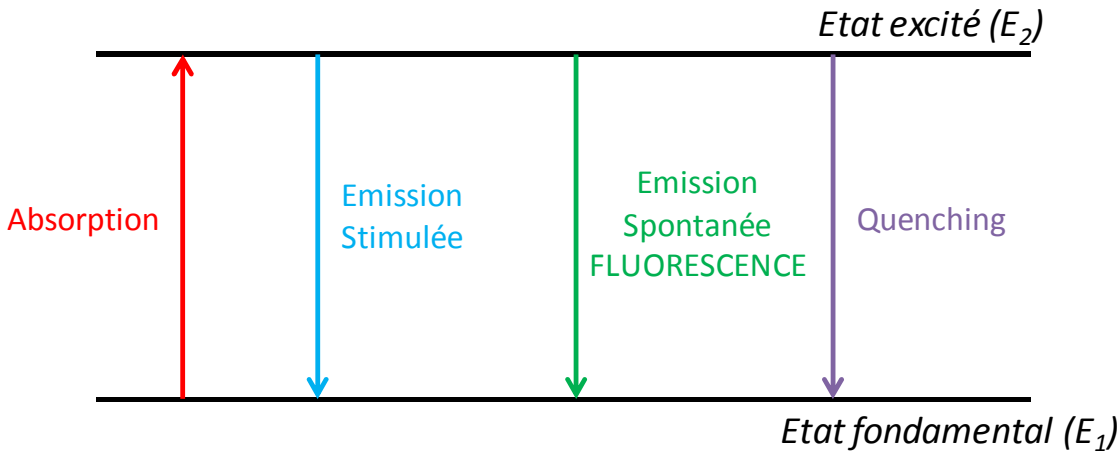


Figure I-1 : Schéma simplifié à deux niveaux du principe de la FIL.

Dans un premier temps, l'espèce ciblée est excitée vers l'état électronique supérieur par absorption de photons dont la fréquence est accordée sur celle de la transition 1 → 2, à savoir :

$$h\nu = E_2 - E_1 = h\frac{c}{\lambda} \qquad \text{(I-1)}$$

où

h = 6,625.10^{-34} J.s (constante de Planck)

c = célérité de la lumière (m.s^{-1})

ν : fréquence des photons (s^{-1})

λ : longueur d'onde des photons (m)

Ce niveau supérieur se dépeuple 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 S_f (flux de photons) est directement proportionnel à la densité de population N_2 de l'état excité :

$$S_f \propto A_{21} \cdot N_2 \cdot h\nu \qquad \text{(I-2)}$$

où A_{21} correspond au coefficient d'Einstein [s^{-1}] de l'émission spontanée.

Un schéma de principe de dispositif expérimental de FIL est représenté sur la figure I-2.

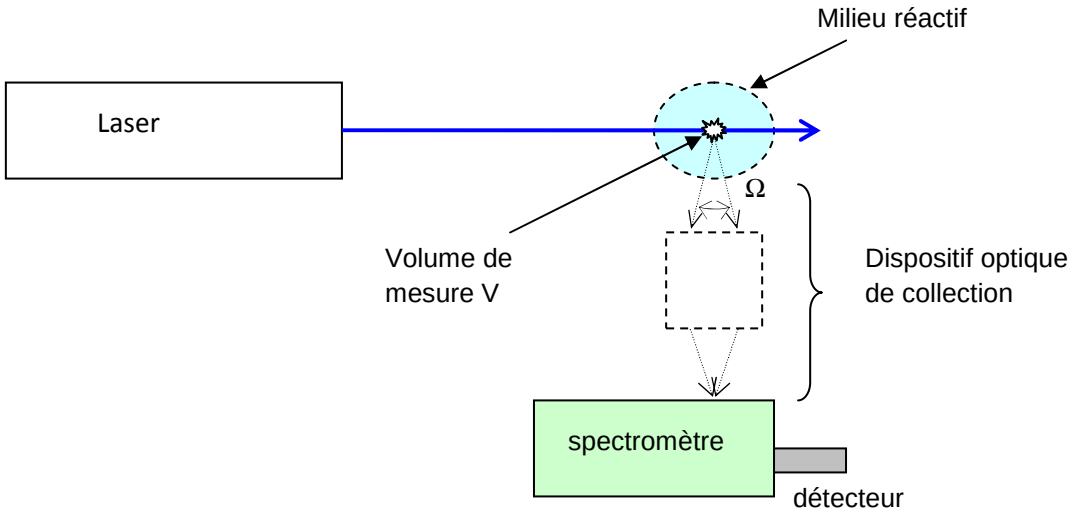


Figure I-2 : Schéma de principe d'un dispositif de FIL.

Dans un tel dispositif, la fréquence des photons du faisceau laser est accordée suivant une raie d'absorption de l'espèce ciblée. Une fraction de la fluorescence induite, issue du volume de mesure V [m^3], est collectée suivant un angle solide Ω [sr] au moyen d'un dispositif optique de collection. Un spectromètre permet de sélectionner la raie de fluorescence désirée et également de discriminer cette fluorescence des autres rayonnements qui pourraient être source d'interférences. Un détecteur monté en sortie du spectromètre mesure (en Volts) la quantité de photons de fluorescence récupérés. On définit par G [V/W^{-1}] le gain du dispositif optique de collection et mesure.

On peut montrer que, en régime stationnaire en temps et linéaire en énergie, le signal de fluorescence S_f mesuré peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$S_f = \frac{A_{21}}{4\pi} \cdot N_2 \cdot G\Omega V \cdot h\nu \qquad \text{(I-3)}$$

ou encore **:**

$$S_f = N_1^0 \cdot \frac{A_{21}}{4\pi} \cdot \frac{B_{12}}{A_{21} + Q} \cdot U_L \cdot G\Omega V \cdot h\nu \qquad \text{(I-4)}$$

où :

U_L : densité d'énergie du faisceau laser [$J.m^{-3}.Hz^{-1}$]

B_{12} : coefficient d'Einstein d'absorption [$m^3.J^{-1}.s^{-2}$]

Q : quenching [s^{-1}]

N_1^0 : densité de population initiale du niveau 1 [m^{-3}]

NB : Pour des raisons de praticité, la nomenclature adoptée ici est la même que celle utilisée par A. Matynia [Matynia (2011)].

Or, un atome, et plus particulièrement une molécule, ne peut se réduire à une description par un système à 2 niveaux. Les niveaux fondamental et excités peuvent se subdiviser en sous niveaux voisins, vibrationnels et rotationnels, et les différents échanges existant entre ces niveaux peuvent rendre complexes l'interprétation des signaux de fluorescence mesurés.

Il apparaît ainsi important de pouvoir déterminer la densité de population du niveau directement pompé par les photons du laser parmi la distribution de population du niveau inférieur. De même, il faut également tenir compte des différentes formes de désexcitations non radiatives (quenching collisionnel, prédissociation) et d'échanges entre niveaux voisins (transferts d'énergie rotationnelle et vibrationnelle) qui entrent en compétition avec la fluorescence observée, suivant que cette dernière soit observée selon une seule transition ou sur une plus large fenêtre spectrale (détection monochromatique ou large bande).

Un autre paramètre important à considérer repose sur la connaissance des largeurs de raie, et de l'émission laser, mais aussi des différentes transitions d'absorption et d'émission considérées. Cet aspect s'avère d'autant plus important lorsque la pression est élevée.

En tenant compte des différents aspects ci-dessus énumérés, l'expression du signal de fluorescence mesuré prend la forme suivante :

$$S_f = N_{tot} * \left(\left[\int U_\nu . Y_V(\nu).d\nu \right] F_b(J'',\nu'',T). \frac{\sum (A_{J'J''})_{obs}}{A_{eff} + Q_{eff}} \cdot B_{12} . \left(\frac{G.\Omega.V}{4\pi} \right) \cdot h\nu \right) \qquad \text{(I-5)}$$

où :

N_{tot} : densité de population totale de l'espèce étudiée [molécules.m^{-3}]

Cette expression fait ressortir trois paramètres importants que l'on peut distinguer :

- L'absorption laser prenant en compte le recouvrement spectral $B_{12} \cdot \left[\int U_\nu . Y_\nu(\nu).d\nu \right]$, à savoir la capacité d'un photon à être absorbé suivant la transition considérée. Cela

implique une connaissance des formes des profils de la raie laser $U_L(\nu)$ [J.m^{-3}.s] et de la raie d'absorption $Y_V(\nu)$ [s].

- Le facteur de Boltzmann $F_b(J'', \upsilon'', T)$ [adimensionnel] qui renseigne sur le degré de population du niveau (J'', υ'') pompé par les photons du laser, avec l'hypothèse d'équilibre thermodynamique. Pour un niveau donné ce facteur ne dépend que de la température. *J* correspond au nombre quantique rotationnel et υ au nombre quantique vibrationnel du niveau considéré. L'exposant ' caractérise l'état électronique supérieur et l'exposant '' l'état électronique inférieur.
- L'efficacité de fluorescence, ou encore rendement quantique de fluorescence, $\frac{\sum (A_{J'J''})_{obs}}{A_{eff} + Q_{eff}}$ qui permet de rendre compte de la contribution de la désexcitation par fluorescence observée (et détectée) par rapport à l'ensemble de toutes les autres désexcitations pouvant avoir lieu. Chacune de ces désexcitations radiatives observée suivant une transition (J' → J'') est caractérisée par un coefficient d'Einstein d'émission spontanée $A_{J'J''}$ [s^{-1}]. Ces différentes désexcitations font suite aux redistributions intra-bandes (Transferts d'Energie Vibrationnelle et Transferts d'énergie Rotationnelle). Cela permet de définir un coefficient effectif d'émission spontanée A_{eff} [s^{-1}] qui tient compte de l'ensemble des désexcitations radiatives ainsi qu'un terme de quenching effectif Q_{eff} [s^{-1}] qui englobe les désexcitations non radiatives.

Partant de là, la détermination de N_{tot} à partir de la mesure du signal de fluorescence peut se faire suivant deux approches :

1. Une approche directe où chacun des termes du membre de droite de la relation (I-5) est déterminé ou estimé.
2. Une approche relative où le signal de fluorescence mesuré est considéré comme proportionnel à la concentration de l'espèce ciblée et nécessite le passage par une phase de calibrage des mesures.

Dans le premier cas, et notamment pour ce qui concerne les flammes, les effets conjugués de la pression et de la température peuvent rendre difficile leur détermination de manière expérimentale, en particulier le rendement quantique de fluorescence. Cela nécessiterait

notamment de gros moyens d'analyses spectroscopiques. Dans le second cas, un calibrage est souvent effectué par le biais de l'utilisation d'une autre technique permettant d'obtenir la concentration N_{tot} pour une condition expérimentale donnée. Cela permet d'en déduire la valeur du terme de proportionnalité S_f/N_{tot}. Les techniques les plus couramment utilisées sont la spectroscopie d'absorption simple passage ou multi-passages telle que la CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy). Dans le cas particulier de mesures d'espèces stables (NO par ex.) une autre voie de calibrage se fait par l'extrapolation des mesures de fluorescence obtenues par dopages croissants de l'espèce d'intérêt dans le milieu étudié.

Par ailleurs, il convient également de tenir compte des différentes sources de perturbation qui peuvent compliquer le traitement des signaux mesurés. Cela concerne l'absorption du faisceau laser lors de la traversée du milieu avant le volume de mesure, ainsi que l'atténuation (trapping en anglais) de la fluorescence dans le milieu après sa sortie du volume de mesure.
De plus, le signal de fluorescence détecté pour une espèce donnée peut être pollué par la fluorescence issue d'autres espèces ou encore par l'émission continue (très souvent en bande large) de la part d'autres espèces. Ainsi en est-il des mesures de fluorescence de NO sur lesquelles peuvent venir se superposer la fluorescence de O_2 et l'émission du CO_2 qui s'avère d'autant plus perceptibles à haute pression.

Il apparaît ainsi que la conduite d'expériences de FIL en vue de la détermination d'une concentration absolue nécessite :

- une bonne connaissance de la spectroscopie de l'espèce ciblée
- une connaissance des phénomènes responsables des élargissements de raie et quantifier ces derniers
- la prise en compte et la réduction autant que possible des diverses sources d'interférences
- le choix et la mise en place d'une méthode de calibrage aussi précise et rigoureuse que possible

Dans le cadre de ce travail sur la détection et la quantification de NO dans des flammes à haute pression, ces différents aspects sont présentés et discutés dans les paragraphes suivants, ainsi que dans le chapitre IV de ce manuscrit, en s'appuyant en particulier sur les résultats d'études issues de la bibliographie.

2) Fluorescence Induite par Laser pour la détection de NO à haute pression

2-1) Schémas d'excitation/détection de la fluorescence

La plupart des mesures de NO par Fluorescence Induite par Laser dans les flammes et les moteurs est basée sur l'excitation des états électroniques A et D qui mettent en jeu les domaines de longueurs d'onde 220-250 nm ($A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$) et 192-195 nm ($D^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$), accessibles avec des lasers accordables commercialisés (laser à colorant pompé par un laser Nd-YAG ou laser Excimère). Cependant, dans ces gammes de longueurs d'onde, la fluorescence de NO peut être parasitée par la fluorescence de O_2 (bande de Schumann Runge $B^3\Sigma^-$-$X^3\Sigma^-$). Différentes stratégies sont proposées dans la littérature pour minimiser ces interférences avec l'O_2. De plus, lorsque les mesures de FIL de NO sont réalisées à haute pression (flammes ou moteurs), d'autres problèmes apparaissent, notamment l'élargissement des raies et le décalage en longueur d'onde, l'augmentation des interférences dues à d'autres espèces que NO (O_2, CO_2, H_2O) et les problèmes d'absorption du faisceau laser et du signal de fluorescence (trapping).

a) Bande vibrationnelle $D^2\Sigma$-$X^2\Pi$

L'excitation selon la bande vibrationnelle D-X (v'=0, v''=1) à 193 nm peut être obtenue à l'aide d'un laser excimère de type ArF. Cette approche a été utilisée pour des mesures d'imagerie de FIL de NO dans des moteurs à essence [Andresen et al. (1990)] ou diesel [Arnold et al. (1992), Brugman et al. (1993), Brugman et al. (1997)]. Dans la plupart de ces travaux, les raies d'excitation $R_1(26)$ + $Q_1(32)$ ou $R_1(23)$ + $Q_1(29)$ sont utilisées, suivies d'une collection du signal de fluorescence selon la bande vibrationnelle D-X(0,3) autour de 208 nm. Le choix de ce schéma d'excitation/détection permet de minimiser les interférences avec O_2 [Lee et al. (1986)]. Le principal inconvénient de l'utilisation de la bande D-X est la forte atténuation du faisceau laser et du signal de fluorescence à ces faibles longueurs d'onde lorsque les mesures sont réalisées à haute pression, compliquant l'interprétation quantitative du signal. De plus, peu de données sont disponibles dans la littérature concernant le quenching et les transferts d'énergie dans le cas de l'état électronique D de NO dans les conditions de haute température et haute pression.

b) Bande vibrationnelle $A^2\Sigma$-$X^2\Pi$

Dans la gamme de longueur d'onde 220-250 nm, le monoxyde d'azote présente un spectre électronique très dense (cf. figure I-3) comprenant principalement les bandes vibrationnelles A-X(v'=0, v''=0), (0,1) et (0,2) centrées autour de 226, 236 et 247 nm respectivement.

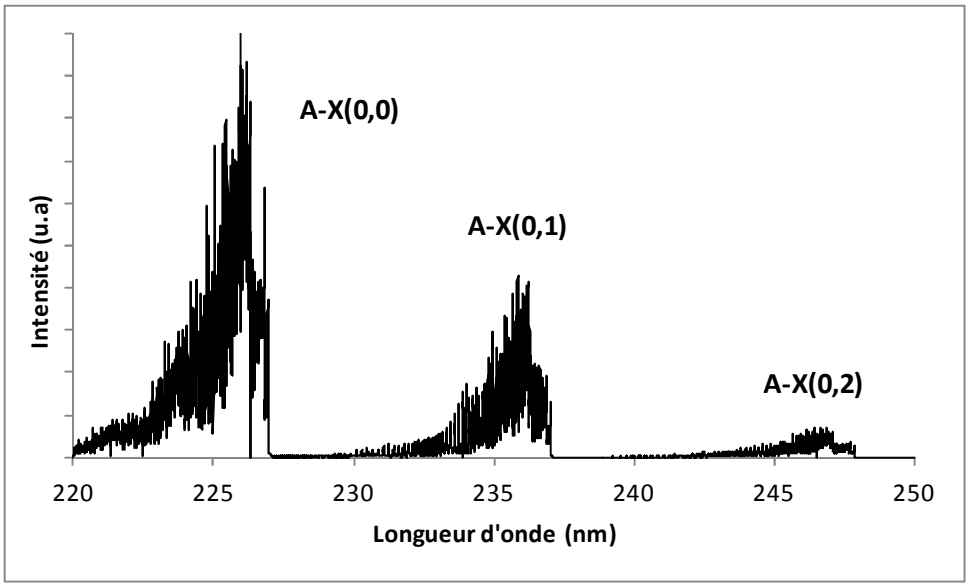


Figure I-3 : Spectre d'excitation pour les bandes vibrationnelles de NO A-X(0,0), (0,1) et (0,2) – Simulation LIFBASE [Luque et Crosley (1999)] (P=0,1MPa, 1800K).

▪ A-X(0,0)

L'excitation selon la bande A-X(0,0) autour de 226 nm est la plus utilisée dans les travaux de la littérature pour la mesure de NO par FIL. La gamme de longueurs d'onde 224-227 nm est accessible grâce à l'utilisation d'un laser à colorant pompé par un laser Nd-YAG ou d'un laser excimère de type KrF (248 nm) auquel est associé une cellule Raman de H_2 (décalage Raman anti-Stokes à 226 nm). L'excitation selon la bande A-X(0,0) a été utilisée pour des mesures de NO dans des flammes stabilisées à basse pression [Lamoureux et al. (2010)], à pression atmosphérique [Lee et al. (2007)], à haute pression [Naïk et Laurendeau (2008)] ainsi que dans les moteurs [Demory et al. (2010)]. Différents schémas de collection du signal de fluorescence sont proposés, allant de la détection en bande fine : bande passante de 3 nm autour de la bande A-X (0,1) [Thomsen et al. (1999)] à la détection en bande large : bandes A-X (0,1) à (0,4) [Dec et Canaan (1998)]. Dans la majorité des études, l'excitation

selon la raie $Q_2(27)$ à 225,58 nm [Thomsen et al. (2001), Lamoureux et al. (2010)] ou l'ensemble de raies $P_1(23)$, $Q_1+P_{21}(14)$, $Q_2+R_{21}(21)$ à 226,03 nm [Battles et Hanson (1995), Di Rosa et al. (1996), Bessler et al. (2002a), Verbiezen et al. (2007a)] est préconisée en raison de la faible variation du facteur de Boltzmann avec la température et des faibles interférences avec les bandes de l'O_2, permettant des mesures précises notamment à haute pression. Cependant plusieurs auteurs signalent d'importants problèmes d'atténuation du faisceau laser à 226 nm dans des moteurs [Alatas et al. (1993)] ou dans des flammes de laboratoire [Bessler et al. (2002b)], ce qui a motivé l'utilisation des autres bandes vibrationnelles à des longueurs d'onde plus élevées : A-X (0,1) et A-X (0,2).

▪ A-X(0,1)

L'utilisation de la bande vibrationnelle A-X(0,1), dans la gamme de longueurs d'onde 233-237 nm est intéressante car elle permet de réduire les problèmes d'absorption du faisceau laser, rencontrés pour les bandes vibrationnelles D-X et A-X(0,0), tout en fournissant un rapport signal/bruit satisfaisant, contrairement à la bande A-X(0,2). La première utilisation de la bande A-X(0,1) pour des mesures de NO à haute pression a été réalisée dans un moteur diesel par Jamette et al. [Jamette et al. (2001a), (2001b)] où le rapport des signaux de fluorescence NO/O_2 a été maximisé en utilisant les raies $R_1+Q_{21}(22,5)$, $Q_1+P_{21}(8,5)$ et $Q_2+R_{12}(17,5)$ à 236,22 nm. La bande A-X(0,2) a été utilisée pour la collection. En 2003, Bessler et al. (2003a) montre que l'on peut améliorer le rapport NO/O_2 dans des flammes plates de méthane/air (P= 0,1 à 6 MPa) en choisissant les raies $P_1(25,5)$, $R_1+Q_{21}(11,5)$ et $Q_1+P_{21}(17,5)$ à 235,87 nm.

▪ A-X(0,2)

L'excitation sur la bande A-X(0,2) est facilement réalisable à partir d'un laser excimère de type KrF qui fournit la gamme de longueurs d'onde appropriée pour exciter la tête de bande O_{12} de NO à 247,94 nm. Cette approche est proposée pour la première fois par Schulz et al. (1995) pour éviter les problèmes liés à l'absorption du faisceau laser et à l'atténuation du signal de fluorescence observés dans le cas des bandes D-X(0,1) ou A-X(0,0). Les auteurs ont réalisé une étude spectroscopique dans des flammes de CH_4/air jusqu'à 4 MPa afin d'évaluer les interférences avec la LIF de O_2 et ils ont montré que l'excitation selon la tête de bande O_{12} de A-X(0,2) coïncide avec un minimum de la bande B-X de l'O_2. De plus,

la possibilité de collecter le signal de fluorescence à des longueurs d'ondes plus courtes (sur les bandes A-X(0,0) ou A-X(0,1)) présente l'avantage important d'éliminer les interférences dues à la présence de CO_2 ou des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). Ce schéma a notamment été utilisé dans les travaux de Hildenbrand et al. (1999) pour des mesures de NO par FIL dans des flammes à haute pression, suitées, de C_2H_4/air où la fluorescence des HAP est importante.

Pour conclure, Bessler et al. (2003b) ont réalisé une étude comparative, basée sur leurs travaux antérieurs [Bessler et al. (2002a), (2002b), (2003a) et Schulz et al. (1997)], des schémas d'excitation/détection utilisant les bandes vibrationnelles A-X(0,0), A-X(0,1) et A-X(0,2). Cette étude est réalisée sur des flammes plates de CH_4/air jusqu'à 6 MPa (richesse 0,83 à 1,13). Les principales conclusions de ces travaux sont :

- l'excitation suivant la bande A-X(0,0) associée à une détection sur les bandes A-X(0,1) et/ou A-X(0,2) présente les meilleures performances en termes de sélectivité et de rapport signal/bruit tant que les phénomènes d'absorption et de trapping restent faibles. C'est pourquoi ce schéma d'excitation/détection est recommandé dans le cas des flammes haute pression de petit diamètre, mais déconseillé pour des mesures dans les moteurs en raison des interférences avec les HAP et l'atténuation du faisceau laser et du signal.
- l'excitation suivant la bande A-X(0,1) avec collection du signal de fluorescence suivant les bandes A-X(0,2) et/ou (0,3) permet d'obtenir des signaux de fluorescence relativement élevés (environ un tiers par rapport aux signaux obtenus avec la bande A-X(0,0)) et présente l'avantage de réduire les phénomènes d'absorption laser et de trapping lorsque le milieu étudié est relativement grand. Les problèmes d'interférences avec les HAP pourraient être éliminés en collectant le signal sur la bande A-X(0,0).
- L'excitation suivant la bande A-X(0,2) avec collection du signal sur les bandes A-X(0,0) et /ou (0,1) a été principalement employée pour des mesures de NO en moteurs. Même si l'intensité du signal est faible, les problèmes d'atténuation et d'interférences avec les HAP sont largement minimisés. Des mesures de NO restent réalisables pour des concentrations relativement élevées (> 1000 ppm).

2-2) Effet de la pression

L'augmentation de la pression induit un phénomène d'élargissement des raies de NO ainsi qu'un phénomène de décalage en longueur d'onde, décrits ci-après.

a) Largeur de la raie d'absorption de NO et les différents types d'élargissement de raie

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

■ Elargissement naturel $\Delta\bar{\nu}_N$

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 :

$$\Delta\bar{\nu}_N = \frac{1}{2\pi.\tau.c} = \frac{A_{21}}{2\pi.c} \qquad \text{(I-6)}$$

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, la contribution de l'élargissement naturel est négligeable devant l'élargissement collisionnel et l'élargissement par effet Doppler.

■ **Elargissement Doppler** $\Delta\bar{\nu}_D$

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

$$\Delta\bar{\nu}_D = 2\bar{\nu}\sqrt{\frac{2RT.\ln(2)}{Mc^2}} \qquad \text{(I-7)}$$

avec $\Delta\bar{\nu}_D$: Elargissement Doppler [cm^{-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 NO [$kg.mol^{-1}$] ;

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

■ **Elargissement collisionnel** $\Delta\bar{\nu}_C$

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 :

$$\Delta\bar{\nu}_C = P\sum \chi_i.2\gamma_i(T,J) \qquad \text{(I-8)}$$

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

$$2\gamma_i(T) = 2\gamma_i^0\left(\frac{T_i^0}{T}\right)^{n_i} \qquad \text{(I-9)}$$

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 I-1 recense les valeurs issues de la littérature dans le cas de NO pour les paramètres $2\gamma_i^0$, T_i^0, et n_i des espèces N_2 [Chang et al. (1992)], H_2O et O_2 [Di Rosa et al. (1994)], considérées comme les espèces collisionnelles majoritaires de NO dans nos flammes.

Référence	[Chang et al (1992)]	[Di Rosa et al. (1994)]	[Di Rosa et al. (1994)]	[Chang et al. (1992)]
Espèce collisionnelle	**N_2**	**H_2O**	**O_2**	**NO**
$2\gamma_i^0$ ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	0,59	0,79	0,53	0,55
T_i^0 (K)	295	295	295	295
n_i	0,75	0,79 (+0,03/-0,04)	0,66 (+0,02 / -0,04)	0

Tableau I-1 : Valeurs des constantes $2\gamma_i^0$, T_i^0, et n_i pour le calcul de l'élargissement collisionnel de NO.

Ces données ont généralement été obtenues dans des tubes à choc jusqu'à 2700 K. Chang et al. [Chang et al. (1992)] ont démontré dans leurs travaux que le paramètre d'élargissement collisionnel 2γ de NO est indépendant du niveau rotationnel.

L'élargissement collisionnel entraîne une diminution de l'intensité des raies d'absorption et un recouvrement entre raies voisines lorsque la pression augmente.

Le calcul des élargissements de raie décrits ci-dessus, ainsi que le calcul de la largeur totale de la raie d'absorption de NO en fonction de la pression, seront présentés dans le chapitre IV de ce manuscrit.

b) Décalage en longueur d'onde

La collision des particules dans un système moléculaire induit des perturbations dans le potentiel intermoléculaire des molécules. Les changements dans la surface d'énergie potentielle entraînent des différences sur les espaces entre les niveaux d'énergie, menant à un décalage de la longueur d'onde centrale de la raie d'absorption [Breene (1961)] lorsque la pression augmente. Ce phénomène n'a pas été pris en compte dans ce travail car la longueur

d'onde du laser est systématiquement optimisée au maximum de la raie d'excitation pour chacune des pressions d'étude.

2-3) Sources d'interférences

a) Fluorescence de l'O_2

Les principales interférences sur le signal de fluorescence de NO sont dues à la présence des bandes chaudes de Schumann-Runge $B^3\Sigma^- - X^3\Sigma^+$ de l'O_2, principalement dans les flammes pauvres et non prémélangées. Les bandes de Schumann-Runge de l'O_2 sont présentes sur tout le domaine de longueurs d'onde des bandes A-X de NO [Herzberg (1950)]. Des mesures du signal de fluorescence spectralement résolues peuvent être une solution pour distinguer les différentes contributions de NO et O_2 au signal [Di Rosa et al. (1996)]. Cependant cette méthode est généralement limitée aux mesures ponctuelles (en un point) ou à l'imagerie 1D spectrale. De plus, la durée de vie de fluorescence de NO décroit linéairement quand la pression augmente en raison de l'augmentation du quenching [Paul et al. (1993)], alors que la durée de vie de fluorescence de l'O_2 excité est limitée par une prédissociation rapide [Lewis et al. (1994)] et reste quasiment indépendante de la pression au-delà de 2,5 MPa [Sick et al. (1995)]. De ce fait, le rapport des signaux de fluorescence de O_2/NO augmente avec la pression. De surcroît, l'élargissement des raies avec la pression augmente le recouvrement spectral des raies de O_2 avec celles de NO, rendant encore plus délicat le choix de la raie d'excitation de NO à haute pression.

b) Absorption par le CO_2 et H_2O

Dans la plupart des expériences de combustion à haute pression, des phénomènes d'atténuation du faisceau laser et du signal de fluorescence sont mentionnés et représentent un problème majeur lors des mesures de NO par FIL. Schulz et al. [Schulz et al. (2002a), (2002b)] ont montré que le CO_2 et l'eau présents dans les produits de combustion présentent des bandes d'absorption très intenses dans les domaines de longueurs d'ondes des bandes D-X(0,1), A-X(0,0), A-X(0,1) ou A-X(0,2) de NO. Ces espèces triatomiques présentent des caractéristiques d'absorption large bande (fond continu) et leurs sections efficaces d'absorption augmentent avec la température et diminuent avec la longueur d'onde, comme le montre la figure I-4. Les problèmes d'atténuation causés par l'abondance du CO_2 et de l'H_2O dans les gaz brûlés limite le choix du schéma d'excitation/détection de la FIL de NO et exclut

l'utilisation de la bande D-X à haute pression en raison de la forte absorption à 193 nm. Des corrections sont cependant possibles en connaissant les sections efficaces d'absorption de CO_2 et de H_2O. Dans le domaine de températures de flamme (1000-2500 K), l'atténuation est principalement due à l'absorption du CO_2, dont la contribution augmente avec la pression en raison de l'augmentation de la densité.

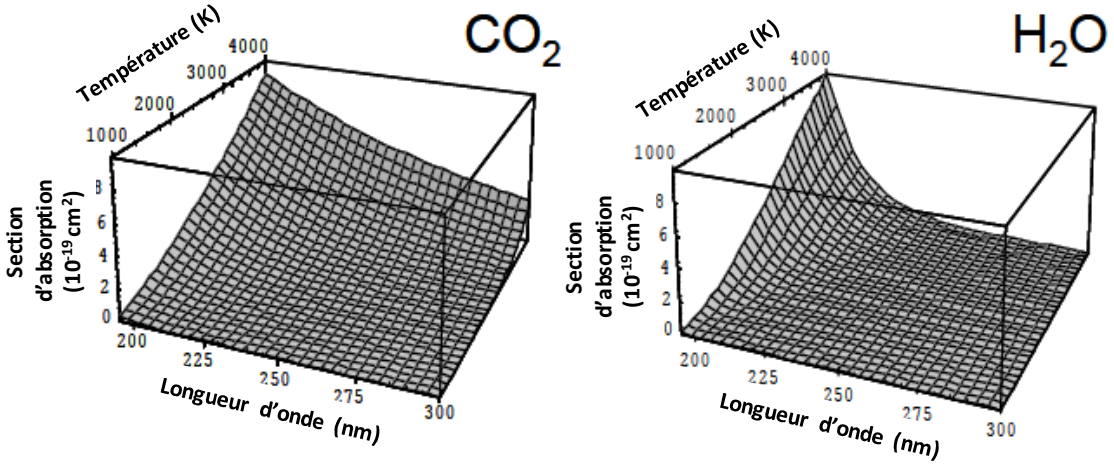


Figure I- 4 : Sections efficaces d'absorption du CO_2 et de H_2O en fonction de la température et de la longueur d'onde d'après Lee (2006). (données acquises sur une gamme de pression de 0,07 à 0,7 MPa).

2-4) Méthode de calibrage

Comme mentionné au début de ce chapitre, les mesures par FIL nécessitent un calibrage pour obtenir les concentrations absolues de NO. La méthode de calibrage par dopage de la flamme en NO est la plus utilisée dans les flammes basse et haute pression [Lamoureux et al. (2008), Thomsen et al. (1997), Schulz et al. (1999) et Lee et al. (2005)]. Cette méthode consiste à doper la flamme avec des quantités croissantes de NO et à mesurer le signal de fluorescence de NO dans les gaz brûlés pour constituer une droite de calibrage. Cette méthode reste valable tant que le NO injecté n'influe pas sur la chimie de la flamme par les mécanismes de recombustion (consommation de NO) initiés par les réactions CH_i + NO.

La méthode de calibrage par dopage en NO appliquée dans nos conditions de flammes à contre-courants haute pression sera décrite en détails dans le chapitre IV de ce manuscrit.

3) Etude bibliographique

Cette étude bibliographique porte sur les principaux travaux concernant les mesures de NO par FIL dans les flammes à basse pression et à haute pression. Les tableaux A-1 et A-2 de l'annexe II synthétisent les conditions de travail (type de flamme, pression, schéma d'excitation/détection) utilisés dans ces travaux.

3-1) Mesures de NO par FIL dans des flammes basse pression

Un nombre relativement important de travaux concernant les mesures de NO dans des flammes basse pression est disponible dans la littérature. Cette étude bibliographique se limitera aux mesures effectuées dans les flammes dont le combustible principal est le méthane.

Heard et al. (1992) ont réalisé des profils de concentration de NO (CH et OH) dans des flammes plates de CH_4/air par Fluorescence Induite par Laser (FIL). Les flammes étudiées sont stabilisées sur un brûleur McKenna à des pressions allant de 4 à 16 kPa et une richesse de 1,13. L'excitation de NO est réalisée sur la raie $Q_1(17)$ de la bande A-X(0,0) et la collection est effectuée sur les bandes A-X(0,1) et A-X(0,2). Des spectres de fluorescence ont été établis et les auteurs montrent que les interférences dues à l'O_2 sur le signal de fluorescence de NO sont négligeables dans leurs conditions de flammes. Les corrections du quenching ont été effectuées à l'aide de la mesure de la décroissance temporelle du signal de fluorescence. Le calibrage des signaux de fluorescence a été réalisé en ajoutant des quantités connues de NO dans un mélange Hélium/Argon à température ambiante. Une incertitude globale d'environ 50% est annoncée sur la mesure de NO.

En 1994, Williams et Fleming (1994) ont réalisé des mesures de profils de NO (OH, CH, NH, CN, NCO) par FIL dans des flammes stabilisées sur brûleur McKenna à 1,33 kPa. Les mélanges étudiés sont des mélanges de méthane/oxygène/argon pour une richesse de Φ=1 et dopés en NO, N_2O et NO_2. Les mesures de NO par FIL ont été réalisées en excitant la raie $P_2(21,5)$ de la bande A-X(0,0) autour de 226,3 nm et en collectant le signal à 258 nm sur la bande A-X(0,3). La méthode de calibrage des signaux de fluorescence n'est pas précisée dans cette publication.

Berg et al. [Berg et al. (1998)] ont repris un schéma d'excitation équivalent (excitation suivant la raie $P_2(19)$ de la bande A-X (0,0) et collection sur la bande A-X (0,3)) pour effectuer des mesures de NO dans les gaz brûlés de flammes de CH_4/air stabilisées sur un brûleur McKenna (richesse de 0,8 à 1,27; pression de 3-4 kPa). Le calibrage est réalisé par dopage de la flamme en NO. La précision sur les concentrations de NO dans les gaz brûlés s'élève à environ 10 %.

Dans les travaux du groupe de Lille [Desgroux et al. (1998), Gasnot et al. (1999) et Mercier et al. (2001)], les mesures de NO par FIL dans des flammes basse pression dopées (en NO ou espèces chlorées) ou non ont été réalisées en excitant la raie $Q_1(26)$ de la bande A-X(0,0) et en collectant le signal de fluorescence sur la bande A-X(0,2). La raie $Q_1(26)$ a été choisie en raison de la faible variation du facteur de Boltzmann sur le domaine de température des flammes étudiées. Le choix de la collection du signal de fluorescence sur la bande A-X(0,2) permet de limiter les interférences possibles avec les bandes de Schumann-Runge de l'oxygène et de réduire la contribution de l'émission d'un fond continu issue de la flamme [Mercier et al. (2001)]. Dans les travaux de Desgroux et al. (1998), le calibrage a été réalisé par dopage des flammes en NO et l'influence des espèces chlorées sur la fluorescence de NO a été étudiée. La même méthode de calibrage est utilisée dans les travaux de Gasnot et al. (1999) où la flamme stœchiométrique a été dopée avec du NO. Les mesures par FIL ont été couplées à des prélèvements par sonde analysés par chromatographie en phase gazeuse pour obtenir les concentrations des espèces majoritaires dans les flammes étudiées.

Dans les travaux de Mercier et al. (2001) des flammes de CH_4/O_2 dopées en NO (1,8% de NO) ont été stabilisées à 1,5 kPa pour étudier le phénomène de recombustion en couplant les mesures de NO par FIL et le calibrage par CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy). Les mesures par CRDS ont été effectuées sur la bande A-X(0,2) afin de minimiser les perturbations liées à la présence d'espèces NO stables qui absorbent dans toute la chambre basse pression, la technique CRDS étant spatialement intégrée (prise en compte de l'absorption entre les 2 miroirs). L'incertitude sur la mesure de NO par CRDS a été estimée à ± 40 %.

Une autre étude a été réalisée sur les phénomènes de recombustion du NO [Atakan et Hartlieb (2000)]. Les concentrations de NO ont été mesurées dans des flammes riches ($1,5 \leq \Phi \leq 2,3$) de $C_3H_6/O_2/Ar$ dopées en NO et stabilisées à 5 kPa. L'excitation de NO a été

réalisée suivant la raie $Q_2(26)$ de la bande A-X(0,0) et le signal de fluorescence a été collecté en bande large à l'aide d'un filtre UG5 ($220 \leq \lambda$ (nm) ≤ 400).

Pillier et al. [Pillier (2003), Pillier et al. (2005)] ont mesuré les profils de concentration de NO dans des flammes de $CH_4/O_2/N_2$, $CH_4/C_2H_6/O_2/N_2$, $CH_4/C_3H_8/O_2/N_2$ et de $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/O_2/N_2$ à 4,4 kPa, dans une large gamme de richesse ($0,7 \leq \Phi \leq 1,25$). Les profils de concentration relative de NO, corrigés du quenching, ont été mesurés par FIL en excitant la raie $Q_2(27)$ de la bande A-X(0,0) à 226 nm et en collectant le signal de fluorescence sur la bande A-X(0,2) pour s'affranchir des perturbations liées à l'O_2. Le calibrage des profils de NO a été réalisée par CRDS et une méthode a été développée [Pillier et al. (2002)] pour prendre en compte le problème d'absorption parasite de NO autour de la flamme. Les mesures de NO ont été obtenues avec une incertitude absolue de ± 35 % et une incertitude relative de ± 10 %.

Van Essen et al. [van Essen et al. (2007), (2008)] ont étudié la formation de NO dans des flammes riches ($1,3 \leq \Phi \leq 1,5$) sur une large gamme de pression (3,3 à 101 kPa). Les mesures de NO ont été réalisées par FIL en excitant la raie $Q_1(16)$ de la bande A-X(0,0) et en collectant sur la bande A-X(0,3). Les profils de NO sont calibrés par la méthode du dopage en NO et une incertitude inférieure à 10% est annoncée sur la fraction molaire maximale de NO.

Williams et Fleming (2007) ont étudié la formation de NO dans des flammes de $CH_4/O_2/N_2$ et de $C_3H_8/O_2/N_2$ à 1,3 kPa dans une large gamme de richesse ($0,6 \leq \Phi \leq 1,2$). L'excitation de la FIL de NO a été effectuée sur la raie $R_1(18,5)$ de la bande A-X(0,0) et le signal collecté en large bande sur une plage spectrale de 245 à 265 nm. Les profils de NO ont été calibrés par dopage en NO et corrigés de la variation du quenching à partir de la mesure des décroissances temporelles du signal de fluorescence. Une incertitude d'environ 20% est annoncée.

Lamoureux et al. [Lamoureux et al. (2008), (2010)] ont mesuré des profils de NO dans des flammes de $CH_4/O_2/N_2$ dopées ou non avec des composés organiques volatils et des flammes de $C_2H_2/O_2/N_2$ à des richesses allant de 0,7 à 1,25 et à une pression de 5,3 kPa. Les profils de concentration relative de NO ont été obtenus par FIL en excitant la raie $Q_2(27)$ (ou $Q_1(23)$) de la bande A-X(0,0) et en collectant le signal sur la bande A-X(0,2). Le calibrage est effectué par la méthode du dopage en NO avec une incertitude de 15% et les profils sont corrigés du quenching.

Pour conclure, les signaux de FIL de NO mesurés dans les flammes basse pression peuvent être corrigés des variations de quenching en raison d'une décroissance temporelle du signal à basse pression suffisamment longue pour être mesurée, ceci ne sera plus possible dans le cas des flammes stabilisées à pression atmosphérique et à haute pression. Dans la plupart des études mentionnées ci-dessus le calibrage des signaux de fluorescence est réalisée à partir de la méthode par dopage en NO, le calibrage par CRDS est possible mais beaucoup plus délicate à interpréter en raison du caractère intégré de cette méthode d'absorption. La technique CRDS ne pourra pas être appliquée à haute pression en raison de forts gradients de température et de concentration.

3-2) Mesures de NO par FIL dans des flammes haute pression

Les mesures de NO par FIL (ou PLIF) dans des flammes haute pression ont été principalement réalisées par deux groupes de recherche : le groupe de N.M. Laurendeau (Purdue University) et le groupe de R.K Hanson (Stanford). Ces études sont résumées ci-après.

a) Etudes réalisées dans le groupe de N.M. Laurendeau

En 1995, Klassen et al. [Klassen et al. (1995)] ont réalisé des mesures de NO par FIL dans les gaz brûlés de flammes plates de $CH_4/O_2/N_2$ sur une gamme de pression allant de 0,1 à 1,46 MPa et de richesse allant de 0,5 à 1,6. L'excitation est réalisée suivant la raie $Q_2(27)$ de la bande A-X(0,0) et le signal de fluorescence est collecté sur la bande A-X(0,1). Comme il a été vu dans la précédente partie de ce chapitre, la raie $Q_2(27)$ est connue pour être peu sensible à la température sur la gamme de température des flammes de l'étude et l'O_2 interfère peu spectralement avec cette raie de NO. Les signaux de fluorescence ont été corrigés des variations de quenching (calculées) et calibrés par la méthode du dopage en NO dans une flamme de référence (Φ=0,8).

Les travaux de Thomsen et al. [Thomsen et al. (1997), (1999)] ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles de Klassen et al.. La comparaison entre les spectres d'excitation mesurés dans une flamme plate prémélangée de $CH_4/O_2/N_2$ et la même flamme où le N_2 a été substitué avec de l'argon a permis de mettre en évidence la problématique des interférences de l'O_2. L'étude de l'évolution du bruit de fond en fonction de la richesse (Φ=0,5-0,8) et de la pression (0,1-1,46 MPa) à différentes longueurs d'onde d'excitation a

permis de définir la longueur d'onde d'excitation optimale (raie $Q_2(27)$) pour laquelle le bruit de fond n'évolue quasiment pas avec la pression et la richesse. Comme nous le verrons dans la suite du manuscrit, cette étape est importante lors de le calibrage par dopage en NO (mesures en résonance et hors résonance) qui nécessite peu de variation du bruit de fond. Thomsen [Thomsen (1999), Thomsen et al. (2001)] présente également des mesures de profils de NO par FIL dans des flammes prémélangées à contre-courants stabilisées à haute pression. C'est la première fois que ces mesures sont réalisées sur cette configuration de brûleur. Des flammes de CH_4/air sont stabilisées sur une gamme de pressions de 0,1 à 0,5 MPa et une gamme de richesses variant de Φ=0,6 à 1,5. Ces mesures ont été obtenues avec le même schéma d'excitation/collection que ses précédents travaux (excitation selon la raie $Q_2(27)$, collection sur la bande A-X(0,1)). Les variations de quenching ont été prises en compte et la méthode du dopage en NO a été utilisée pour le calibrage. Les auteurs mentionnent des phénomènes d'instabilité des flammes dans leur brûleur à contre-courants pour une pression supérieure à 0,5 MPa.

Le brûleur à contre-courants permet également de stabiliser des flammes partiellement prémélangées ou de diffusion. Les études sur la formation de NO dans ce type de flammes ont été réalisées dans les travaux de Ravikrishna et al. à la pression atmosphérique [Ravikrishna et Laurendeau (2000a), (2000b)] et par Naik et al. à haute pression (0,1-1,5 MPa) [Naïk et Laurendeau (2004a), (2004b), (2008) et Ravikrishna et al. (2004)].

Naïk et Laurendeau [Naïk et Laurendeau (2004b)] ont comparé des mesures de NO dans des flammes de diffusion de $CH_4/O_2/N_2$ à haute pression, effectuées en excitant la raie $Q_2(26,5)$ et l'ensemble de raies $P_1(23,5)$, $Q_1+P_{21}(14,5)$, $Q_2+R_{21}(20,5)$. La collection est réalisée sur la bande A-X(0,1). Les auteurs obtiennent un meilleur rapport signal/bruit en utilisant l'ensemble de raies $P_1(23,5)$, $Q_1+P_{21}(14,5)$, $Q_2+R_{21}(20,5)$.

b) Etudes réalisées dans le groupe de R.K. Hanson

L'ensemble de raies $P_1(23,5)$, $Q_1+P_{21}(14,5)$, $Q_2+R_{21}(20,5)$ a été utilisé pour la première fois dans les travaux de Battles et Hanson (1995) pour réaliser des mesures de NO dans des flammes non prémélangées de CH_4/air très pauvres (Φ=0,4) à haute pression (de 0,1 à 1 MPa). Le choix de cette raie d'excitation, assez bien isolée des autres raies, a permis de minimiser la contribution de l'O_2, présent en quantité importante dans les flammes pauvres. Le signal de fluorescence a été collecté en large bande (filtre UG5, 230 $< \lambda$ (nm) < 400). Les

résultats obtenus par LIF, corrigés du quenching, ont été comparés à des mesures par analyseur de NOx après prélèvement par sonde.

En 1996, Di Rosa et al. (1996) ont publié des travaux portant sur l'étude expérimentale et théorique des spectres d'excitation/détection de la FIL de NO et de O_2 dans les gaz brûlés de flammes plates à haute pression (0,1-1 MPa). Des mélanges pauvres (Φ=0,63) de $CH_4/O_2/N_2$ et de $CH_4/O_2/Ar$ ont été étudiés. Les auteurs ont montré que la méthode consistant à collecter la fluorescence sur deux fenêtres spectrales différentes (230-290 et 310-400 nm) permet de corriger les signaux de fluorescence de NO de la contribution de l'O_2.

En 1997, Schulz et al. [Schulz et al. (1997)] ont réalisé des mesures de FIL de NO dans des flammes plates à haute pression en utilisant la raie O_{12} de la bande A-X(0,2) pour l'excitation et les bandes A-X(0,0) et A-X(0,1) pour la collection. Des spectres d'excitation et d'émission ont été mesurés dans une flamme pauvre (Φ=0,9) de $CH_4/O_2/N_2$ dopée à 370 ppm de NO sur une gamme de pression de 0,1 à 4 MPa. Les auteurs montrent que l'excitation sur la bande A-X(0,2) permet de supprimer les problèmes d'interférences avec les signaux Raman, Rayleigh et LIF d'autres espèces telles que l'O_2.

En 1999, les mêmes auteurs [Schulz et al. (1999)] ont réalisé des mesures de NO par FIL dans des flammes plates laminaires prémélangées de méthane/air et n-heptane/air sur une gamme de richesse Φ=0,9-1,8, stabilisées à des pressions allant de 0,1 à 8 MPa. L'excitation est réalisée sur la raie O_{12} de la bande A-X(0,2) et le signal de fluorescence est collecté sur les trois bandes A-X(0,0), A-X(0,1) et A-X(0,3). Des tests de saturation réalisés à 0,1-0,5-1 et 2 MPa ont montré que la limite du comportement linéaire du signal de fluorescence en fonction de l'énergie laser était repoussée quand la pression augmente.

En 2002, l'étude de Bessler et al. [Bessler et al. (2002a)] avait pour but de comparer différentes raies d'excitation de la bande A-X(0,0) de NO dans des flammes plates stabilisées à haute pression (jusque 6 MPa). Cinq longueurs d'onde d'excitation ont été choisies : la raie $Q_2(27)$ à 225,58 nm, l'ensemble de raies $P_1(23,5)$, $Q_1+P_{21}(14,5)$, $Q_2+R_{21}(20,5)$ à 226,03 nm utilisée par Battles et Hanson [Battles et Hanson (1995)] ou DiRosa et al. [DiRosa et al. (1996)], la raie $R_1+Q_{21}(21,5)$ à 225,25 nm utilisée dans les travaux de Bräumer et al. [Bräumer et al. (1995)] et deux nouveaux schémas d'excitation ; à savoir, l'ensemble de raies

R_1+Q_{21}(26,5), Q_2+R_{12}(34,5), P_1(40,5) à 224,82 nm et la raie P_2+Q_{12}(1,5-4,5) à 226,87 nm qui permettent de minimiser les interférences avec l'O_2. Les spectres de fluorescence sont obtenus sur toute la gamme de longueurs d'ondes 220-300 nm grâce à l'utilisation d'un spectromètre imageur et d'une caméra ICCD. Les spectres d'excitation et de collection sont effectués pour des mélanges de $CH_4/O_2/N_2$ dopés à 300 ppm de NO à différentes richesses ($0,83 \leq \Phi \leq 1,14$) sur une gamme de pression de 0,1 à 6 MPa. Parmi les cinq schémas d'excitation proposés, les auteurs montrent que l'ensemble de raies P_1(23,5), Q_1+P_{21}(14,5), Q_2+R_{21}(20,5) à 226,03 nm permet d'obtenir le meilleur rapport signal/bruit tout en minimisant les interférences de l'O_2. Les auteurs montrent que dans leurs conditions de flammes plates à haute pression, cette transition offre un avantage certain par rapport à la raie Q_2(27) fréquemment utilisée. En utilisant ce schéma d'excitation, Bessler et al. [Bessler et al. (2002b)] ont effectué des mesures de NO par PLIF dans des flammes de $CH_4/O_2/N_2$ pauvres (Φ=0,95) de 0,1 à 6 MPa. Les signaux de fluorescence ont ensuite été calibrés par dopage en NO de 300 à 600 ppm. Une incertitude de 11% sur les mesures de NO est annoncée.

En 2003, Bessler et al. [Bessler et al. (2003a)] présentent leurs travaux sur la bande vibrationnelle A-X(0,1). Trois ensembles de raies d'excitation sont comparés : R_1+Q_{21}(16,5), P_2+Q_{12}(32,5), P_{21}(22,5), O_{12}(40,5) à 235,55 nm, P_1(25,5), R_1+Q_{21}(11,5), Q_1+P_{21}(17,5) à 235,87 nm et R_1+Q_{21}(22,5), Q_1+P_{21}(8,5), Q_2+R_{12}(17,5) à 236,22 nm utilisés dans les travaux de Jamette et al. [Jamette et al. (2001a), (2001b)] pour des mesures de NO par PLIF dans un moteur diesel. Les auteurs montrent, qu'en milieu riche (peu d'O_2), l'excitation utilisée par Jamette et al. présente le meilleur rapport signal/bruit et est peu affectée par le décalage en longueur d'onde lorsque la pression augmente. Cependant pour les flammes pauvres, une excitation à 235,87 nm est plus avantageuse car elle réduit les interférences liées à l'O_2. Selon les auteurs, l'ensemble de raies R_1+Q_{21}(16,5), P_2+Q_{12}(32,5), P_{21}(22,5), O_{12}(40,5) à 235,55 nm, ne présente aucun avantage en termes de signal et de réduction des interférences.

Bessler et al. [Bessler et al. (2003b)] présentent ensuite un bilan de leurs travaux en comparant les schémas d'excitation/détection utilisant les trois bandes vibrationnelles A-X(0,0), A-X(0,1) et A-X(0,2). Ces travaux ont été résumés dans la partie 2-1 de ce chapitre.

En 2007, Lee et al. [Lee et al. (2007)] ont développé une méthode permettant de faire des mesures quantitatives de NO par PLIF dans des flammes plates prémélangées de CH_4/air dopées à 300 ppm de NO sur une gamme de pression 0,1-6 MPa et de richesse Φ=0,9-1,1.

L'excitation est réalisée à 226,03 nm suivant l'ensemble de raies $P_1(23,5)$, $Q_1+P_{21}(14,5)$, $Q_2+R_{21}(20,5)$ et la collection se fait en large bande sur plusieurs fenêtres de détection simultanément. La première fenêtre spectrale centrée à 254 nm (FWHM=17,5 nm) est utilisée pour optimiser le signal de NO, la seconde est centrée à 280 nm (FWHM=12 nm) et permet de corriger les signaux des interférences avec l'O_2, la troisième est centrée à 340 nm (FWHM=10 nm) et permet de prendre en compte le signal dû à l'absorption du CO_2.

Notons enfin l'étude de Driscoll et al. [Driscoll et al. (2002)] qui ont mesuré pour la première fois un profil de NO par FIL dans une flamme de diffusion de $CH_4/O_2/N_2$ à pression atmosphérique à l'aide d'un laser picoseconde. Le laser picoseconde permet de mesurer le temps de décroissance de la fluorescence et donc le taux de quenching. Les résultats obtenus sont comparés à des calculs de quenching et les résultats sont en accord.

En conclusion, nous avons souligné dans ce chapitre les difficultés expérimentales auxquelles nous serons confrontés lors des mesures de NO par FIL dans nos flammes à contre-courants haute pression. L'étude bibliographique permet de dégager des pistes, notamment une excitation de la FIL suivant la bande vibrationnelle A-X(0,0), préconisée par Bessler et al. [Bessler et al. (2003b)] dans les flammes de petit diamètre (diamètre interne de notre brûleur = 7mm), permettra d'obtenir un bon rapport signal/bruit tout en limitant les phénomènes d'absorption et de trapping et les interférences avec d'autres espèces (O_2, CO_2, H_2O). Une étude spectroscopique effectuée dans nos conditions de flamme et permettant de choisir le schéma optimal d'excitation/détection de la FIL, sera présentée dans le chapitre IV de ce manuscrit.

CHAPITRE II

Dispositif expérimental

---

1) Le brûleur à contre-courants haute pression…… 33
1-1) L'enceinte haute pression et ses éléments…… 35
1-2) Circuit d'alimentation en gaz et éléments de sécurité…… 37

2) Fluorescence Induite par Laser…… 40
2-1) Dispositif d'excitation…… 41
a) Laser Nd-YAG…… 42
b) Laser à colorant…… 43
c) Génération de faisceaux UV…… 44
2-2) Dispositif de collection…… 45
a) Spectromètre…… 45
b) Photodiode…… 46
c) Photomultiplicateur…… 46
d) Oscilloscope numérique…… 48

3) Conditions des flammes stabilisées à haute pression…… 48
3-1) Synthèse des flammes stabilisées…… 48
3-2) Etirement et nombre de Lewis des flammes stabilisées…… 51
a) Calcul de l'étirement…… 52
b) Calcul du nombre de Lewis…… 55

Chapitre II – Dispositif expérimental

Le dispositif de stabilisation de flammes utilisé lors de ce travail a été développé durant la thèse d'Alexis Matynia [Matynia (2011)]. Ce dispositif sera donc décrit ici dans sa globalité mais de nombreux détails sont disponibles dans ces travaux [Matynia et al. (2012a), (2012b)].

1) Le brûleur à contre-courants haute pression

Dans ce travail, l'ensemble des flammes laminaires de prémélanges étudiées a été stabilisé à pression atmosphérique et à haute pression (jusqu'à 0,7 MPa) à l'aide de deux brûleurs identiques placés en configuration à jets opposés ou contre-courants. La figure II-1 représente une coupe des brûleurs à contre-courants. Dans ce type de brûleur, 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 (résolution spatiale). De plus, les pertes de chaleur aux brûleurs sont très faibles et, par conséquent, les flammes sont quasi-adiabatiques.

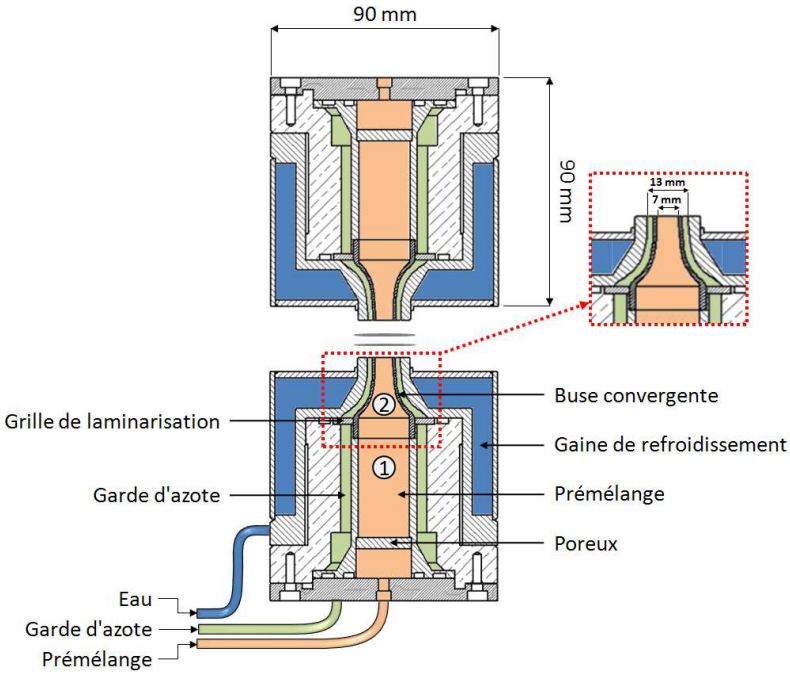


Figure II-1 : coupe des brûleurs à contre-courants.

Les brûleurs sont alimentés symétriquement par un prémélange (dans notre cas : mélange CH_4/Air ou mélange CH_4/H_2/Air). Le poreux placé en bas du cylindre (1) par lequel passe le

prémélange et la forme des convergents (2), inspirée de la relation empirique proposée dans la thèse de Rolon [Rolon (1988)], permettent d'uniformiser la vitesse de l'écoulement laminaire à la sortie du brûleur (diamètre de sortie de 7 mm). Ainsi la stabilité des flammes est améliorée à haute pression. Une circulation annulaire d'azote appelée « garde d'azote » (diamètre de sortie de 13 mm) circule autour du prémélange afin de limiter les échanges de chaleur avec les brûleurs et les perturbations dues aux recirculations des gaz brûlés dans l'enceinte.

Un circuit fermé d'eau permet de refroidir les brûleurs. Le brûleur du haut est le premier à être refroidi puis celui du bas. Cette configuration permet d'homogénéiser au mieux la température des gaz frais entre les deux brûleurs, le brûleur du haut étant partiellement chauffé par les gaz brûlés. Un bain thermostaté (Fischer Scientific, modèle Cryo_Polystat®18241) contrôle la température de l'eau qui est légèrement chauffée (entre 30 et 50°C selon le cas) afin d'éviter toute formation de gouttelettes d'eau sur la surface des brûleurs pouvant ainsi perturber la stabilité de la flamme. Lors des travaux de Matynia et al. [Matynia (2011), Matynia et al. (2012b)] l'influence de la température des gaz frais sortant du brûleur du haut sur les profils de fractions molaires de OH a été étudiée numériquement. Les résultats ont montré que les profils de fractions molaires de OH sont relativement peu sensibles à la variation de température du brûleur du haut, les variations de la concentration maximale de OH observées restent dans le domaine d'incertitude de la mesure.

Il est possible de régler l'écartement entre les brûleurs et leur positionnement l'un par rapport à l'autre. Le brûleur du haut est solidaire d'une plaque en inox maintenue sur trois colonnes, sa position en hauteur, c'est-à-dire l'écart entre les brûleurs, est ajustée au moyen d'écrous de serrage, avec une précision de ± 200 μm. Cet écart est ensuite mesuré plus précisément à l'aide du faisceau 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 tendre vers l'adiabaticité. Dans nos conditions, l'écart entre les brûleurs est fixé à 10 mm. Afin de faire coïncider les axes des deux brûleurs, le brûleur du bas est solidaire d'une plaque pouvant être déplacée latéralement sur une course de ± 2 mm.

L’allumage des flammes est réalisé à pression atmosphérique par la technique du fil chaud, le filament utilisé est un fil de kanthal monté sur un bras rétractable. Un électroaimant permet de placer momentanément le filament au centre des brûleurs lors de l’allumage, il est ensuite replacé sur le côté des brûleurs une fois la combustion initiée.

L’ensemble (c'est-à-dire les brûleurs à contre-courants) peut être déplacé verticalement au moyen d’une vis à rouleaux satellites de pas 0,3 µm (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, intégrant un driver et un contrôleur (ELMO Basoon Servo drive), permet de piloter manuellement le moteur. La précision de repositionnement est de ± 30 µm.

Les brûleurs et le système de déplacement sont installés dans une enceinte haute pression, décrite ci-après.

1-1) L’enceinte haute pression et ses éléments

L’enceinte et ses éléments sont schématisés sur les figures II-2 et II-3.

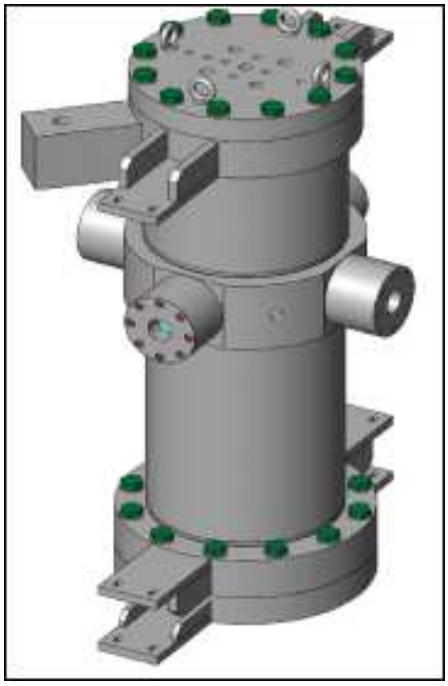


Figure II-2 : schéma de l’enceinte haute pression.

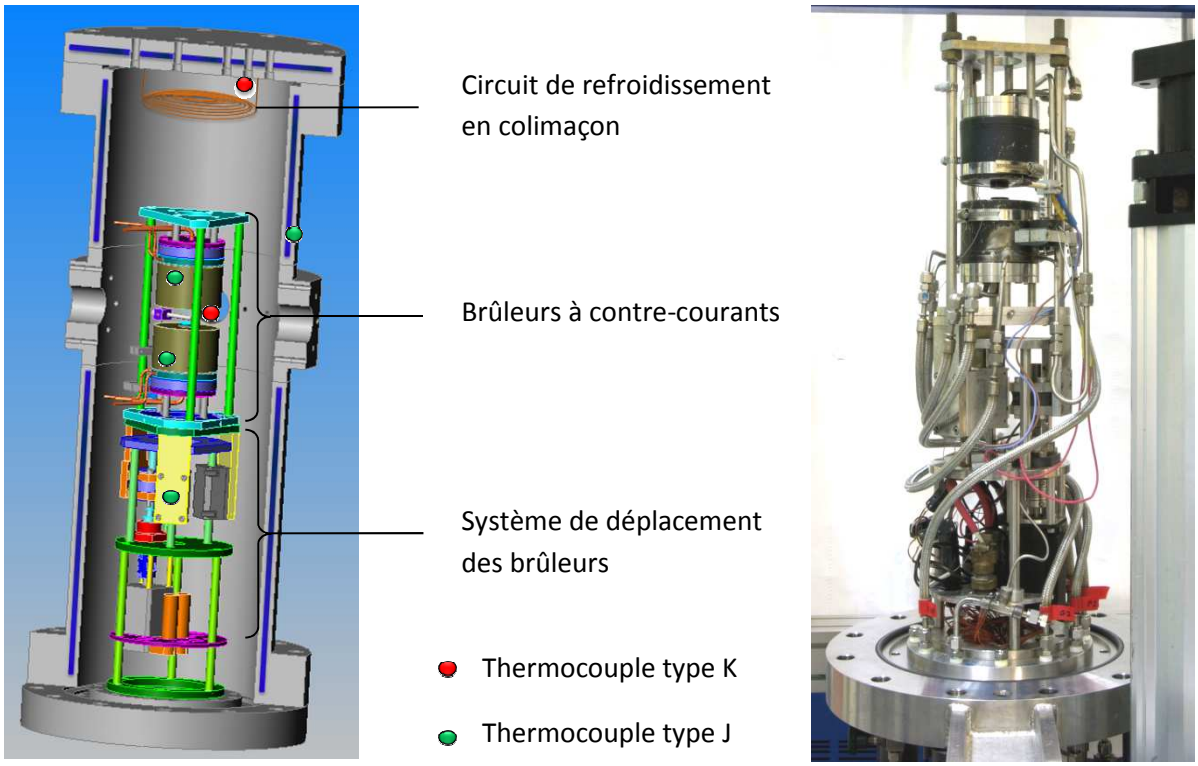


Figure II-3 : schéma et photographie des éléments situés dans l'enceinte haute pression.

L'enceinte cylindrique haute pression est en acier inoxydable 316 L. Son volume est de 41,5 litres. Elle est éprouvée pour supporter une pression de 6 MPa et une température de paroi interne de 200°C. Ses dimensions sont de 94 cm de hauteur totale pour 30 cm de diamètre externe et 25 cm de diamètre interne.

L'enceinte est refroidie au moyen d'une circulation d'eau dans une double paroi. La bride du haut est également refroidie par eau. Cependant, certains éléments fixés sur cette même bride ne peuvent pas supporter une température supérieure à 100°C. De ce fait, un système complémentaire de refroidissement constitué d'un serpentin en cuivre a été ajouté dans la partie haute de l'enceinte pour refroidir davantage les gaz brûlés avant leur évacuation.

Afin de réaliser les diagnostics laser et de visualiser les flammes, l'enceinte est équipée de quatre hublots en quartz ou en pyrex (épaisseur : 30 mm, diamètre : 60 mm). Le hublot de sortie du faisceau laser est incliné de 5° afin d'éviter le retour du faisceau sur lui-même. Une circulation d'azote pouvant être chauffée jusqu'à 80°C et arrivant sur la face interne des hublots permet d'éviter la condensation.

Plusieurs éléments sont connectés sur les parties inférieure et supérieure de l'enceinte. Des passages étanches situés sur la bride du bas permettent l'introduction des fluides (alimentation en gaz des brûleurs et eau de refroidissement) et des raccordements électriques (moteur de déplacement, allumeur, thermocouples). L'eau produite par la combustion et condensée sur les parois internes refroidies de l'enceinte, est évacuée au moyen d'une gouttière située sur la bride du bas vers une ampoule de collection.

En vue de limiter les effets de la corrosion liée à la circulation des gaz brûlés et donc de vapeur d'eau dans l'enceinte, la partie située sous les brûleurs (comprenant le système de déplacement et l'ensemble des connexions électriques) est protégée par un habillage en aluminium au sein duquel un courant d'azote circule.

L'évacuation des gaz brûlés se fait au travers de la bride du haut. Le système d'asservissement en pression 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 et permet d'adapter la vitesse de montée en pression de l'enceinte.

1-2) Circuit d'alimentation en gaz et éléments de sécurité

Deux types de mélanges sont étudiés au cours de ce travail : les mélanges $CH_4/O_2/N_2$ et $CH_4/H_2/O_2/N_2$. Le dispositif d'alimentation en gaz et les éléments de sécurité sont présentés dans la figure II-4.

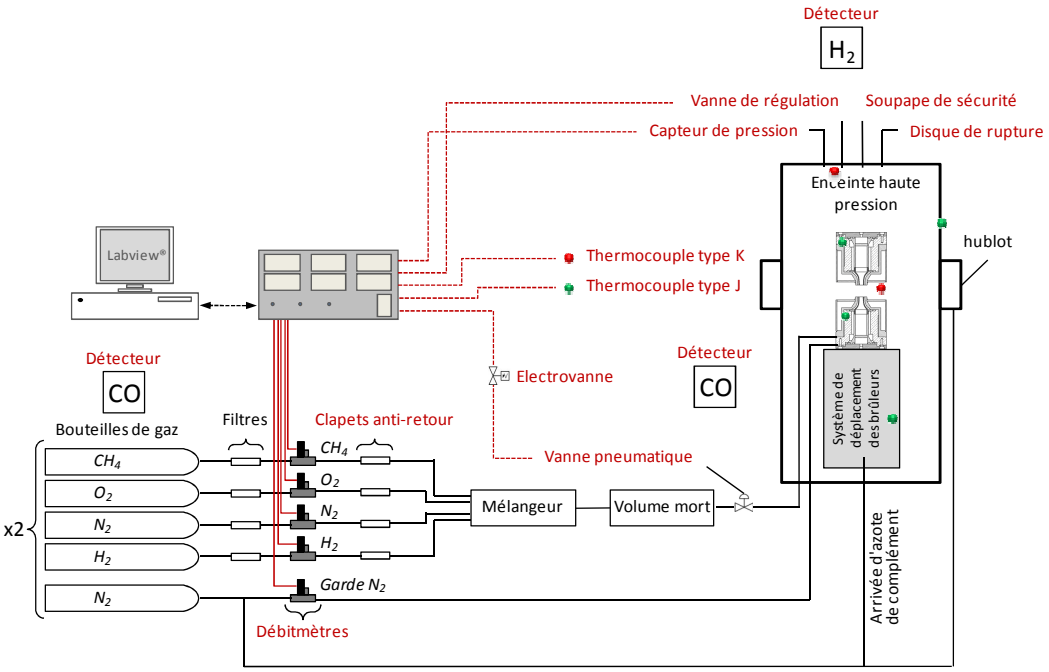


Figure II-4 : circuit d'alimentation en gaz et éléments de sécurité (en rouge).

Les gaz sont fournis par la société Air liquide, les détails sur la pureté des gaz sont présentés dans le tableau II-1. Dans ce même tableau sont également présentés les débitmètres massiques utilisés ainsi que leur gamme de débit respectif pour chacun de ces gaz. Les débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques Brooks (5850S et 5850TR) pilotés par un programme Labview® développé au sein du laboratoire. Le circuit d'alimentation du brûleur du bas est identique et totalement indépendant de celui du haut.

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
CH_4	N35	5	10	10	X	20	200	250	99,95	5850S	0 - 0,5
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
H_2	ALPHAGAZ 2	0,5	0,1	0,1	0,1	X	2	0,1	99,999	5850S	0 - 0,15
N_2 (garde)	I	40	X	X	X	X	X	X	99,5	5850TR	0 - 15

Tableau II-1 : pureté des gaz utilisés et débitmètres correspondants.

Des filtres sont placés en sortie des bouteilles de gaz afin de protéger les débitmètres d'éventuelles impuretés et des clapets anti-retour sont placés 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'optimiser la stabilité des flammes. Les circulations d'azote utilisées pour limiter la condensation sur les hublots et la corrosion sur le système de déplacement sont prélevées sur le circuit des gardes d'azote. La régulation de ces débits se fait au moyen de vannes manuelles.

L'utilisation du dispositif de brûleurs à contre-courants dans une enceinte à haute pression nécessite plusieurs éléments de sécurité. Sur cette installation, un automate permet de gérer l'ensemble de ces éléments. En particulier, le contrôle de la température est un élément clé. Pour ce faire, six thermocouples sont répartis en différents points de l'enceinte (cf. thermocouples sur la figure II-4). Un thermocouple situé près de la flamme permet la mesure de la température des gaz brûlés et informe de la présence ou non de la flamme (extinction ou retour de flamme). Si cette température descend en dessous d'une température seuil fixée par l'opérateur (dans notre cas : 80°C) alors l'automate active immédiatement une électrovanne couplée à deux vannes pneumatiques qui coupent instantanément les gaz (remise à zéro des consignes). L'automate permet également de contrôler la pression dans l'enceinte au moyen de la vanne de régulation (Kämmer, modèle 030037-IP) couplée au capteur de pression. Si la pression dans l'enceinte dépasse la pression d'épreuve de 6 MPa, une soupape de sécurité (Swagelok, modèle R4-C) s'ouvre à 5,5 MPa et un disque de rupture (OSECO, modèle FSTD) éclate à 6 MPa. Enfin, des capteurs de monoxyde de carbone et d'hydrogène sont disposés à proximité de l'enceinte et des bouteilles de gaz afin de prévenir l'opérateur de toute fuite dangereuse.

2) Fluorescence Induite par Laser

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de NO par Fluorescence Induite par Laser est présenté à la figure II-5.

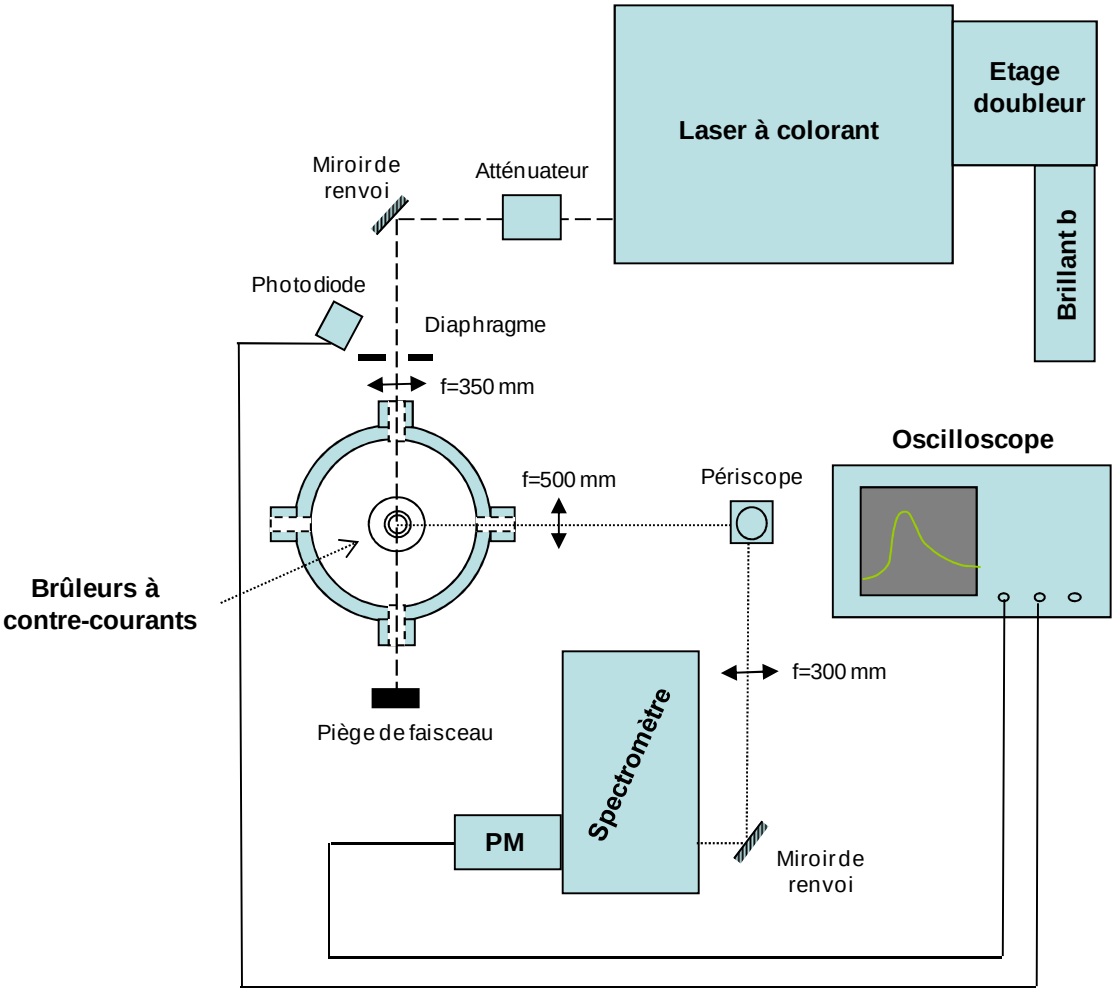


Figure II-5 : schéma du dispositif utilisé pour la FIL de NO.

Le dispositif de mesure mis en place pour la Fluorescence Induite par Laser est composé d'une partie excitation et d'une partie collection. Le faisceau laser de 6 mm de diamètre sortant du laser à colorant a une longueur d'onde d'environ 226 nm, accordée suivant une ou plusieurs transitions rotationnelles de NO suivant la bande vibrationnelle A-X(0,0). L'énergie par impulsion du faisceau, supérieure à 2 mJ, est atténuée afin de s'assurer de travailler en régime linéaire de fluorescence. Pour se faire, un atténuateur variable est placé en sortie du laser. Celui-ci est composé d'un prisme de Glan-Taylor et d'une lame demi-onde. La rotation de la lame demi-onde entraîne une modification de la polarisation du faisceau et le prisme de

Glan-Taylor permet, quant à lui, de ne transmettre que la contribution du faisceau ayant une polarisation verticale. Le faisceau est renvoyé à 90° par un miroir diélectrique orientable puis focalisé au centre des brûleurs au moyen d'une lentille plan-convexe de focale 350 mm. Un diaphragme placé avant la lentille permet d'isoler le faisceau laser des éventuelles réflexions parasites qui pourraient perturber la mesure au niveau du volume focal. L'énergie du faisceau injecté entre les brûleurs est mesurée derrière le diaphragme au moyen d'un joulemètre (Gentec, modèle QE12SP-H-MB-D01 + amplificateur QE-X). Un piège à faisceau bloque le faisceau divergent sortant de l'enceinte. Pour prendre en compte les variations d'énergie lors des mesures, une photodiode (Newport, modèle 818-BB-22) collecte une partie de la lumière diffusée. Il est vérifié que cette intensité diffusée est proportionnelle à l'énergie laser injectée entre les brûleurs. Le signal mesuré par la photodiode est envoyé vers l'oscilloscope.

La fluorescence est collectée au centre des brûleurs au moyen d'un couple afocal de lentilles de focale 500 mm et 300 mm puis est focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre de focale 500 mm (Acton, modèle Spectrapro 2500i). Afin d'avoir une bonne résolution spatiale, un périscope permettant de faire pivoter de 90° l'image du volume de collection est installé entre les deux lentilles. Le volume de mesure au centre des brûleurs est défini grâce à l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre et du grandissement optique de 1,67 qui fixent les dimensions du volume de mesure à 167 µm de haut et 6,68 mm de largeur. Le spectromètre est équipé d'un réseau de 1200 traits/mm dont la réponse spectrale est optimisée à 300 nm. La fente de sortie du spectromètre est ajustée pour sélectionner la bande passante de collection de la fluorescence. Le signal de fluorescence est capté par un photomultiplicateur (Photonis, modèle XP2020Q), placé en sortie du spectromètre, puis transformé en un signal électrique qui est envoyé vers l'oscilloscope pour être mesuré.

2-1) Dispositif d'excitation

En vue d'obtenir un faisceau laser dont la longueur d'onde est accordée autour de 226 nm suivant une ou plusieurs transitions ro-vibrationnelles de la bande A-X (0,0) de NO, on utilise un laser à colorant pompé par un laser impulsionnel Nd :YAG émettant à 1064 nm et doublé en fréquence à 532 nm. Le faisceau issu du laser à colorant est à son tour doublé en fréquence puis mélangé au faisceau résiduel à 1064 nm du laser Nd :YAG pour obtenir la longueur d'onde désirée. Chacun des éléments de ce dispositif laser est décrit ci-après et l'ensemble des trajets optiques est présenté sur la figure II-6.

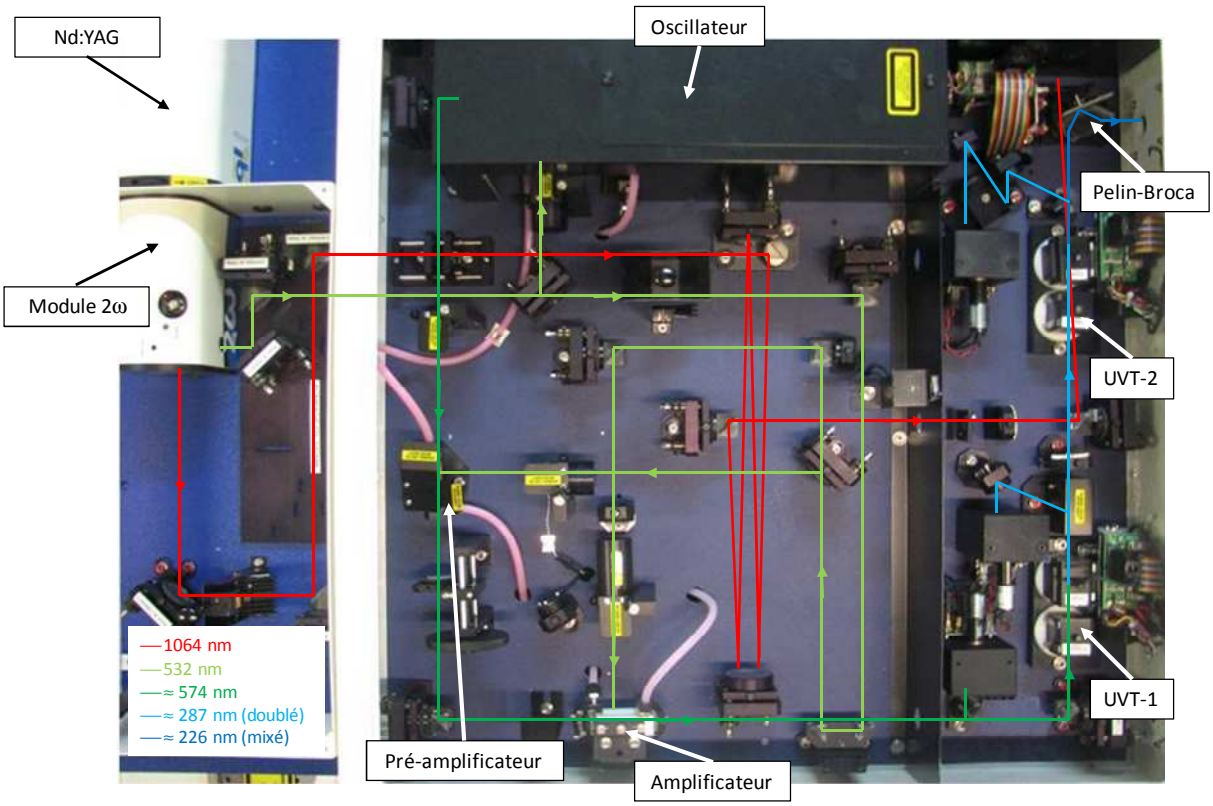


Figure II-6 : schéma des trajets optiques au sein du dispositif laser.

a) Laser Nd-YAG

De l'anglais Yttrium Aluminium Garnet, le laser Nd-YAG est un laser dont le milieu actif est composé d'une matrice solide ($Y_3Al_5O_{12}$) dopé en ions Néodyme. Le modèle utilisé est un Brillant B, de la marque Quantel. Il s'agit d'un laser pompé par lampes flash, cadencé à 10 Hz, et délivrant des impulsions de 6 ns avec une énergie de l'ordre de 700 mJ par impulsion à la longueur d'onde de 1064 nm. Le diamètre du faisceau est de l'ordre de 9 mm. Par ailleurs, le laser est équipé d'un module d'injection de faisceau monochromatique dans la cavité permettant l'obtention d'un faisceau monomode longitudinal à 1064 nm, et de largeur de raie de l'ordre de 0,005 cm^{-1}.

Avant d'entrer dans le laser à colorant, le faisceau laser est doublé en fréquence, avec une efficacité de presque 50%, à travers un cristal de KDP (Potassium Di-hydrogène Phosphate) contenu dans un module 2ω. Le doublage en fréquence s'obtient par le biais d'une propriété non linéaire de la biréfringence du cristal de KDP. Ainsi, pour une orientation donnée du cristal par rapport à la polarisation du faisceau incident et un angle d'incidence donné, il résulte en sortie du cristal 2 faisceaux, confondus, à 532 nm et 1064 nm, de polarisations croisées. Lorsque le doublage s'opère on parle alors d' « accord de phase » (ou « phase-

matching » en anglais). Un miroir dichroïque permet de séparer le faisceau à 532 nm du faisceau résiduel à 1064 nm. L'énergie du faisceau à 532 nm est de l'ordre de 275 mJ par impulsion.

b) Laser à colorant

Le laser à colorant est un laser où le milieu actif est un liquide en circulation dans une cuve, composé d'un solvant dans lequel est dissout un colorant. La nature du solvant et du colorant vont permettre de sélectionner la bande d'émission. A l'instar du laser Nd :YAG où le milieu actif est excité par des lampes flash, dans le laser à colorant c'est le faisceau laser issu du Nd :YAG qui est source d'excitation du colorant. La cavité du laser à colorant, appelée oscillateur, a la particularité d'avoir comme miroir de fond de cavité un réseau de diffraction qui, suivant son inclinaison, et donc de l'incidence du faisceau sur celui-ci, permet de sélectionner la longueur d'onde d'émission du laser à colorant et d'avoir ainsi un laser accordable avec une résolution spectrale qui dépend des caractéristiques du réseau utilisé. Dans le cas présent, le laser à colorant utilisé est le modèle TDL+ de Quantel. Celui-ci dispose d'un réseau de 2400 traits/mm permettant d'obtenir une largeur des raies d'émission de l'ordre de 0,06 cm^{-1}, soit environ 2 pm à la longueur d'onde de 574 nm. La rotation du réseau s'effectue au moyen d'une barre sinus de précision entraînée par un moteur pas-à-pas. La résolution spectrale de déplacement est de l'ordre de 0,3 pm/pas moteur, et la répétabilité de positionnement est de 1 pm. Dans le cadre de ce travail, le mélange de colorant retenu est composé de 75 % de Rhodamine 590 et de 25% de Rhodamine 610 diluées dans du méthanol. Ce mélange permet d'avoir un faisceau accordable autour d'une longueur d'onde optimisée à 574 nm. Comme indiqué plus haut, le faisceau à 532 nm issu du laser Nd :YAG sert de source de pompage pour le laser à colorant. Un premier miroir sur le trajet du faisceau à 532 nm permet de prélever environ 10 % pour le pompage du colorant de l'oscillateur. Le faisceau sortant de l'oscillateur, à environ 574 nm, a une énergie d'environ 100 µJ par impulsion. Ainsi, l'énergie de ce faisceau est amplifiée au travers de 2 cuves successives, le préamplificateur et l'amplificateur, pompés par les 90% résiduels du faisceau à 532 nm, respectivement 20 % pour le préamplificateur et 70 % pour l'amplificateur. Le faisceau ainsi obtenu à 574 nm en sortie de l'amplificateur a un diamètre de l'ordre de 6 mm, une énergie par impulsion d'environ 40 mJ et est polarisé verticalement. A noter que l'utilisation d'une cuve de type capillaire permet une meilleure uniformisation de l'intensité du laser sur une section du faisceau. Afin d'assurer une bonne stabilité temporelle de la longueur d'émission

du laser, l'ensemble du système laser (Nd :YAG et laser à colorant) est maintenu à température constante au moyen de nappes chauffantes fixées sur le dessous du châssis du laser.

c) Génération de faisceaux UV

Le passage d'un faisceau à 574 nm à celui à 226 nm se fait en deux étapes. Dans un premier temps, le faisceau à 574 nm est doublé en fréquence au travers d'un cristal de KDP, contenu dans un module appelé UVT-1. Tout comme pour le doublage en fréquence du faisceau à 1064 nm du Nd :YAG, l'accord de phase se fait en ajustant l'incidence du faisceau sur la face d'entrée du cristal, appelé cristal doubleur. La rotation du cristal se fait au moyen d'un moteur pas-à-pas piloté par ordinateur. Le module UVT-1 comprend également un second cristal non-biréfringent présentant le même indice de réfraction que le cristal de KDP, mais celui-ci, sous l'entrainement du moteur pas-à-pas, pivote en sens inverse du cristal de KDP afin de rattraper le décalage latéral du faisceau. Ce cristal est ainsi appelé compensateur. En sortie d'UVT-1, une lame de prélèvement renvoie une fraction du faisceau UV généré, à la longueur d'onde $\lambda_{\text{doublé}}$, vers une photodiode. La mesure de ce signal permet d'asservir la position du cristal doubleur et ainsi de maintenir l'accord de phase, tant dans le cadre d'utilisation à longueur d'onde fixe que lors de balayages spectraux du laser.

En sortie du cristal doubleur de fréquence, les faisceaux résultants à 574 nm et à 287 nm traversent un module UVT-2 composé d'un cristal mélangeur en BBO (β-Baryum Borate) et d'un compensateur, où ils sont superposés avec le faisceau résiduel à 1064 nm du Nd :YAG. Ce dernier, représenté en rouge sur la figure II-6, aura entre temps subi diverses réflexions le long d'un parcours appelé ligne à retard, et ce, afin de conserver la cohérence temporelle entre les impulsions laser à 574 nm (et donc 287 nm) et 1064 nm. Les faisceaux se croisent au milieu du cristal mélangeur. L'accord de phase entre les faisceaux à 1064 nm et 287 nm permet de générer un faisceau supplémentaire dont la longueur d'onde $\lambda_{\text{mixé}}$ est régie par l'expression suivante :

$$\frac{1}{\lambda_{mixé}} = \frac{1}{\lambda_{doublé}} + \frac{1}{1064} \qquad \text{(II-1)}$$

Les différents faisceaux sont ensuite séparés angulairement au travers d'un cristal Pelin Broca. Les deux autres faisceaux résiduels, à 574 nm et à 287 nm, sortant du laser sont

bloqués par un écran. On obtient au final un faisceau laser UV, centré autour de 226 nm, de largeur de raie 0,06 cm^{-1}, polarisé verticalement, de diamètre 6 mm et délivrant environ 5 – 6 mJ par impulsion. Le Pelin-Broca est asservi en position afin de toujours conserver le même axe de sortie pour le faisceau à 226 nm, notamment lors de balayages spectraux du laser à colorant.

Le fait de disposer d'un faisceau monochromatique à 1064 nm permet d'avoir une meilleure efficacité de mixage, ainsi qu'un faisceau résultant avec une largeur de raie plus étroite. En vue de conserver une bonne stabilité du phase-matching et donc de la longueur d'onde d'émission, les modules UVT-1 et UVT-2 sont également stabilisés en température.

Les différentes commandes du laser à colorant (i.e. balayage en fréquence, régulation en température et asservissement des différents cristaux : UVT-1, UVT-2 et Pelin-Broca) sont pilotées par ordinateur au moyen du programme constructeur QLVision.

2-2) Dispositif de collection

a) Spectromètre

Le spectromètre utilisé est un spectromètre imageur modèle ACTON SP2500i, utilisé en mode monochromateur. Celui-ci a une configuration Cherzy-Turner, avec une focale de 500 mm et une ouverture de f/6.5. Il est équipé de 3 réseaux gravés, montés sur tourelle et leurs caractéristiques sont présentées ci-dessous :

- 1 réseau 1800 traits/mm, blasé à 500 nm
- 1 réseau 2400 traits/mm blasé à 240 nm
- 1 réseau 1200 traits/mm blasé à 300 nm

Les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur ont une hauteur fixe de 4 mm, et leur largeur peut être ajustée manuellement au moyen de vis micrométriques, avec une résolution de 10 µm.

Le monochromateur peut être piloté par ordinateur au moyen du programme SpectraPro fourni par le fabricant.

Un étalonnage spectral du monochromateur est effectué au moyen d'une lampe à vapeur de mercure.

Dans le cadre de cette thèse, pour les mesures de fluorescence, le réseau à 1200 traits/mm a été utilisé et les largeurs des fentes d'entrée et de sortie étaient fixées, respectivement, à 100 µm et 1740 µm. La bande passante du spectromètre était alors de 2,8 nm, centrée sur 236 nm, en vue d'encadrer la bande d'émission A-X (0, 1) de NO.

b) Photodiode

La photodiode (Newport, modèle 818-BB-22) est utilisée au cours des mesures par FIL pour contrôler les variations d'énergie du laser et pour la synchronisation des acquisitions avec le photomultiplicateur et l'oscilloscope. Cette photodiode dispose d'un temps de montée inférieur à 1,5 ns. Sa courbe de réponse en fonction de la longueur d'onde est présentée à la figure II-7.

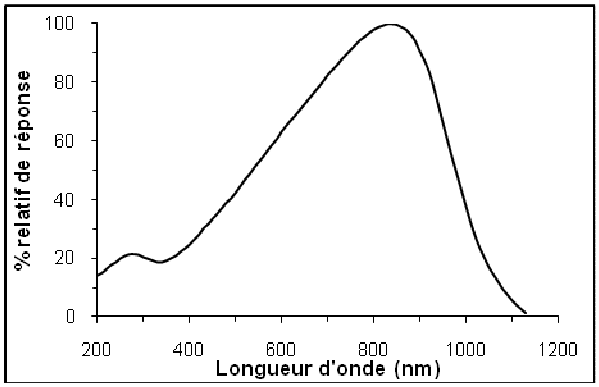


Figure II-7 : réponse spectrale de la photodiode Newport, modèle 818-BB-22 (données constructeur).

c) 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 II-8. Le temps de montée de l'anode du photomultiplicateur est de 1,5 ns.

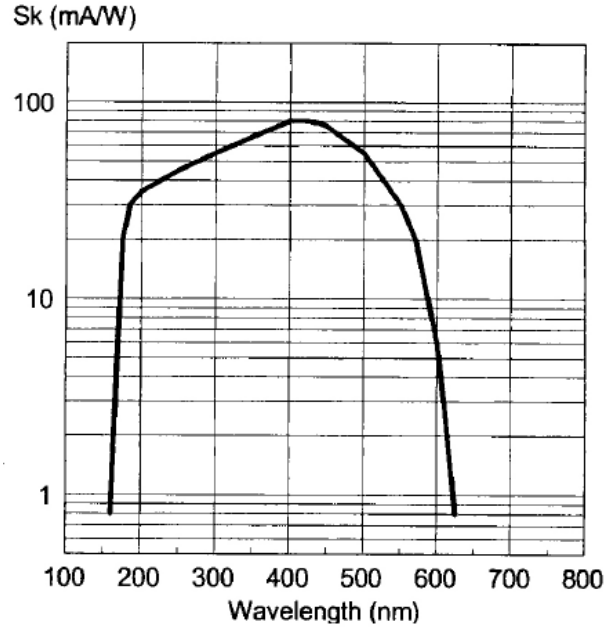


Figure II-8 : réponse spectrale du photomultiplicateur Photonis XP2020Q (données constructeur).

Lors des expériences, le photomultiplicateur est alimenté avec une tension de 2000V, ce qui permet d'obtenir un gain important de $3{,}5.10^6$ 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 II-9. La linéarité de la réponse du photomultiplicateur en fonction de la tension aux bornes a été vérifiée expérimentalement.

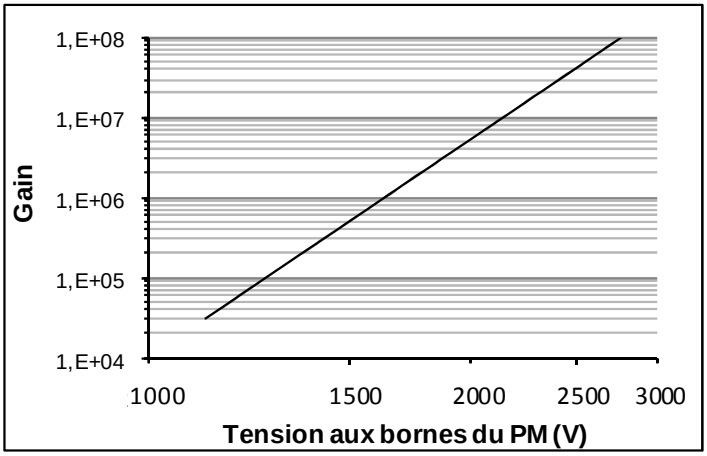


Figure II-9 :gain du photomultiplicateur Photonis XP2020Q en fonction de la tension (données constructeur).

d) Oscilloscope numérique

Les signaux issus de la photodiode 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. Le signal de fluorescence et l'énergie des tirs laser sont mesurés au pic temporel du signal.

Par ailleurs, l'oscilloscope peut être relié à un ordinateur via une connexion « LAN » (Local Area Network). L'acquisition se fait au moyen d'un programme Labview développé au laboratoire.

3) Conditions des flammes stabilisées à haute pression

3-1) Synthèse des flammes stabilisées

Deux types de mélanges sont étudiés dans ce travail : les mélanges $CH_4/O_2/N_2$ et $CH_4/H_2/O_2/N_2$. Les flammes laminaires de prémélange $CH_4/O_2/N_2$ sont strictement identiques aux flammes étudiées lors la thèse d'Alexis Matynia [Matynia (2011)]. La richesse varie de 0,7 à 1,2 et la pression de 0,1 à 0,7 MPa. Le rapport des fractions molaires de N_2 et O_2 est proche de celui de l'air (3,77).

Dans le cas des flammes $CH_4/H_2/O_2/N_2$, afin d'étudier l'effet de l'ajout d'hydrogène sur la formation des oxydes d'azote, 20% d'hydrogène est substitué au méthane (XH_2 / (XH_2+XCH_4) = 0,2, application Hythane®). Ces mélanges sont caractérisés par deux richesses différentes : la richesse globale ϕ_{C+H} et la richesse carbone ϕ_C définies par :

$$\phi_{C+H} = 2*\left(\frac{XCH_4}{XO_2}\right) + \frac{1}{2}*\left(\frac{XH_2}{XO_2}\right) \qquad \text{(II-2)}$$

$$\phi_C = 2*\left(\frac{XCH_4}{XO_2}\right) \qquad \text{(II-3)}$$

avec Xi : fraction molaire de l'espèce i

Afin de comprendre l'influence de l'hydrogène, nous avons étudié une flamme de $CH_4/H_2/O_2/N_2$ avec la même richesse carbone (même rapport carbone sur oxygène) que la flamme de $CH_4/O_2/N_2$. Il s'agit de la flamme à Φ_C=0,7. L'ajout d'H_2 permettant d'étendre le domaine d'inflammabilité vers l'ultra-pauvre, la richesse de la flamme $CH_4/H_2/O_2/N_2$ a été progressivement réduite de Φ_C 0,7 à 0,57 ; en dessous de cette valeur de richesse, les flammes sont instables. Les flammes de $CH_4/H_2/O_2/N_2$ ont été étudiées sur le même domaine de pression que les flammes de $CH_4/O_2/N_2$, soit de 0,1 à 0,7 MPa.

Les photographies des flammes stabilisées sont présentées dans la figure II-10. Elles ont été réalisées avec les mêmes paramètres de prise de vue.

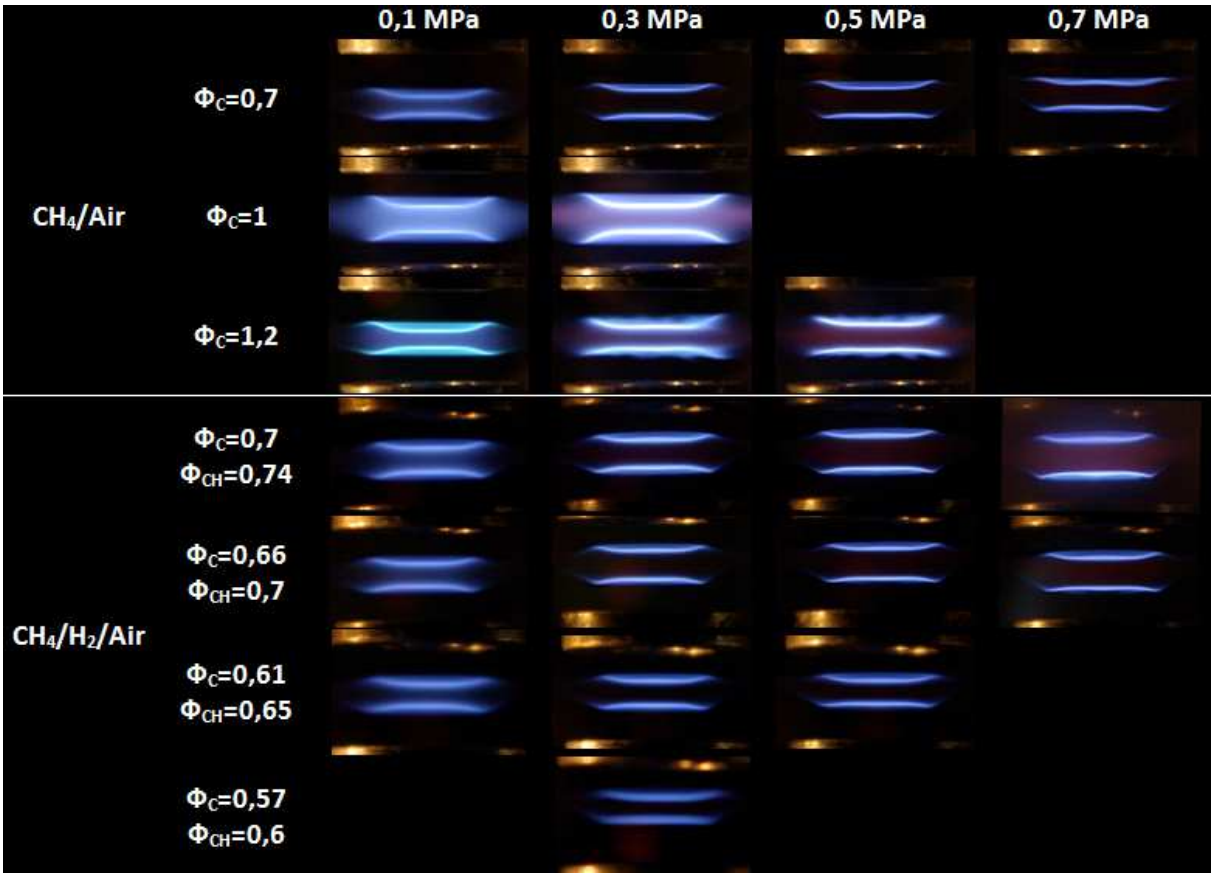


Figure II-10 : photographies de l'ensemble des flammes stabilisées.

L'ensemble des flammes stabilisées lors de ce travail permet une étude paramétrique de la formation de NO en fonction de la richesse (Φ_C de 0,57 à 1,2), de la pression (de 0,1 à 0,7 MPa) et de l'ajout d'hydrogène.

Lors des travaux de Matynia [Matynia (2011)], les tests de stabilité de flammes ont été effectués pour les mélanges $CH_4/O_2/N_2$. Le même type de test a été réalisé pour les mélanges

$CH_4/H_2/O_2/N_2$. Il a donc fallu étudier la stabilité de ces flammes et définir les nouveaux paramètres pour obtenir des flammes reproductibles et stables.

Une lunette de visée située sur l'un des quatre hublots de l'enceinte permet de s'assurer de la stabilité de la flamme (critère de stabilité : mouvements des fronts de flammes inférieurs à 100 µm). Dans un premier temps, les rapports de la vitesse du prémélange sur la vitesse de flamme laminaire pour les flammes pauvres de $CH_4/O_2/N_2$ sont utilisés comme référence (cf tableau II-2). Les vitesses de flammes laminaires pour les mélanges pauvres $CH_4/H_2/O_2/N_2$ sont calculées à l'aide du code de calcul PREMIX [Kee et al. (1993)] et du mécanisme cinétique GRI-Mech 3.0 [Smith et al. (1999)] dans le cas d'une flamme libre adiabatique. Les débits théoriques sont déduits puis ajustés lors des tests de stabilisation de flamme.

Le tableau II-2 regroupe les conditions de débits de l'ensemble des flammes stabilisées, ainsi que leur vitesse de flamme laminaire et leur température de flamme adiabatique calculées (code de calcul PREMIX [Kee et al. (1993)], mécanisme GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)]). Dans certaines conditions, il a été 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 II-2. Les températures de refroidissement des brûleurs fixées par le bain thermostaté y sont également données. Les conditions de flammes en termes de fractions molaires sont présentées dans l'annexe III.

			Modélisation		Expérimental					
	Φ_C	Pression (MPa)	Vitesse de flamme laminaire (cm/s)(1)	Température adiabatique (°K)	Débits 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 Bain (°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
	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
	Φ_{CH} / Φ_C									
CH_4/H_2/Air	0,74 / 0,7	0,1	25,8	1907	1,86	83,2	89,5	3,2	1	303
		0,3	15,6	1917	3,71	57,3	61,6	3,7	1	313
		0,5	11,9	1918	4,29	41,0	44,1	3,4	1	323
		0,7	9,9	1919	4,96	33,8	36,4	3,4	1	323
	0,7 / 0,66	0,1	21,9	1837	1,58	70,6	76,0	3,2	1	303
		0,3	13,0	1845	2,79	43,1	46,3	3,3	1	313
		0,5	9,6	1846	3,47	33,1	35,6	3,4	1	323
		0,7	7,9	1848	3,99	27,2	29,3	3,4	1	323
	0,65 / 0,61	0,1	17,4	1754	1,26	56,4	60,4	3,2	1	303
		0,3	9,9	1760	2,02	31,1	33,3	3,1	1	313
		0,5	7,2	1762	2,62	25,0	26,8	3,5	1	323
	0,6 / 0,57	0,3	7,0	1673	1,51	23,4	25,1	3,3	1	313

(1) Code de calcul PREMIX [Kee et al. (1993)], mécanisme GRI-Mech 3.0[Smith et al. (1999)]
(2) Données expérimentales (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 II-2 : récapitulatif des conditions de stabilisation des flammes $CH_4/O_2/N_2$ et $CH_4/H_2/O_2/N_2$.

3-2) Etirement et nombre de Lewis des flammes stabilisées

Les flammes à contre-courants présentent un écoulement bidimensionnel et les flammes sont étirées. Plusieurs études [Law et al. (1994), Sun et al. (1996) et Sung et al. (1996)] ont été réalisées pour évaluer l'influence de l'étirement sur la structure de flamme et ont montré que la structure de flamme (profils de température et d'espèces majoritaires) des flammes prémélangées équidiffusives (i.e. un nombre de Lewis proche de 1) est peu affectée par les variations d'étirement en dehors des limites d'extinction. Quand le taux d'étirement

augmente, les profils de température et d'espèces se décalent progressivement par rapport à la surface du brûleur, mais les concentrations d'espèces majoritaires et la température restent inchangés. Afin de vérifier si nos flammes sont bien proches de l'équidiffusivité et peu influencées par l'étirement, les étirements et les nombre de Lewis ont été calculés pour chacune des flammes de l'étude.

a) Calcul de l'étirement

L'étirement est défini comme étant une modification locale de la surface de la flamme résultant des variations de vitesse d'écoulement. Dans les travaux de Chung et Law (1984), l'étirement est défini par :

$$K = \frac{1}{A} * \left(\frac{dA}{dt} \right) = \left(\vec{\nabla}.\vec{V}_{s,t} \right) + \left(\overrightarrow{V_f}.\vec{n} \right)\left(\vec{\nabla}.\vec{n} \right) \qquad \text{(II-4)}$$

Avec :

K : étirement de la flamme [s^{-1}]
A : aire d'un élément infinitésimal de la surface de la 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-11. 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 plus, pour une flamme stationnaire en position, les termes $(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})$ et $(\overrightarrow{V_f} \cdot \vec{n})$ sont nuls. Ainsi, la résolution de l'équation II-4 dans le cadre d'une flamme stabilisée à contre-courants aboutit à :

$$K = a \qquad \text{(II-5)}$$

où a est le taux d'étirement. De cette façon, l'étirement peut être déterminé à l'aide de la composante axiale ou radiale de la vitesse d'écoulement.

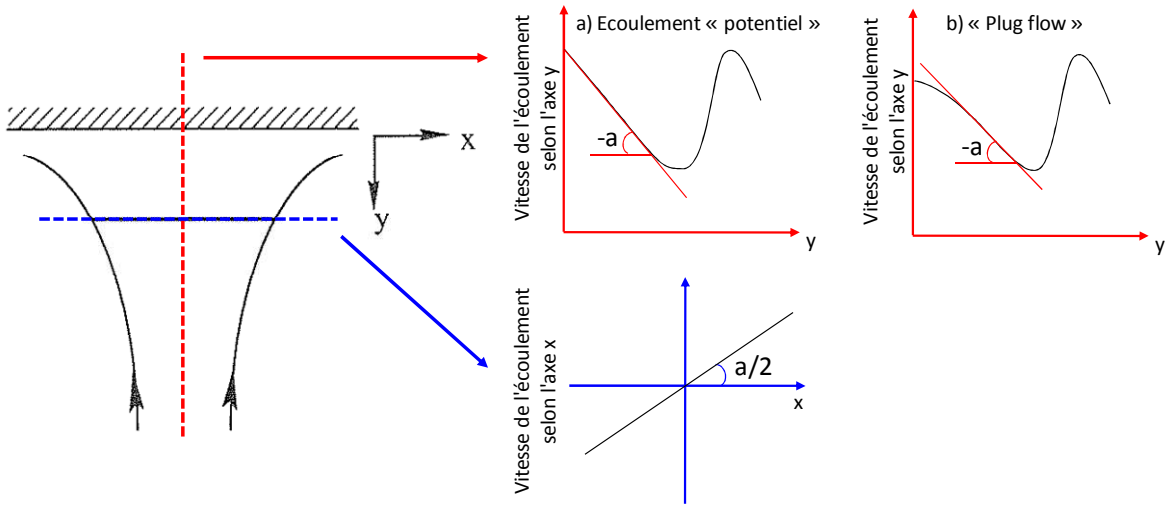


Figure II-11 : schéma de l'écoulement dans une flamme à contre-courants et détermination de l'étirement [Matynia (2011)]

La figure II-12 représente l'évolution de la vitesse axiale et de la température simulées sur l'axe de symétrie des brûleurs (code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)], mécanisme cinétique GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)]). Les demi-profils ont été représentés compte tenu de la symétrie des brûleurs. Les données représentées montrent que l'évolution de la vitesse d'écoulement est de type « plug-flow » (cas (b) de la figure II-11). Ce type d'écoulement est jugé plus réaliste en comparaison de l'écoulement de type « potentiel » (cas (a) de la figure II-11) où le gradient de la vitesse d'écoulement reste constant en amont de la flamme [Davis et al. (2001), (2002)]. L'étirement est déterminé en calculant le gradient au point d'inflexion du profil de vitesse dans une zone située avant la zone de diffusion thermique où l'influence du front de flamme ne se fait pas encore ressentir (cf. figure II-12).

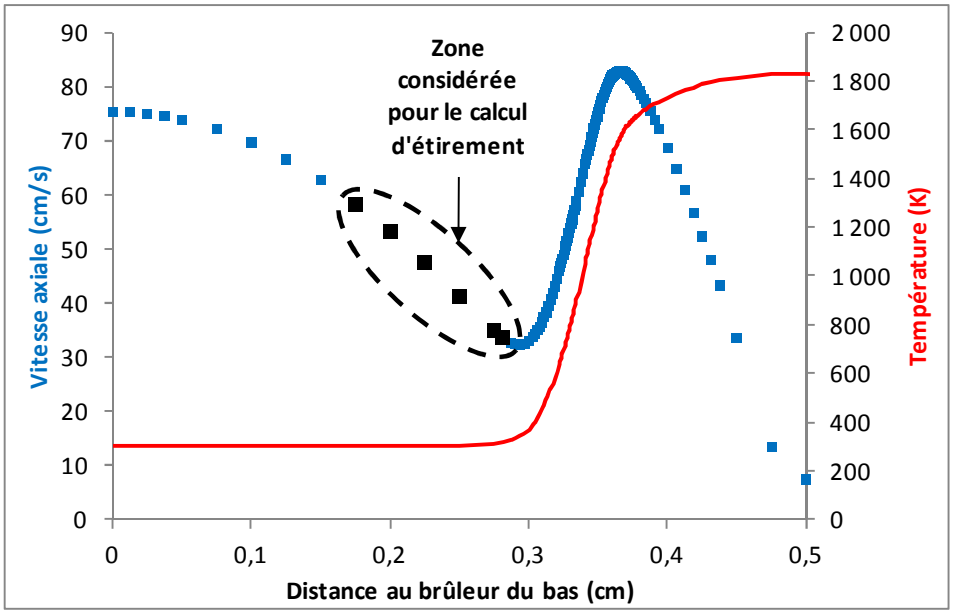


Figure II-12 : vitesse axiale et température des gaz le long de l'axe de symétrie des brûleurs.

L'étirement des flammes a donc été calculé à l'aide des profils de vitesse simulés. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau II-3.

	Pression (MPa)			
	0,1	**0,3**	**0,5**	**0,7**
CH_4/air Φ_C=0,7	259	149	118	116
CH_4/air Φ_C=1	493	515		
CH_4/air Φ_C=1,2	393	421	321	
CH_4/H_2/air Φ_C=0,7 / Φ_{CH}=0,74	324	255	169	141
CH_4/H_2/air Φ_C=0,66 / Φ_{CH}=0,7	264	174	136	112
CH_4/H_2/air Φ_C=0,61 / Φ_{CH}=0,65	198	124	74	
CH_4/H_2/air Φ_C=0,57 / Φ_{CH}=0,6		88		

Tableau II-3 : étirements des flammes étudiées dans le cadre de la mesure de NO par FIL, calculés à partir de la simulation (en s^{-1}).

Les résultats montrent que pour l'ensemble des flammes étudiées, excepté la flamme stœchiométrique, l'étirement diminue quand la pression augmente. Pour les mélanges $CH_4/H_2/O_2/N_2$, à une pression donnée, l'étirement diminue avec la richesse. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la vitesse de flamme quand la pression augmente et la richesse diminue.

b) Calcul du nombre de Lewis

Le calcul du nombre de Lewis s'appuie sur la méthode proposée par Clarke (2002), basée sur la diffusion du réactif limitant dans le mélange gazeux. Ainsi le nombre de Lewis est défini par :

$$Le = \frac{k_{mél}}{D_{i,mél}} \qquad \text{(II-6)}$$

Avec :

Le : nombre de Lewis [sans dimension]

$k_{mél}$: coefficient de diffusion thermique du mélange [$m^2.s^{-1}$]

$D_{i,mél}$: coefficient de diffusion massique du réactif limitant dans le mélange [$m^2.s^{-1}$]

Pour les calculs du nombre de Lewis des mélanges pauvres de méthane/air, le réactif limitant pris en compte est le CH_4. Pour les mélanges riches, le réactif limitant pris en compte dans le calcul est l'O_2. Pour les mélanges stœchiométriques le nombre de Lewis a été calculé dans les deux cas.

Pour les calculs du nombre de Lewis des flammes de $CH_4/H_2/O_2/N_2$, l'équation II-6 ne convient plus. En effet, comme le montre les travaux de Law et al. (2005) et de Dinkelacker et al. (2011), le calcul du nombre de Lewis prend en compte la partie hydrogène du mélange. Un nombre de Lewis effectif, noté Le_{eff} , est défini par :

$$Le_{eff} = 1 + \left(Y_{H_2} * \left(Le_{H_2} - 1\right) + Y_{CH_4} * \left(Le_{CH_4} - 1\right)\right) \qquad \text{(II-7)}$$

Avec :

Le_{eff} : nombre de Lewis effectif [sans dimension]

Y_i : fraction massique du combustible i considéré (ici H_2 et CH_4)

Le_i : nombre de Lewis du combustible i considéré (ici H_2 et CH_4)

D'autres expressions du nombre de Lewis sont mentionnées dans la littérature mais les différences obtenues sur le nombre de Lewis sont très faibles (<1,5 %). Le choix de l'équation II-7 utilisée par Law et al. (2005) s'est basé sur la plus large gamme de mélanges (H_2/CH_4, H_2/C_3H_8, H_2/CO) sur lesquels cette expression a été validée. Les résultats sont présentés dans le tableau II-4.

	Pression (MPa)			
	0,1	**0,3**	**0,5**	**0,7**
CH_4/air Φ_C=0,7	0,96	0,96	0,96	0,96
CH_4/air Φ_C=1	0,95/(1,10)	0,95/(1,10)		
CH_4/air Φ_C=1,2	(1,10)	(1,10)	(1,10)	
CH_4/H_2/air Φ_C=0,7 / Φ_{CH}=0,74	1,00	1,00	1,00	1,00
CH_4/H_2/air Φ_C=0,66 / Φ_{CH}=0,7	1,00	1,00	1,00	1,00
CH_4/H_2/air Φ_C=0,61 / Φ_{CH}=0,65	1,00	1,00	1,00	
CH_4/H_2/air Φ_C=0,57 / Φ_{CH}=0,6		1,00		

Tableau II-4 : nombres de Lewis calculés pour l'ensemble des conditions de flammes.

Entre parenthèses : nombre de Lewis calculé en considérant O_2 comme réactif limitant

Les résultats obtenus dans le tableau II-4 montrent que pour l'ensemble des flammes étudiées dans ce travail, le nombre de Lewis varie de 0,95 à 1,10. Les flammes sont donc proches de l'équidiffusivité. De plus, les étirements calculés pour les flammes étudiées dans cette thèse sont comparables aux étirements des flammes de méthane/air étudiées par Law et al. (1994), et Sun et al. (1996) où les étirements variaient de 108 à 460 s^{-1}. En s'appuyant sur leurs travaux, nous pouvons considérer que l'influence de l'étirement sur la structure de nos flammes peut être négligée.

CHAPITRE III

Cinétique de formation de NO dans les flammes

---

1) Description des voies de formation du NO..... 59
1-1) Mécanisme du NO thermique..... 59
1-2) Mécanisme du NO précoce..... 60
1-3) Mécanisme de formation de NO via la voie N_2O..... 64
1-4) Mécanisme de formation de NO via la voie NNH..... 65

2) Mécanismes cinétiques utilisés dans cette thèse..... 65
2-1) Les mécanismes du Gas Research Institute..... 65
2-2) Le mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN..... 66

3) Outils de modélisation..... 67
3-1) PREMIX..... 68
3-2) OPPDIF..... 70

4) Validation du mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN à haute pression : comparaison des profils de NO calculés et expérimentaux (issus de la littérature)..... 71
4-1) Flammes plates..... 72
4-2) Flammes à contre-courants..... 74

Chapitre III - Cinétique de formation de NO dans les flammes

Les mécanismes réactionnels responsables de la formation des oxydes d'azote (NOx = NO monoxyde d'azote et NO_2 dioxyde d'azote) émis lors d'une combustion impliquent diverses espèces stables et radicalaires et des centaines de réactions élémentaires. Afin de contrôler, voire de réduire les NOx, il est nécessaire de comprendre ces mécanismes.

1) Description des voies de formation du NO

Lors d'un processus de combustion, le monoxyde d'azote (NO) est formé à partir de l'azote moléculaire présent dans l'air ou des atomes d'azote présents dans le combustible. Différents mécanismes permettent de décrire la formation du NO :

- le mécanisme du NO thermique (ou thermal-NO) [Zeldovich (1946)],

- le mécanisme du NO-précoce (ou prompt-NO) [Fenimore (1971)],

- la voie N_2O [Malte et Pratt (1974)],

- la voie NNH [Bozzelli et Dean (1995)],

- et enfin le mécanisme du NO issu directement du combustible (fuel-NO) [Fenimore et Jones 1961].

Dans notre étude, nous nous sommes principalement intéressés aux flammes de méthane/air et de méthane/hydrogène/air, combustible dépourvu d'azote. C'est pourquoi, le mécanisme du fuel-NO ne sera pas plus détaillé dans ce travail.

1-1) Mécanisme du NO thermique

Le mécanisme du NO thermique a été proposé par Zeldovich en 1946 [Zeldovich (1946)]. Il s'agit du mécanisme le plus simple qui rend compte de la formation de monoxyde d'azote à partir de l'azote moléculaire de l'air (via la rupture es liaisons N≡N et la formation des atomes d'azote) et est basé sur les trois réactions suivantes :

$$N_2 + O\cdot \leftrightarrows NO + N\cdot \quad \text{(RIII-1)}$$

$$N\cdot + O_2 \leftrightarrows NO + O\cdot \quad \text{(RIII-2)}$$
$$N\cdot + OH\cdot \leftrightarrows NO + H\cdot \quad \text{(RIII-3)}$$

Comme son nom l'indique, la formation du NO-thermique est très sensible à la température du milieu : il est d'autant plus important que la température est élevée (T >1800K). Ceci est dû à la forte énergie d'activation (315 kJ .mol^{-1}) de la réaction limitante, la réaction RIII-1, qui entraîne une forte dépendance de la vitesse de production de NO avec la température. De ce fait, des données cinétiques à haute température sont nécessaires pour rendre compte de ce mécanisme. Par ailleurs, l'importance de ce mécanisme peut être également corrélée à la concentration des atomes O et des radicaux OH· dans la flamme. Ceci a été mis en évidence par plusieurs auteurs [Cattolica (1982), Drake et Blint (1991) et Narayan et Rajan (1998)] qui ont observé des concentrations de OH· et de O anormalement supérieures à la valeur d'équilibre dans les flammes. Pour réduire le NO thermique, il faut donc abaisser la température de flamme, le temps de séjour et/ou réduire la concentration en oxygène dans la région du front de flamme.

1-2) Mécanisme du NO précoce

La formation du NO précoce (prompt-NO en anglais) a été introduite par Fenimore en 1971 [Fenimore (1971)]. Cette formation s'initie dans les fronts de flammes où les concentrations en radicaux hydrocarbonés CH_i (i=0, 1, 2) sont les plus importantes. La formation de NO est dominée par la réaction d'initiation entre le radical méthylidyne CH et l'azote moléculaire N_2 de l'air suivante :

$$CH\cdot + N_2 \leftrightarrows HCN + N\cdot \quad \text{(RIII-4)}$$

La barrière énergétique de cette réaction étant moins élevée que celle de la réaction RIII-1, le NO issu de la voie NO-précoce se forme plus rapidement à température donnée. Cette voie de formation est sensible à la richesse du mélange. En effet, l'excès de radicaux CH_i dans le cas des flammes riches favorise la création du NO-précoce comparativement au cas d'un mélange stœchiométrique où le mécanisme de Zeldovich est plus actif.

Bien que le lien entre le radical méthylidyne présent dans le front de flamme et le NO ait été établi expérimentalement par plusieurs auteurs [Blauwens et al. (1977), Heberling (1977)], le

mécanisme du NO-précoce a été sujet à une large controverse depuis qu'il a été proposé car la réaction d'initiation proposée correspondant à la réaction entre le radical CH($X^2\Pi$) et la molécule N_2 produisant la molécule HCN et l'azote atomique N(^4S), est une réaction interdite pour raison de spin. Néanmoins, de nombreuses études ont été menées sur la détermination expérimentale et théorique de la constante de cette réaction en supposant que les produits étaient bien HCN et N [Dean et al. (1991), Lindackers et al. (1991), Miller et Walch (1997)]. Miller et Bowman (1989) ont proposé un premier mécanisme détaillé de la chimie de l'azote incluant la voie du NO-précoce de Fenimore, largement utilisé par la communauté scientifique de combustion. Dans ce mécanisme, la réaction d'initiation produit de l'acide cyanhydrique, HCN, qui réagit ensuite avec l'oxygène atomique :

$$HCN + O\cdot \leftrightarrows H\cdot + NCO \quad \text{(RIII-5)}$$

D'autres produits sont formés à partir de HCN en plus petites quantités comme CN· ou NH· :

$$HCN + O\cdot \leftrightarrows OH\cdot + CN \quad \text{(RIII-6)}$$

$$HCN + O\cdot \leftrightarrows NH\cdot + CO \quad \text{(RIII-7)}$$

Le radical CN· produit NCO via :

$$CN\cdot + O_2 \leftrightarrows NCO + O\cdot \quad \text{(RIII-8)}$$

$$CN\cdot + OH\cdot \leftrightarrows NCO + H\cdot \quad \text{(RIII-9)}$$

En milieu oxydant, NCO conduit à NO et à CO via les réactions :

$$NCO + OH\cdot \leftrightarrows NO + CO + H\cdot \quad \text{(RIII-10)}$$

$$NCO + O\cdot \leftrightarrows NO + CO \quad \text{(RIII-11)}$$

Ce sous-mécanisme du NO-précoce a été intégré à la plupart des mécanismes détaillés existants : Lindstedt [Lindstedt et al. (1994)], Dagaut [Dagaut et al. (1998)], Konnov [Konnov (2000)], GRI-Mech [Smith et al. (1999)], GDF-kin® [El Bakali et al. (2006)],) avec quelques ajustements de constantes, particulièrement celle de la réaction d'initiation : $CH+N_2 \leftrightarrows HCN+N$.

En 2004, lors du 30ème Symposium International de Combustion de Chicago, J. Troe [Miller et al. (2005)], a souligné l'importance des travaux théoriques de Moskaleva et Lin [Moskaleva et Lin (2000)] qui ont montré que les produits de la réaction entre CH et N_2 sont NCN et H et non pas HCN et N.

En 2006, c'est dans le mécanisme cinétique détaillé GDF-kin®3.0_NCN, développé par le laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de Lille pour la combustion du gaz naturel [El Bakali et al. (2006)], que la nouvelle réaction d'initiation du NO-précoce $CH+N_2 = NCN+H$ a été intégrée pour la première fois.
En 2007, Harding et al. (2007) ont proposé une constante de vitesse basée sur des calculs *ab initio*, utilisant une approche théorique différente de celle des travaux de Moskaleva et Lin (2000). Les calculs théoriques de Harding et al. permettent d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus en tube à choc par Vasudevan et al. (2007). La valeur obtenue par Harding et al. pour la constante de vitesse de la réaction $CH+N_2 = NCN +H$ est différente de celle de El Bakali et al. [El Bakali et al. (2006)] à basse température. L'équipe de Lin [Zhu et Lin (2005a), Zhu et Lin (2007)] a procédé à des calculs théoriques des constantes des réactions d'oxydation du NCN impliquant OH, O, O_2 et NO. Actuellement ce sont les seules données théoriques sur ces constantes à part les estimations existantes proposées par Glarborg et al. [Glarborg et al. (1998)].

Par la suite, plusieurs équipes ont travaillé sur l'implantation de la voie NCN dans des mécanismes réactionnels existants pour simuler différents types de flammes (flammes plates prémélangées ou des flammes de diffusion).

S'agissant du mécanisme GRI-Mech3.0, on peut citer les travaux de Sutton et Fleming (2008), Sutton et al. (2008b), Gersen et al. (2008b), Naïk et Laurendeau (2008), Klein-Douwel et al. (2011), Sepman et al. (2011a), Sepman et al. (2011b), Sutton et al. (2012) et Sepman et al. (2013). Ces auteurs suggèrent que l'étude du sous-mécanisme de NCN est nécessaire pour améliorer la prédiction de NO mais que le manque de données expérimentales sur la chimie de NCN ne permet pas de conclure sur la réaction d'initiation à prendre en compte et la valeur de sa constante. Cependant, les auteurs soulignent l'importance de la réaction $CH + N_2 \leftrightarrows NCN + H$ sur la formation de NO.

En 2009, Konnov a révisé la version 5 de son mécanisme [Konnov (2000)]. La nouvelle version de son mécanisme (version 6, [Konnov (2009)]) permet de bonnes prédictions des

profils de NO et de NCN en accord avec différentes données expérimentales ([Konnov et al. (2001), Dyakov et al. (2001) et Konnov et al. (2009)] et [Sutton et al. (2008)]).

S'agissant du mécanisme GDF-kin®3.0_NCN, Lamoureux et al. (2010) ont ajusté la constante de la réaction d'initiation $CH+N_2 \leftrightarrows NCN+H$ de El Bakali et al. (2006) en simulant des profils de NO et de NCN. En particulier, les constantes des réactions de consommation de NCN ($NCN+H\cdot \leftrightarrows HCN+N\cdot$, $NCN+O_2 \leftrightarrows NO+NCO$, $NCN+O\cdot \leftrightarrows CN+NO$ et $NCN+OH\cdot \leftrightarrows HCN+NO$) ont été optimisées par rapport aux profils de NCN et aux travaux de Zhu et Lin [Zhu et Lin (2005a), Zhu et Lin (2007) et Zhu et al. (2009)]. Un bon accord a été trouvé entre les mesures de CH, NCN et NO et la nouvelle version du mécanisme cinétique GDF-kin®3.0_NCN. En outre, les auteurs ont mesuré à basse pression NCN [Lamoureux et al. (2009), Lamoureux et al. (2010) et Lamoureux et al. (2013)], NCO [Lamoureux et al. (2011)] et HCN [Lamoureux et al. (2013b)] permettant ainsi d'optimiser la chimie des NOx.

Les constantes des réactions du sous-mécanisme du NO précoce sont cependant toujours affectées d'une grande incertitude ; il s'agit non seulement de la constante de la réaction d'initiation (dont les différentes valeurs disponibles dans la littérature sont représentées sur la figure III-1) mais aussi de toutes celles concernant l'oxydation de NCN. Typiquement, les seules espèces qui servent à la confrontation expérience/ modélisation pour valider le sous-mécanisme du NO précoce dans les flammes sont les espèces CH et NO. Il est clair que le manque de données quantitatives sur les autres espèces telles que NCN, NCO, HCN, CN, NH… et la connaissance limitée des constantes de vitesse des réactions impliquées est un frein à la connaissance du mécanisme de formation du NO précoce dans les flammes. Néanmoins, comme cela a été mentionné dans le paragraphe précédent, des études récentes portant sur les méthodes de mesure directe du NCN ([Lamoureux et al. (2009)], Sun et al. (2010), Lamoureux et al. (2010), Klein-Douwel et al. (2011), Sutton et al. (2012), Lamoureux et al (2013a)]) ont été effectuées à basse pression ou à pression atmosphérique. Ces études permettent donc d'envisager l'obtention de mesures quantitatives fondamentales pour la validation du mécanisme réactionnel. Néanmoins, à notre connaissance, aucune mesure n'a encore été réalisée à haute pression pour des espèces azotées autres que NO.

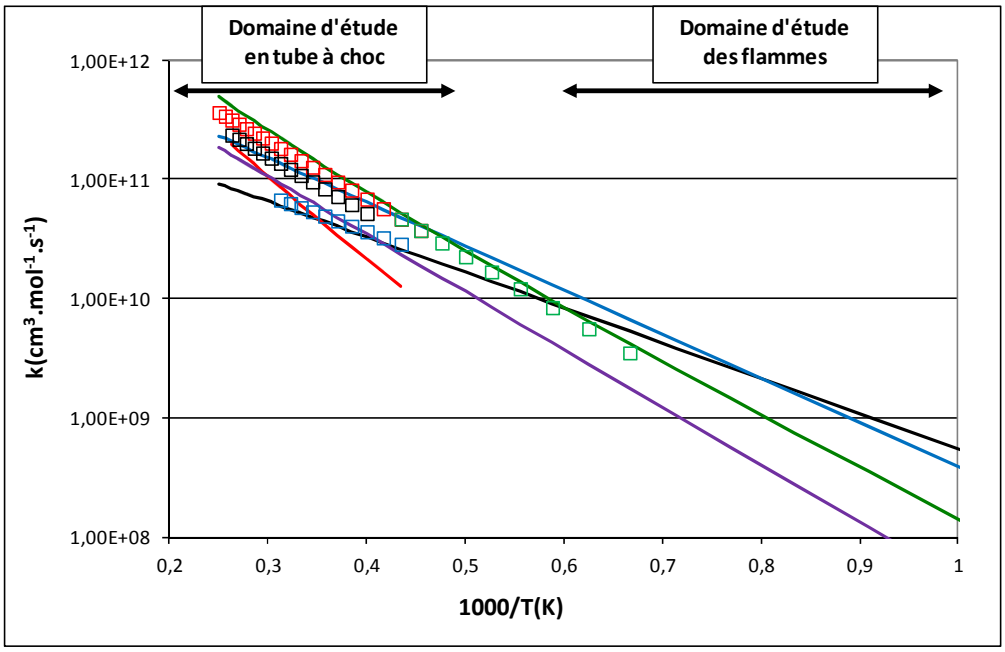


Figure III-1 : Résumé des données expérimentales et théoriques sur la constante de réaction $CH + N_2 = NCN + H$

(traits plein : modélisation ;symbole : expérience)

—El Bakali et al. (2006) ; — Lamoureux et al. (2010) ; — Harding et al. (2007) ; —Moskaleva et Lin (2000) ; — Konnov (2009)

□ Dean et al. (1991) ; □ Sutton et Fleming (2008) ; □ Vasudevan et al. (2007) ; □ Lindackers et al. (1991)

1-3) Mécanisme de formation de NO via la voie N_2O

Le mécanisme de formation de NO via la voie N_2O a été mis en évidence par Malte et Pratt (1974) faisant suite aux travaux de Lavoie et al. (1970). Ce mécanisme, relativement peu important pour les flammes stœchiométriques et riches, aurait un rôle prépondérant dans la formation de NO dans les flammes pauvres [Malte et Pratt (1974)]. Ce mécanisme est constitué des premières 5 étapes suivantes :

$$N_2 + O\cdot + M \leftrightarrows N_2O + M \quad \text{(RIII-12)}$$

Où M est le partenaire de collision

$$N_2O + O\cdot \leftrightarrows NO + NO \quad \text{(RIII-13)}$$

$$N_2O + O\cdot \leftrightarrows N_2 + O_2 \quad \text{(RIII-14)}$$

$$N_2O + H\cdot \leftrightarrows NO + NH\cdot \quad \text{(RIII-15)}$$

$$N_2O + H\cdot \leftrightarrows N_2 + OH\cdot \quad \text{(RIII-16)}$$

D'autres réactions impliquant le N_2O peuvent être considérées dans les calculs de cinétique chimique. Comme pour le mécanisme du NO-thermique, ce mécanisme est sensible aux concentrations en OH· et O· dans le front de flamme [Drake et al. 1990]. Le partenaire de collision (+M) présent dans la réaction RIII-12 traduit sa dépendance à la pression. Ainsi un mécanisme peut voir sa contribution augmenter à haute pression.

1-4) Mécanisme de formation de NO via la voie NNH

Bozzelli et Dean (1995) ont proposé un nouveau mécanisme de formation du NO via NNH. Le NNH est d'abord formé à partir de la réaction entre l'azote moléculaire et un atome d'hydrogène. Le produit de cette réaction est ensuite attaqué par un atome d'oxygène O :

$$N_2 + H \leftrightarrows NNH \text{ (RIII-17)}$$
$$NNH + O \leftrightarrows NH + NO \text{ (RIII-18)}$$

Ces travaux ont été repris par Hayhurst et Hutchinson (1998) qui ont mesuré des profils de concentrations de NOx dans des flammes plates de $H_2/O_2/N_2$ et $CH_4/O_2/N_2$. Les résultats ont montré que cette voie suggérée est responsable de la formation de NO surtout dans le cas de mélanges riches dont la température est inférieure à 2100 K. Cette réaction peut être importante dans le front de flamme où la concentration en atomes d'oxygène est élevée.

2) Mécanismes cinétiques utilisés dans cette thèse

2-1) Les mécanismes du Gas Research Institute

Le mécanisme du Gas Research Institute GRI-Mech2.11 a été élaboré en 1996 par Bowman et al. (1995). Il est une amélioration de la version 1.2 à laquelle ont été ajoutées la chimie de l'azote et la recombustion du NO (ajout de 102 réactions pour 17 espèces). Les quatre mécanismes de formation du NO sont inclus. S'agissant du mécanisme du prompt-NO, il correspond à celui proposé par Fenimore (1971). La réaction d'inititation est : $CH\cdot + N_2 \leftrightarrows HCN + N\cdot$ et la constante de vitesse est : $k=2{,}857\times10^{8}\ T^{1,1}\ \exp(-20400/RT)\,cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ Le mécanisme GRI-Mech2.11 comporte ainsi 49 espèces impliquées dans 277 réactions élémentaires. Il a été mis en œuvre pour le méthane et a été validé sur des résultats obtenus en

réacteurs à écoulement, en réacteurs parfaitement agités et sur des flammes à basse pression (< 1 atm).

Le mécanisme GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)] est paru en 1999 et remplace la version GRI-Mech2.11. Il comporte 325 réactions réversibles et 53 espèces. Il prend en compte l'oxydation des hydrocarbures en C_1 et C_2, une cinétique réduite d'oxydation du propane ainsi qu'un sous-mécanisme de formation des NOx incluant les mécanismes de formation de Zeldovich (1946), de Fenimore (1971) (la constante de la réaction d'initiation valant : $k=3{,}12x10^9\ T^{0,88}\ exp(-20130/RT)cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$), de Bozzelli et Dean (1995) et de Matt et Pratt (1974). Ce mécanisme a été développé pour la combustion du méthane et du gaz naturel. Il est optimisé pour des conditions de températures comprises entre 1000 et 2500 K, de pressions comprises entre 1,3 kPa et 1 MPa, et pour des richesses allant de 0,1 à 5. Il a été validé dans de nombreuses conditions expérimentales : tubes à chocs, réacteurs à écoulement et flammes laminaires. Le mécanisme GRI-Mech 3.0 est aujourd'hui un mécanisme de référence pour la simulation de la combustion du méthane.

2-2) Le mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN

Ce mécanisme a pour origine le mécanisme GDF-Kin® élaboré par Tan et al. [Tan et al. (1994)] développé par l'ICARE d'Orléans dans le cadre d'une collaboration avec Gaz de France. Ce mécanisme de combustion du gaz naturel (C1-C3) a été validé sur des mesures réalisées en réacteurs auto-agités, en tubes à choc et en flammes laminaires. Par la suite, le mécanisme a été repris par Turbiez en 1998 pour y ajouter l'oxydation des alcanes en C4, C5 et C6. En 2000, la version 2.0, validée dans une large gamme de conditions expérimentales, a été finalisée. Ce mécanisme comporte une chimie très détaillée d'oxydation des alcanes de C1 à C6. Le sous-mécanisme de formation des NOx de Dagaut et al. [Dagaut et al. (1998), (1999)] a ensuite été ajouté à la version 2.0 pour donner la version GDF-Kin®3.0 en 2003 [Pillier (2003)]. Ce mécanisme comporte 121 espèces et 874 réactions. Dans les travaux de El Bakali et al. (2006), deux versions du mécanisme GDF-Kin®3.0 ont été utilisées : une version notée GDF-Kin®3.0_HCN incluant le mécanisme du NO-précoce avec la réaction d'initiation via HCN et une version notée GDF-Kin®3.0_NCN incluant le mécanisme du NO-précoce avec la réaction d'initiation via NCN. Les deux réactions ont la même constante de vitesse que dans la thèse de Pillier (2003) [$k=5{,}1*10^{11}*exp(-13600/RT)cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$]. Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe I b), le mécanisme réactionnel GDF-Kin®3.0_NCN

a été revu très récemment par Lamoureux et al. (2010). C'est cette dernière version, que nous appellerons GDF-Kin®3.0_NCN [Lamoureux et al. (2010]), que nous avons utilisée dans le cadre de cette thèse. Ce mécanisme comporte 883 réactions et 119 espèces. Il dispose de ses propres bases de données thermodynamiques et de transport. Dans le cadre de 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 pour des raisons d'optimisation du temps de convergence (les espèces en C_4, C_5 et C_6 étant minoritaires dans la combustion des flammes de méthane). Il a été vérifié que le mécanisme original et le mécanisme tronqué donnaient les mêmes résultats.

3) Outils de modélisation

La suite CHEMKIN (version 2) [Kee et al. (1989)], développée au Sandia National Laboratory en Californie, a été utilisée dans cette thèse pour la modélisation de la combustion en phase gazeuse. C'est un programme comportant une collection de bases de données et des codes de calculs écrit en FORTRAN (langage de programmation utilisé principalement en calcul scientifique). Il permet la résolution de problèmes faisant intervenir la cinétique chimique, les équilibres thermodynamiques et les propriétés de transport en phase gazeuse.

CHEMKIN est constitué de plusieurs composants :

- un interpréteur du mécanisme réactionnel ;
- un fichier de données thermodynamiques ;
- un fichier de données de transport ;
- différents codes d'application permettant de simuler par exemple l'équilibre thermodynamique, des réacteurs parfaitement agités, des systèmes fermés, des flammes laminaires plates ou à contre-courants, prémélangées ou de diffusion...

La structure générale de CHEMKIN est présentée sur la figure III-2.

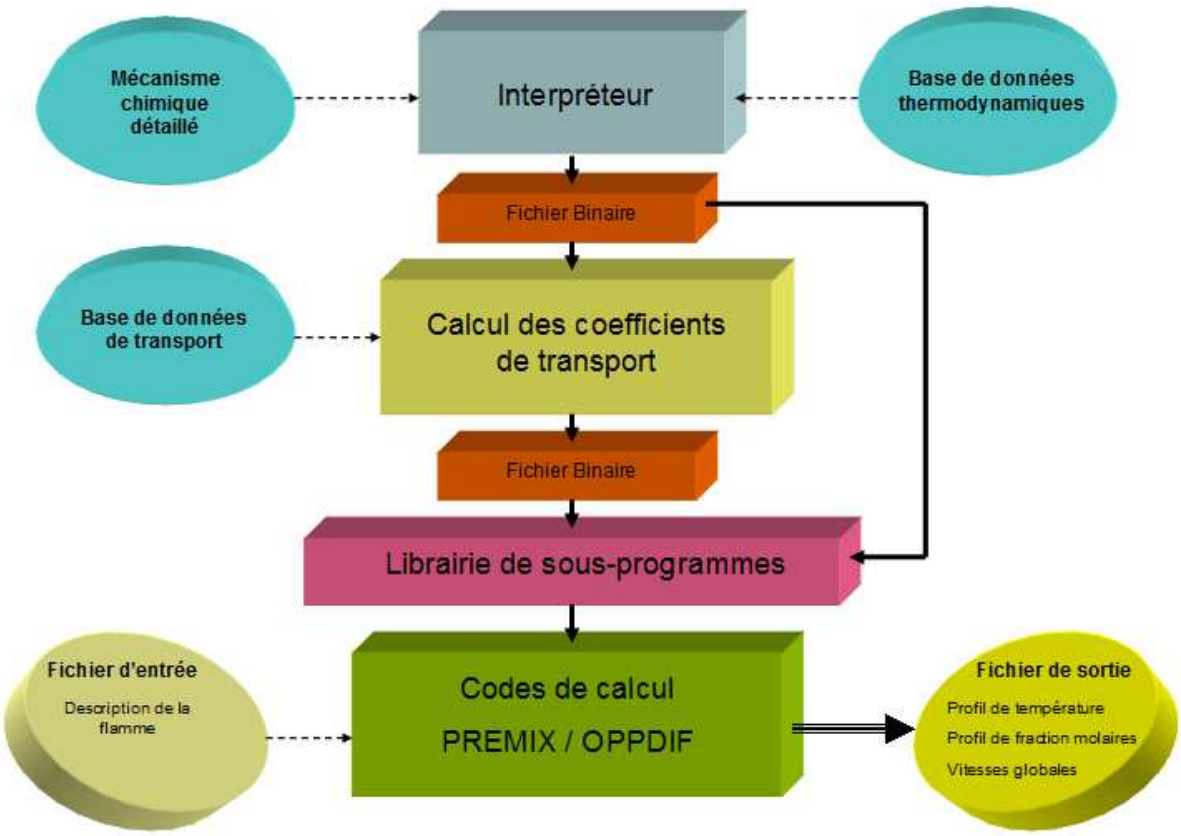


Figure III-2 : structure générale de la suite CHEMKIN.

Dans cette thèse, la modélisation a été réalisée à l'aide des codes de calcul PREMIX (pour l'étude préliminaire et le calcul des vitesses fondamentales de flammes laminaires) et OPPDIF (pour la simulation des profils de NO obtenus dans nos flammes prémélangées à contre-courants).

3-1) PREMIX

Le code de calcul PREMIX [Kee et al. (1985)] est conçu pour prédire les profils de température et d'espèces pour deux configurations unidimensionnelles de flammes laminaires prémélangées :

- stabilisées sur brûleurs (option BURN)
- ou adiabatiques dites libres (option FREE).

La première configuration, la flamme stabilisée sur brûleur, est celle qui est le plus souvent utilisée pour simuler des profils expérimentaux d'espèces. Deux options existent pour

cette configuration selon que le profil de température est connu ou pas. Dans le premier cas (BURN TGIV), le profil de température est connu et est une condition d'entrée pour le code.
Dans le second cas (BURN ENRG), le profil de température n'est pas connu et c'est la masse volumique en entrée qui est la condition aux limites nécessaire pour la résolution de l'équation en énergie.

La deuxième configuration, la propagation d'une flamme libre, correspond au cas adiabatique (pas de perte de chaleur). C'est cette configuration qui est utilisée pour déterminer la vitesse fondamentale de flamme du mélange à pression et à température d'entrée fixées. Dans ce cas, les températures adiabatiques (correspondant aux températures atteintes à l'équilibre thermodynamique pour un système isobare et adiabatique) sont calculées à partir de la résolution de l'équation en énergie.

En fonction des configurations, les conditions aux limites changent, mais les équations de conservation de la masse, des espèces et de l'énergie restent identiques et doivent être résolues. Ces équations sont présentées dans [Kee et al. (1985)] et ne seront pas détaillées ici.

PREMIX permet d'inclure une chimie détaillée.. PREMIX tient également compte des propriétés de transport des espèces (via les conductivités thermiques et les coefficients de diffusion).
Plusieurs options sont possibles pour déterminer les propriétés de transport : le modèle multi-composant (option MULT) ou le modèle de mélange (option MIX) [cf. Transport user manual]. En outre, il est possible de prendre en compte l'effet Soret (TDIF).

Les principaux paramètres d'entrée de PREMIX sont les suivants :

- <u>paramètres décrivant le type de problème à résoudre</u> : choix de la configuration (BURN/FREE, ENRG/TGIV)

-<u>paramètres décrivant les conditions de flammes</u> : en termes de fractions molaires (MOLE) ou massiques (MASS), les fractions molaires ou massiques initiales (REAC), la température initiale (TEMP), la pression initiale (PRES), la masse volumique (FLRT),

- <u>paramètres du modèle de transport</u> : MULT/MIX, TDIF.

- <u>paramètres permettant de définir le maillage</u> : nombre de points initial du maillage (NPTS) ou maillage initial (GRIDS), paramètres d'adaptation du maillage permettant d'indiquer le nombre de points à insérer dans les zones de forts gradients (GRAD) et dans les zones de courbures (CURV).

3-2) OPPDIF

OPPDIF [Lutz et al. (1997)] est un code de calcul de la suite CHEMKIN. Il permet de simuler des flammes de diffusion à jets opposés, prémélangées ou partiellement prémélangées. Ce code 1-D permet de prédire les profils d'espèces, de température et de vitesse. Une illustration est donnée sur la figure III-3 présentant la structure d'une flamme prémélangée laminaire à contre-courants.

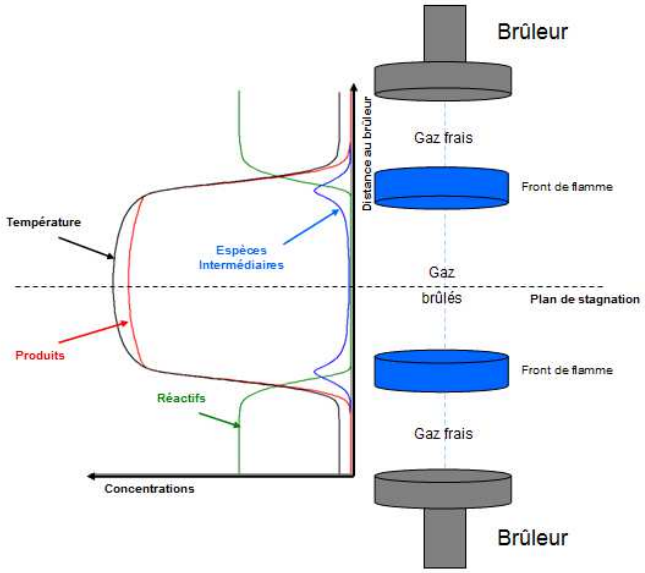


Figure III-3 : schéma de la structure d'une flamme laminaire prémélangée à contre-courants.

Les équations décrivant ce modèle unidimensionnel sont décrites dans [Lutz et al. (1997)] et ne seront pas reprises dans ce manuscrit. Il s'agit des équations de conservation de la masse, des espèces et de l'énergie. OPPDIF permet de résoudre deux types de problèmes :

- configuration adiabatique avec résolution de l'équation en énergie (ENRG),
- configuration avec le profil de température connue (TGIV).

OPPDIF permet d'inclure une chimie détaillée en termes de cinétique et de thermodynamique et de prendre en compte les propriétés de transport. Les mêmes options de calcul que PREMIX peuvent être utilisées : MULT, MIX et TDIF.

Les principaux paramètres d'entrée d'OPPDIF concernent :

- les <u>paramètres décrivant le type de problème à résoudre</u> : choix de la configuration (ENRG/TGIV)

- les paramètres décrivant les conditions de flammes pour chaque brûleur (dans le cas d'une flamme de diffusion, le comburant est injecté dans le brûleur du haut – mot-clé OXI - et le carburant dans le brûleur du bas – mot-clé FUEL) : en termes de fractions molaires (MOLE) ou massiques (MASS), les fractions molaires ou massiques initiales (OXID pour le brûleur du haut, FUEL pour le brûleur du bas), la température initiale (TOXI et TFUE), la pression initiale (PRES), la vitesse des gaz en sortie des brûleurs (VOXI et VFUE) et le gradient radial (AOXI et AFUE fixés à 0 pour toutes les simulations de cette thèse). Avec un gradient radial égal à zéro, l'écoulement est de type plug-flow (voir figure II-11) c'est-à-dire que le gradient de vitesse axial est constant puis varie selon une parabole au fur et à mesure que l'on se rapproche de la zone de réaction [Bouvet (2009)]. C'est ainsi qu'il est possible de simuler des flammes de diffusion bien sûr, avec un côté oxydant et un côté combustible, mais aussi des flammes partiellement prémélangées, avec un côté prémélangée et un côté comburant ou des flammes prémélangées à contre-courants avec des compositions identiques pour les deux brûleurs.

- paramètres du modèle de transport : MULT/MIX, TDIF.

- paramètres permettant de définir le maillage : nombre de points initial du maillage (NPTS) ou maillage initial (GRID), paramètres d'adaptation du maillage permettant d'indiquer le nombre de points à insérer dans les zones de forts gradients (GRAD) et dans les zones de courbures (CURV). Pour l'ensemble des simulations de cette thèse, ces deux critères ont été fixés à 0,1.

A titre d'exemple, un fichier input est présenté en annexe IV.

4) Validation du mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN à haute pression : comparaison des profils de NO calculés et expérimentaux (issus de la littérature)

La première phase de notre étude de modélisation a porté sur le test des performances de la dernière version du mécanisme GDFkin®3.0_NCN (récemment validée pour les flammes subatmosphériques) à haute pression [Lamoureux et al. (2010)]. Les performances du mécanisme GDFkin®3.0_NCN à haute pression ont été testées en modélisant les profils de CH et de NO obtenus expérimentalement dans des flammes de $CH_4/O_2/N_2$ prémélangées [Thomsen (1999)], partiellement prémélangées [Ravikrishna (2000)] et de diffusion [Naik (2004a), (2004b)] issues de la littérature. Une comparaison avec différents mécanismes (GRI-Mech2.11 [Bowman et al. (1995)], GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)]) a également été

effectuée. Afin d'illustrer cette étude, quelques résultats sont présentés ici. Il s'agit des résultats de la modélisation des flammes laminaires pauvres de Thomsen [Thomsen (1999)] simulées à l'aide des mécanismes GDFkin®3.0_NCN, GRI-Mech2.11 et GRI-Mech3.0. Il s'agit de flammes dont les conditions de stabilisation sont les suivantes :

- flammes $CH_4/O_2/N_2$ plates prémélangées, Φ=0,6, un taux de dilution (D.R., *i.e.* le rapport entre les fractions molaires de N_2 et de O_2) égal à 2,2 à 1 atm et 14,6 atm ;
- flammes CH_4/air prémélangées à contre-courants, Φ=0,7 à 1 et 4 atm.

4-1) Flammes plates

S'agissant des flammes plates, nous avons utilisé le code de calcul PREMIX [Kee et al. (1985)] qui permet de calculer les profils d'espèces et de température dans le cas de brûleurs à flammes plates. La diffusion multi-composants ainsi que l'effet Soret ont été pris en compte. La méthodologie utilisée dans cette étude est comparable à celle utilisée par Thomsen [Thomsen (1999)], elle comporte les étapes suivantes :

- 1ère étape : modélisation de la flamme plate stabilisée sur brûleur pour un débit massique fixé (option BURN ENRG). Le profil de température est ainsi calculé par résolution de l'équation de conservation de l'énergie. Ce premier calcul est effectué avec le mécanisme réactionnel GRI-Mech2.11 ;

- 2ème étape : extraction du profil de température ;

- 3ème étape : modélisation de la flamme plate stabilisée sur brûleur en imposant le profil de température extrait lors de la 2ème étape. Le calcul est effectué avec les autres mécanismes réactionnels.

Cette méthode a été employée par Thomsen [Thomsen (1999)] car le profil de température n'a pu être déterminé expérimentalement. Cette méthodologie permet en outre de comparer les mécanismes réactionnels d'un point vue cinétique, le profil de température étant imposé.

La figure III-4 présente, la comparaison entre les profils de NO expérimentaux obtenus par Thomsen [Thomsen et al. (1999)] et les profils simulés, à Φ= 0,6 ; à 1 et 14,6 atm et pour un taux de dilution de 2,2. Les débits volumiques sont maintenus constants à chaque

pression : respectivement 3,50 slpm à 1 atm et 114,5 slpm à 14,6 atm (slpm : standard litre par minute).

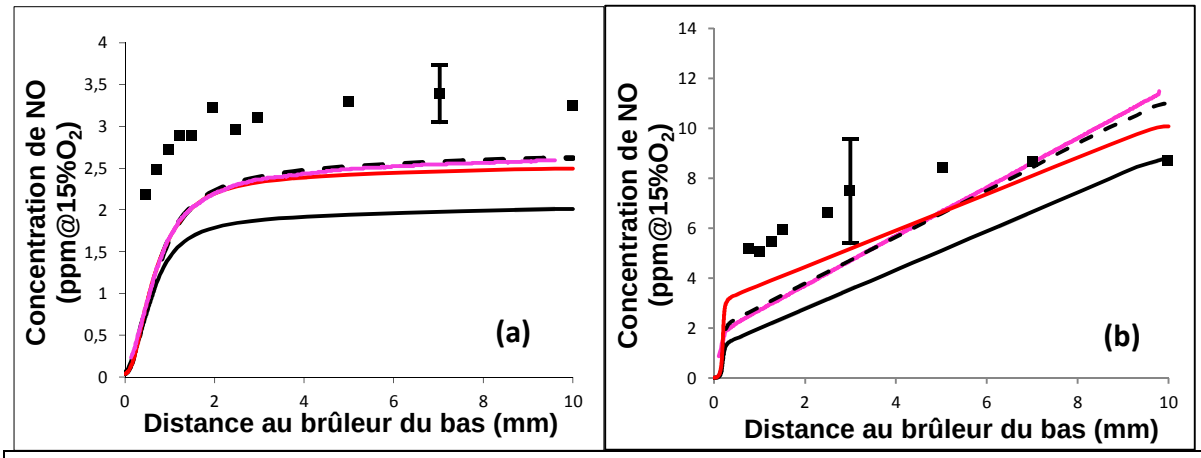
La concentration en NO est exprimée en parties par million à un taux fixe d'oxygène dans les gaz brûlés (ici 15 % d'oxygène dans les gaz brûlés) en fonction de la distance au brûleur (en mm), de manière à comparer les résultats avec ceux de Thomsen. Cette quantité est obtenue par l'équation suivante :

$$X(NOx), ppm@15\%O_2 = X_{GB-calculé}^{NO+NO_2}(ppm) \times \frac{X_{O_2initiale} - 0{,}15}{X_{O_2initiale} - X_{O_2\,finale}} \qquad \text{(III-1)}$$

Avec : $X_{GB-calculé}^{NO+NO_2}$: fraction molaire des NOx non corrigée (ppm)

$X_{O_2initiale}$: fraction molaire de l'oxygène dans les gaz frais (pour l'air : 0,21)

$X_{O_2\,finale}$: fraction molaire de l'oxygène dans les gaz brûlés

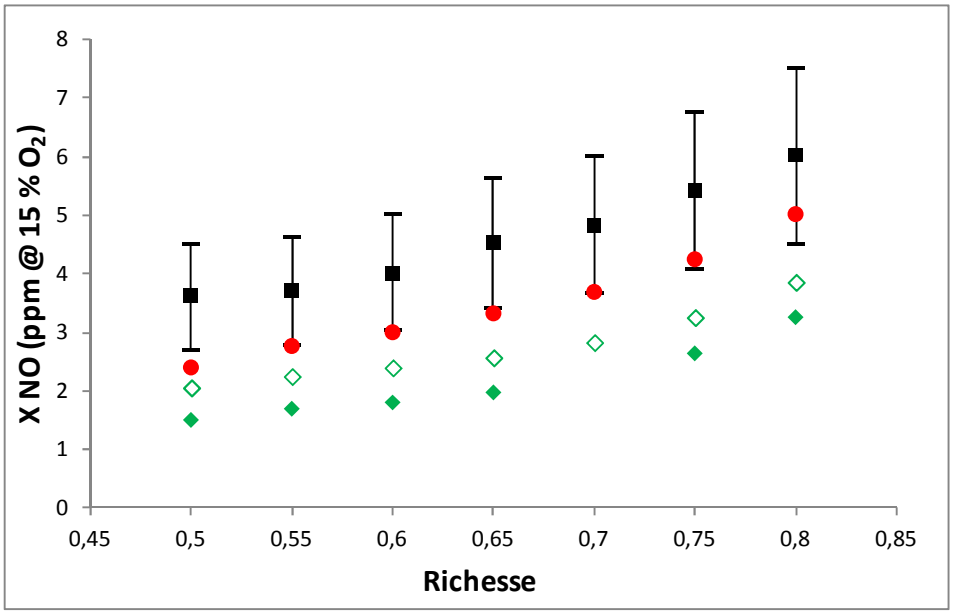


■ : *expérimental issu de Thomsen et al. (1999);* —: *modélisation GDF-Kin®3.0_NCN ;*
—: *modélisation GRI-Mech3.0 ;* ---- : *modélisation GRI-Mech2.11 ;*
— : *modélisation GRI-Mech2.11 issue de Thomsen et al. (1999)*

Figure III-4 : Profils axiaux de concentration en NO dans des flammes $CH_4/O_2/N_2$ prémélangées pour une richesse de 0,6 à 1 atm (figure (a)) et 14,6 atm (figure (b)). Le taux de dilution est de 2,2.

La figure III-4 montre que les gradients de concentration de NO expérimentaux ont pu être reproduits par les différents mécanismes. Néanmoins, l'ensemble des mécanismes sous-estime la formation du NO quelle que soit la distance au brûleur.

La figure III-5 montre l'évolution de la fraction molaire maximale de NO dans les gaz brûlés à 3 atm sur un domaine de richesse de 0,5 à 0,8 pour un taux de dilution de 2,2.



■ : *expérimental issu de Thomsen et al. (1999)* ; ◊ : *modélisation GRI-Mech2.11* ; ♦ : *modélisation GRI-Mech3.0* ; ● : *modélisation GDF-Kin®3.0_NCN*

Figure III-5 : Concentration de NO rapportée à 15 % de O_2 mesurée dans les gaz brûlés en fonction de la richesse du mélange (P = 3 atm, D.R=2,2).

Les résultats de la figure III-5 montrent que l'ensemble des mécanismes reproduisent l'augmentation de la concentration de NO dans les gaz brûlés quand la richesse augmente. Le mécanisme GDF-kin®3.0_NCN prédit de façon satisfaisante les concentrations de NO (limite inférieure de la barre d'incertitude) alors que les mécanismes GRI-Mech les sous-estiment systématiquement.

4-2) Flammes à contre-courants

S'agissant des flammes méthane/air à contre-courants, nous avons utilisé le code de calcul OPPDIF [Lutz et al. (1997)] pour calculer les concentrations de NO à Φ=0,7 à 1 et 4 atm en fonction de la distance au brûleur du bas. Les prédictions ont été obtenues en utilisant l'hypothèse d'adiabaticité ; le profil de température dans les flammes est déterminé par résolution de l'équation d'énergie en considérant les flammes adiabatiques (i.e. pas de pertes aux brûleurs). La concentration en NO est exprimée en termes de nombre de densité, *d*, qu'il est possible de calculer par la formule Eq III-2 :

$$d(mol \cdot cm^{-3}) = \frac{X_{NO} \cdot P}{k_B \cdot T} \qquad \text{(III-2)}$$

Avec : X_{NO} : fraction molaire de NO

P : pression (Pa)

T : température (K)

k_B : constante de Boltzmann (k_B = 1,38 10^{-17} Pa.cm^3.K^{-1})

Les figures III-6a et III-6b présentent la confrontation des résultats des simulations et des résultats expérimentaux de Thomsen [Thomsen (1999)] pour les flammes méthane/air à contre-courants (taux de dilution de 3,76) à 1 et 4 atm. Les simulations ont été réalisées à l'aide des mécanismes GRI-Mech2.11, GRI-Mech3.0 et GDF-Kin®3.0_NCN.

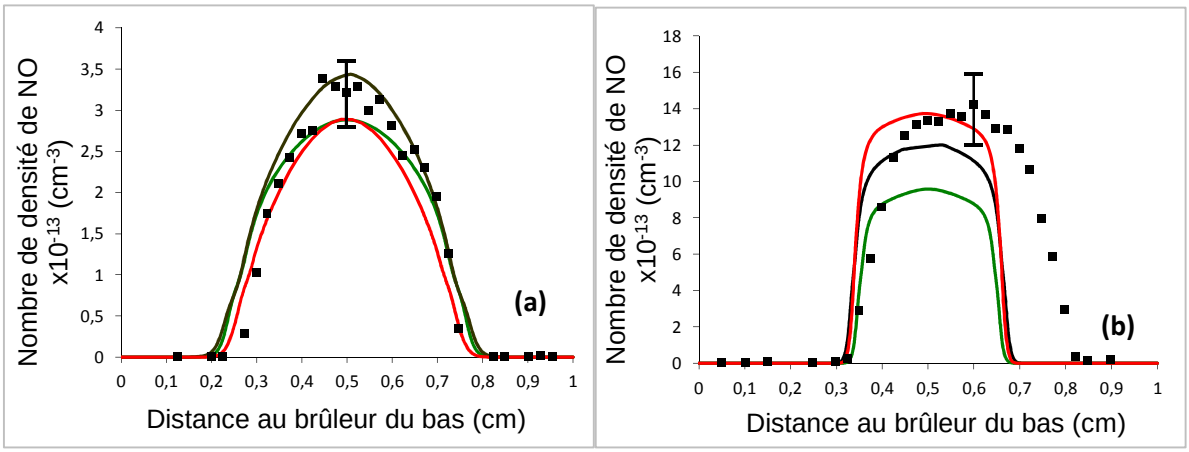


Figure III-6 : Mesures obtenues par LIF par Thomsen (■) et concentrations de NO prédites par les mécanismes GRI-Mech2.11 (—), GRI-Mech3.0 (—), GDF-kin®3.0_NCN (—), pour un taux de dilution de 3,76, une richesse de 0,7 : a) à 1 atm et b) à 4 atm.

La figure III-6a montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et le calcul obtenu avec le mécanisme GRI-Mech2.11, bien qu'il y ait une différence dans la localisation du front de flamme. Les autres mécanismes sous-estiment légèrement le pic de NO. A 4 atm (figure III-6b) la distance entre les deux fronts de flamme semble s'élargir. Thomsen [Thomsen (1999)] explique cela par le plissement de la flamme dû à des instabilités en sortie de brûleur, cela ayant pour conséquence que les mesures réalisées à travers les flammes sont en fait des mesures moyennes. Dans ce cas, aucun mécanisme réactionnel ne peut prédire la localisation des fronts de flamme. S'agissant de la concentration au pic de NO, les

mécanismes GRI-Mech2.11 et GRI-Mech3.0 sous-estiment cette concentration, au contraire du mécanisme GDFkin®3.0_NCN.

Cette étude préliminaire, résumée ici, a permis de montrer l'aptitude du mécanisme GDFkin®3.0_NCN [Lamoureux et al. (2010)] à prédire des profils de NO dans des flammes à haute pression. Néanmoins, des études complémentaires sont nécessaires tant sur le plan numérique qu'expérimental. En particulier, l'objectif de cette thèse consiste à compléter la base de données expérimentales de mesures de NO à haute pression. Ainsi des mesures quantitatives de NO seront réalisées sur une large gamme de pression, de richesse et pour deux types de mélanges différents (CH_4/air et CH_4/H_2/air) et pourront être comparés aux simulations issus des mécanismes GRI-Mech2.11, GRI-Mech3.0 et GDF-Kin®3.0_NCN.

CHAPITRE IV

Formation de NO dans les flammes méthane/air et méthane/hydrogène/air

---

1) Mesures de NO dans les flammes méthane/air à haute pression..... 79
1-1) Schéma d'excitation/détection..... 79
1-2) Mesure et interprétation du signal de fluorescence..... 86
a) Intensité d'énergie du laser..... 87
b) Calcul de l'élargissement spectral entre la raie d'absorption et la raie laser..... 88
c) Calcul du facteur de Boltzmann..... 91
d) Calcul du rendement quantique de fluorescence..... 92
e) Facteur G.Ω.V..... 99
f) Influence des corrections sur la forme des profils de NO..... 99
1-3) Calibrage..... 102
1-4) Profils de NO dans les flammes de méthane/air à haute pression..... 106
a) Protocole expérimental : Profils spatiaux..... 106
b) Protocole expérimental : Calibrage..... 107
1-5) Bilan des incertitudes expérimentales..... 108
a) Incertitudes sur S_f..... 108
b) Incertitudes sur E_L..... 110
c) Incertitudes sur $N_{NO,natif}$..... 111

2) Résultats expérimentaux..... 114
2-1) Flammes méthane/air..... 114
a) Effet de la pression..... 114
b) Effet de la richesse..... 116
2-2) Flammes méthane/hydrogène/air..... 118
a) Effet de la pression..... 118
b) Effet de la richesse..... 119
2-3) Effet de l'hydrogène..... 121

3) Comparaison des profils de concentration de NO expérimentaux et simulés..... 123
3-1) Flammes méthane/air..... 124
3-2) Flammes méthane/hydrogène/air..... 126
3-3) Effet de l'hydrogène..... 130

4) Analyse cinétique préliminaire..... 131

Chapitre IV - Formation de NO dans les flammes méthane/air et méthane/hydrogène/air

1) Mesures de NO dans les flammes méthane/air à haute pression

Comme mentionné dans le chapitre I de ce manuscrit, la mise en place de mesures de Fluorescence Induite par Laser (FIL) à haute pression est rendue délicate en raison des phénomènes d'élargissement de raies et de l'influence de différents paramètres (la fluorescence de l'O_2, la présence du CO_2 et H_2O dans les gaz brûlés) sur le signal de fluorescence de NO. Dans de telles conditions une méthodologie optimisée est nécessaire afin de choisir une raie d'excitation de NO et une fenêtre spectrale de collection de la fluorescence qui respectent autant que possible les différents critères suivants :

- La raie d'excitation doit être suffisamment isolée des autres raies voisines de NO mais également des raies d'absorption de O_2 et des autres espèces potentiellement absorbantes (CO_2 et H_2O).
- La raie choisie doit être suffisamment absorbante pour obtenir un rapport signal/bruit élevé ; toutefois un compromis doit être trouvé pour que la raie choisie ne soit pas trop absorbante afin de limiter les phénomènes d'absorption laser.
- Par ailleurs, le facteur de Boltzmann du niveau inférieur correspondant à cette transition doit être peu dépendant de la température dans le domaine de température des flammes étudiées.
- Le choix de la collection du signal de fluorescence est tout aussi crucial en raison de la présence des bandes de Schumann-Runge de O_2 et des produits de combustion comme le CO_2 et l'eau (ou encore les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans le cas des flammes riches) dans les gaz brûlés qui peuvent engendrer des interférences sur le signal de fluorescence.

1-1) Schéma d'excitation/détection

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre I de ce manuscrit a montré que les mesures de NO par FIL dans nos conditions de flammes peuvent être réalisées avec une excitation selon la bande vibrationnelle A-X(0,0), permettant d'obtenir un bon rapport

signal/bruit tout en limitant les phénomènes d'absorption et de trapping et les interférences avec d'autres espèces (O_2, CO_2, H_2O). Les deux raies d'excitation utilisées dans la littérature pour effectuer des mesures de NO dans des flammes haute pression sont la raie $Q_2(27)$ [Klassen et al. (1995), Thomsen (1999), Ravikrishna et al. (2004)] et l'ensemble de raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$ [Battles et Hanson (1995), Bessler et al. (2002b), Lee (2006)] de la bande A-X(0,0). Afin de déterminer le schéma optimal d'excitation/détection de la fluorescence dans nos conditions de flammes, une étude spectroscopique a été entreprise dans ce travail, comparant les deux raies d'excitation.

La figure IV-1 représente un spectre d'excitation de NO expérimental obtenu dans les gaz brûlés de la flamme à contre-courants de CH_4/air de richesse 1 à 0,1 MPa. Le signal de fluorescence est collecté sur la bande A-X(0,1).

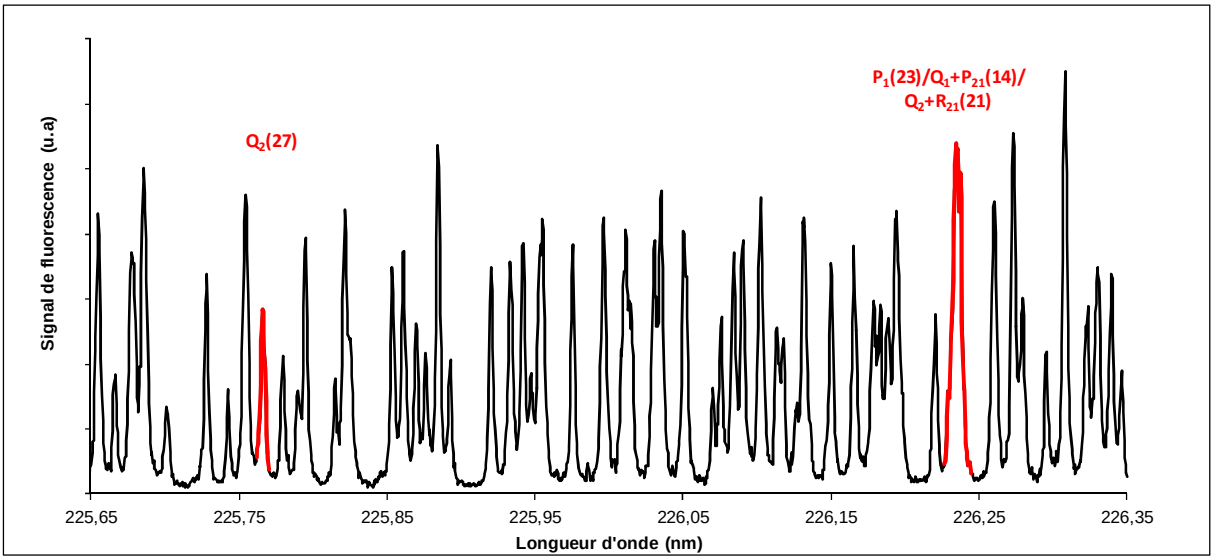


Figure IV-1 : spectre d'excitation réalisé dans une flamme stœchiométrique de CH_4/air à 0,1 MPa – Collection A-X(0,1).

Les deux raies $Q_2(27)$ et $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$ sont repérées en rouge sur le spectre. On constate que les deux raies sont relativement bien isolées des autres raies de NO. De plus, des comparaisons avec des spectres simulés avec le logiciel LIFSim (voir figure IV-2) [Bessler et al. (2003c)] ont permis de montrer que les longueurs d'onde de chacune de ces raies correspondent toutes deux à un minimum du spectre de l'O_2.

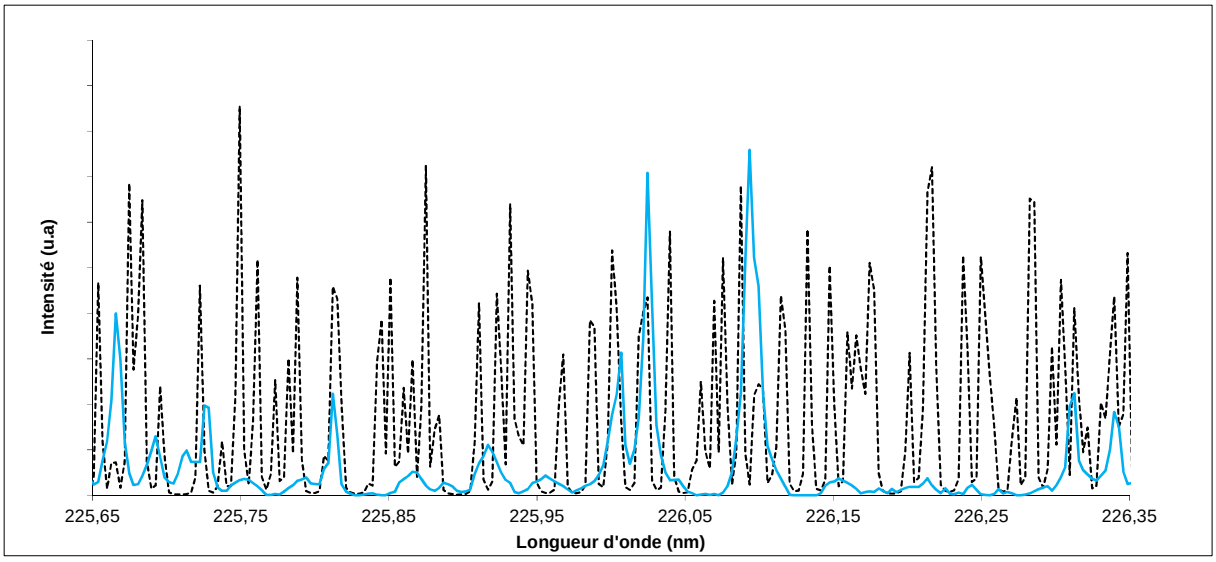


Figure IV-2 : spectre d'excitation simulé de NO (----) et d'O_2 (—) dans une flamme stoechiométrique à 0,1 MPa – Résolution 0,003 nm [Bessler et al. (2003c)].

Des spectres d'excitation ont été également mesurés dans des flammes CH_4/air de richesse 0,7, pour différentes pressions (voir figures IV-3 et IV-4). La superposition de ces différents spectres permet de mettre en évidence l'élargissement des raies lié à la hausse de la pression, ainsi que la contribution croissante du fond continu qui peut être attribuée à la fluorescence d'O_2 et du CO_2. Ces spectres d'excitation sont centrés autour de l'ensemble des raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$ pour la figure IV-3 et sur la raie $Q_2(27)$ pour la figure IV-4. Il apparaît que, avec la pression croissante, l'ensemble de raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$ demeure isolé des autres raies voisines de NO, et que l'on peut distinguer une zone (indiquée par la flèche verte sur la figure IV-3) où la contribution de la fluorescence de NO est minimale. C'est à cette longueur d'onde, λ_{hr}, que seront effectuées les mesures de bruit de fond. Concernant le spectre centré sur la raie $Q_2(27)$, on peut trouver une longueur d'onde d'excitation hors résonance, autour de 225,72 nm (indiquée par la flèche verte sur la figure IV-4) où la contribution du fond continu demeure très faible, même à 0,5 MPa.

On peut également remarquer sur ces spectres le décalage en longueur d'onde induit avec la hausse de la pression des différentes transitions.

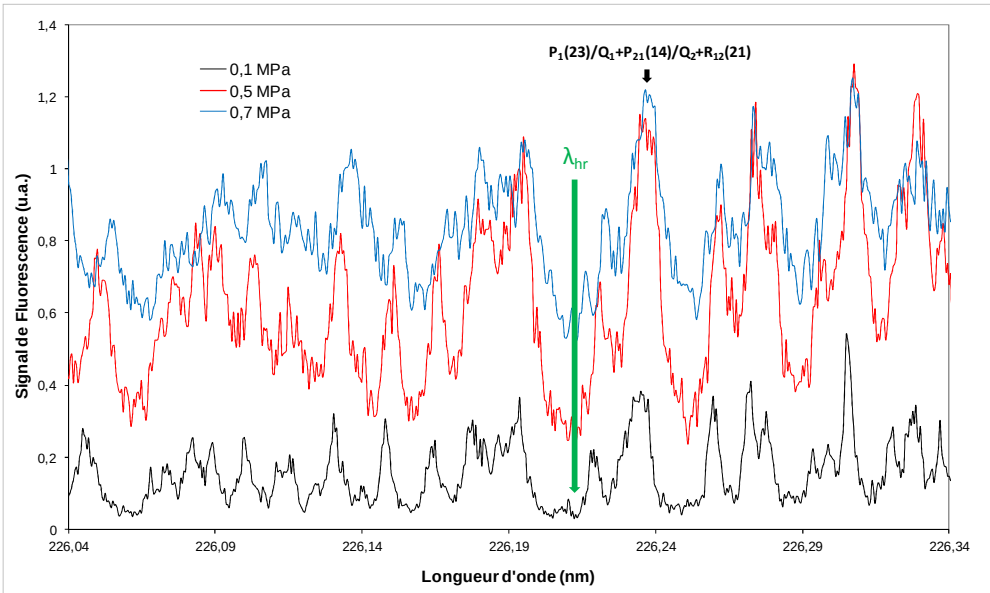


Figure IV-3 : spectres d'excitation de NO dans les gaz brûlés d'une flamme CH_4/air de richesse 0,7, à 0,1, 0,5 et 0,7 MPa. La fluorescence est collectée suivant la bande A-X (0,1).

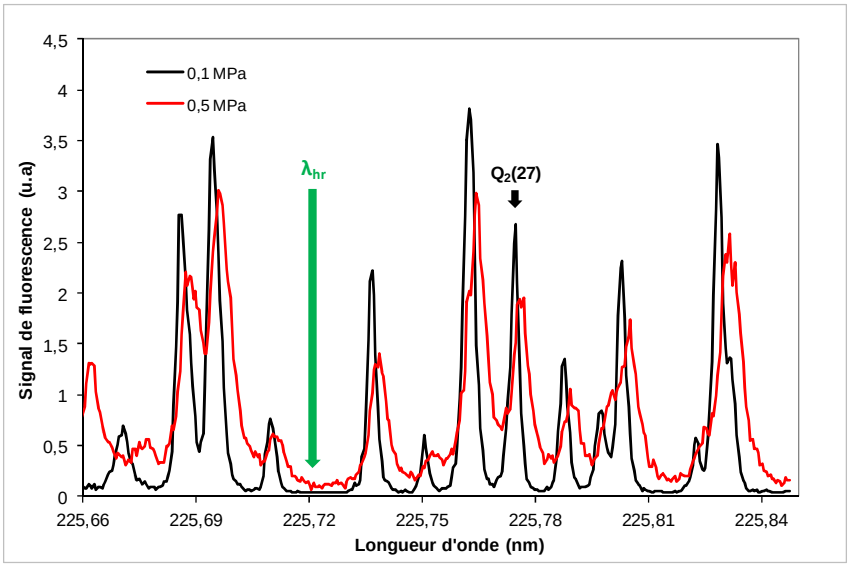


Figure IV-4 : spectres d'excitation de NO dans les gaz brûlés d'une flamme CH_4/air de richesse 0,7, dopée à 500 ppm en NO, à 0,1 et 0,5 MPa. La fluorescence est collectée suivant la bande A-X (0,1).

Nous avons par ailleurs effectué des spectres d'excitation dans des flammes de CH_4/air, de richesse 0,7, à 0,7 MPa, en collectant la fluorescence suivant deux bandes spectrales distinctes : les bandes A-X (0,1) et A-X (0,2), afin de voir les différences en terme de rapport Signal/Bruit. Ces spectres sont donnés dans la figure IV-5. La collection suivant la bande A-X (0,2) semble moins bruitée que celle suivant la bande A-X (0,1), mais elle demeure cependant moins intense.

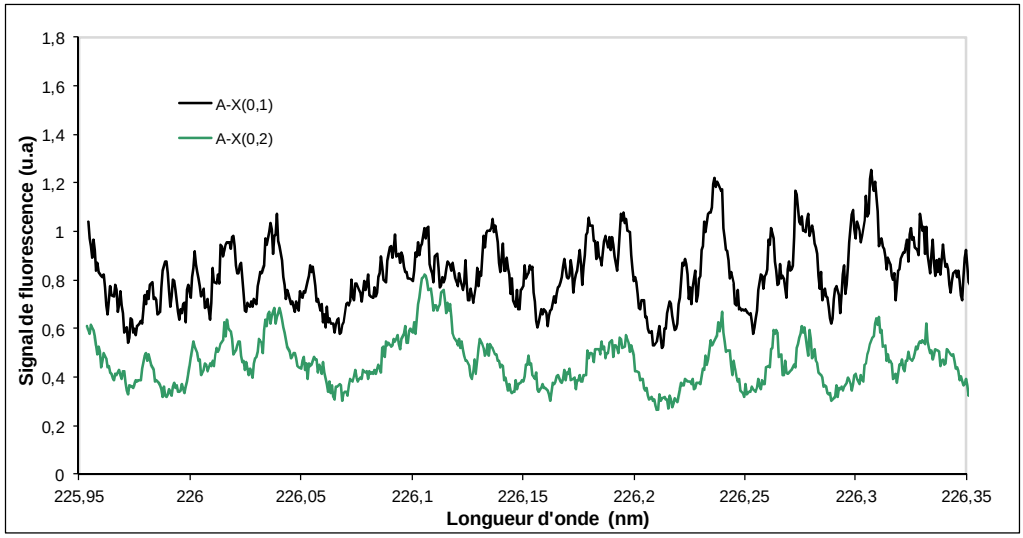


Figure IV-5 : Comparaison des spectres d'excitation de NO dans les gaz brûlés d'une flamme CH_4/air de richesse 0,7, à 0,7 MPa obtenus pour deux bandes de collection de la fluorescence : A-X (0,1) et A-X (0,2).

Il convient également de vérifier l'importance des interférences liées à la fluorescence de O_2, suivant la bande de collection de la fluorescence de NO. A cet effet, des spectres de fluorescence ont été mesurés dans les gaz brûlés de la flamme pauvre de CH_4/air à 0,1 MPa pour chaque raie d'excitation $Q_2(27)$ et $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$. La collection se fait sur une plage englobant les bandes A-X (0,1) et A-X (0,2) entre 228 et 253 nm. La flamme pauvre a été choisie pour maximiser les interférences de l'O_2. Les résultats sont présentés sur la figure IV-6.

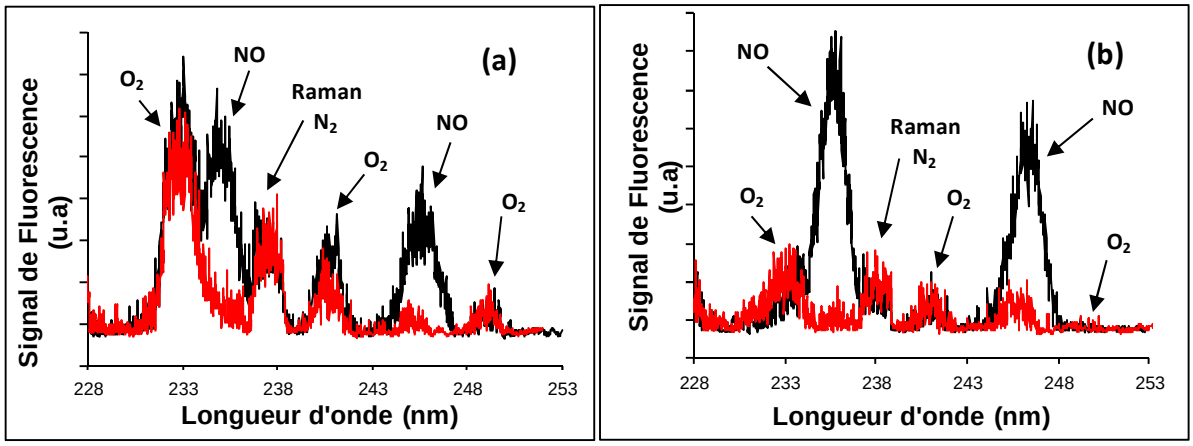


Figure IV-6 : spectres de fluorescence expérimentaux à une raie d'excitation en résonance avec la raie d'absorption (—) et à chaque minimum de la contribution de la fluorescence de NO (—) obtenus dans les gaz brûlés de la flamme CH_4/air de richesse 0,7 à 0,1 MPa pour une excitation selon la raie $Q_2(27)$: graphe (a) et selon la raie $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$: graphe (b). Bande passante : 1,66 nm.

Sur cette figure, les spectres de couleur noire correspondent à une excitation laser en résonance avec la raie d'absorption, et ceux en rouge à une excitation laser à une longueur d'onde différente de la résonance où la contribution du signal de fluorescence de NO est minimale. Les spectres de fluorescence mesurés hors résonance font clairement apparaître les contributions des sources d'interférences (bande d'émission centrées à 233, 238, 241, 245 et 248 nm). Pour identifier la nature de ces contributions, des spectres de fluorescence ont été réalisés dans des flammes de $CH_4/O_2/Ar$ de richesse 0,7 à 0,1 et 0,7 MPa. L'excitation selon les raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$ a été choisie pour maximiser l'intensité de la fluorescence. Les résultats sont présentés sur la figure IV-7.

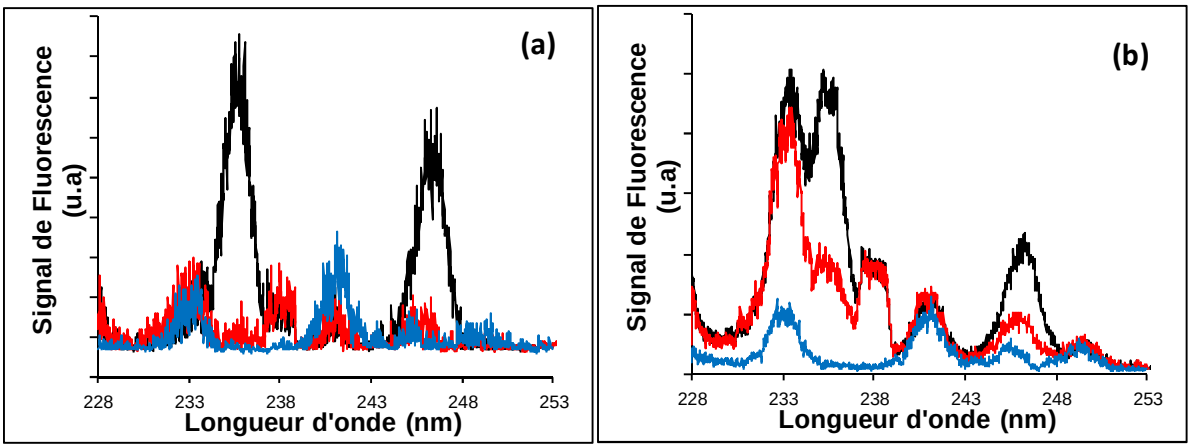


Figure IV-7 : comparaison des spectres de fluorescence obtenus dans une flamme de CH_4/air de richesse 0,7, à 0,1et 0,7 MPa, en résonance (en noir) et hors résonance (en rouge) selon la raie d'excitation $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$. En bleu sont représentés les spectres de fluorescence obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/Ar$ de richesse 0,7, à 0,1 et 0,7 MPa, en résonance selon la raie d'excitation $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$.

La substitution de N_2 par de l'argon dans le prémélange permet de ne faire ressortir que les émissions autres que NO. C'est ainsi que l'émission centrée à 238 nm n'apparaît plus dans les flammes $CH_4/O_2/Ar$. Il ressort que cette émission correspond à la diffusion Raman spontanée de N_2 (2330 cm^{-1}) correspondant à une excitation laser à 226 nm. De même, à haute pression, la contribution hors résonance centrée sur la bande A-X(0,1) peut être accordée à la fluorescence de NO émanant d'une raie voisine, du fait de l'élargissement des raies avec la pression. Les autres contributions sont accordées à la fluorescence de O_2. On pourra remarquer la différence d'amplitude entre les spectres dans les flammes CH_4/air et $CH_4/O_2/Ar$. Cela s'explique par la différence de température rencontrée dans ces flammes.

Pour réaliser nos mesures, la collection de la fluorescence a été réglée de sorte à être centrée sur la bande A-X(0,1) à 236 nm avec une fenêtre spectrale de 2,8 nm.

Afin de s'assurer que nos mesures s'effectuent bien en régime linéaire de fluorescence, nous avons effectué des tests de saturation afin de délimiter la gamme d'énergie laser pour laquelle le signal de fluorescence mesuré est proportionnel à l'énergie laser délivrée. Les tests de saturation ont été réalisés en collectant la fluorescence sur la bande A-X(0,1) centrée à 236 nm dans les gaz brûlés de la flamme pauvre (Φ=0,7) de CH_4/air à 0,1 MPa. Pour chacune des raies d'excitation, l'évolution du signal de fluorescence en fonction de l'énergie laser a été tracée. Les résultats sont présentés à la figure IV-8.

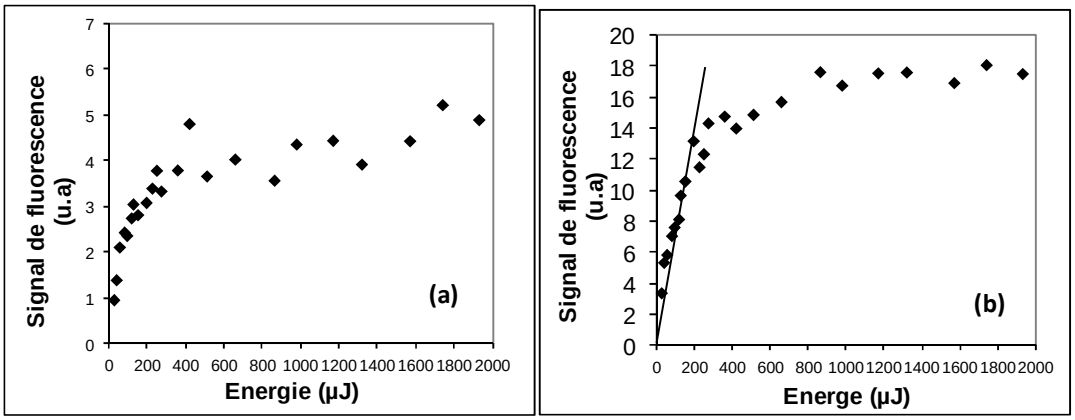


Figure IV-8 : Tests de saturation effectués dans les gaz brûlés de la flamme CH_4/air pauvre (Φ=0,7 ; P= 0,1MPa). Excitation selon la raie $Q_2(27)$: graphe (a) et la raie $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$: graphe (b)
Collection sur la bande A-X(0,1).

Les résultats montrent que le régime linéaire de fluorescence est assuré pour une énergie laser inférieure ou égale à environ 100 µJ pour la raie $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$. Dans le cas de la raie $Q_2(27)$, l'effet de saturation apparait pour une énergie laser légèrement plus faible. De plus, la figure IV-8 montre que le signal de fluorescence obtenu en excitant la raie $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$ est plus important que dans le cas de la raie $Q_2(27)$. Afin de s'assurer de travailler en régime de fluorescence linéaire en énergie, l'énergie laser a été fixée à 100 µJ pour les mesures de NO par FIL.

Le rapport Signal/Bruit tendant à diminuer avec la pression, comme on pouvait le voir sur les figures IV-3 et IV-4, il apparaît ainsi plus intéressant d'utiliser l'ensemble de raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$ pour nos mesures de NO à haute pression.

1-2) Mesure et interprétation du signal de fluorescence

On rappelle l'expression donnée dans le chapitre I (relation I-5) du signal de fluorescence en régime stationnaire en temps et linéaire en énergie :

$$S_f = N_{NO} * \left(\left[\int U_\nu . Y_V(\nu).d\nu \right] F_b(J'',v'',T). \frac{\sum (A_{J'J''})_{obs}}{A_{eff} + Q_{eff}} \cdot B_{12} . \left(\frac{G.\Omega.V}{4\pi} \right) \cdot h\nu \right) \quad \text{(I-5)}$$

avec : N_{NO} : densité de population totale de NO [molécules.m^{-3}] ;

La densité spectrale d'énergie du laser peut également s'exprimer sous la forme :

$$U_\nu = \frac{I_L(\nu)}{c} \quad \text{(IV-1)}$$

où $I_L(\nu)$ est l'intensité spectrale d'énergie laser (W.m^{-2}.s) qui se décompose selon :

$$I_L(\nu) = I_L \cdot Y_L(\nu) \quad \text{(IV-2)}$$

avec I_L l'intensité d'énergie laser centrée au pic de la raie d'absorption (W.m^{-2}) et $Y_L(\nu)$ la distribution spectrale de la raie (ou forme de raie) laser (s). Ainsi, l'interaction entre la raie laser et la raie d'absorption de NO peut s'écrire :

$$\int U_\nu \cdot Y_V(\nu) \cdot d\nu = \frac{I_L}{c} \int Y_L(\nu) \cdot Y_V(\nu) \cdot d\nu \quad \text{(IV-3)}$$

Le terme $g(Y_L, Y_V) = \int Y_L(\nu) \cdot Y_V(\nu) \cdot d\nu$ est défini comme le paramètre de recouvrement spectral (*« spectral overlap »*, en anglais).

Le signal de fluorescence s'écrit alors par l'expression suivante :

$$S_f = N_{NO} \cdot I_L \cdot \left[g(Y_L, Y_V) \cdot .F_b(J'',v'',T). \frac{\sum (A_{J'J''})_{obs}}{A_{eff} + Q_{eff}} \cdot B_{12} \right] . \left(\frac{G.\Omega.V}{4\pi} \right) \cdot \frac{h\nu}{c} \quad \text{(IV-4)}$$

Dans le cadre de ce travail, nous adoptons la même approche que celle de A. Matynia [Matynia (2011)] où les différents paramètres entre crochets de la relation (IV-4), tels que le

recouvrement spectral $g(Y_L, Y_v)$, l'efficacité quantique de fluorescence $\frac{\sum (A_{J'J''})_{obs}}{A_{eff} + Q_{eff}}$ et le facteur de Boltzmann $F_b(J'', v'', T)$ sont calculés en considérant nos conditions de flammes, afin de déterminer leur influence sur le signal de fluorescence mesuré. A ce titre, les profils d'espèces et de température sont obtenus au moyen du code OPPDIF [Lutz et al. (1997] et du mécanisme GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)]. Le profil spatial du produit de ces trois paramètres avec le profil de concentration de NO est comparé au profil expérimental du signal de fluorescence corrigé de l'énergie laser S_f/E_L.

S'il s'avère que ces profils évoluent de manière globalement équivalente avec la distance au brûleur, cela signifie que l'influence globale cumulée de ces différents paramètres est constante tout au long du profil du signal de fluorescence mesuré. Dans ce cas un calibrage en un seul point peut être suffisant pour déduire les profils spatiaux de concentration absolue de NO.

Dans le cas contraire, il convient d'identifier lesquels de ces paramètres jouent un rôle prédominant par rapport aux autres et une attention particulière doit alors être apportée à la précision et au degré de confiance que l'on peut apporter dans l'estimation de ces différents paramètres.

Le calcul de ces différents paramètres est présenté ci-dessous.

a) Intensité d'énergie du laser

D'un point de vue expérimental, l'intensité du laser I_L étant proportionnelle à l'énergie laser E_L délivrée par impulsion laser, la mesure simultanée de l'énergie laser avec le signal de fluorescence permet de tenir compte des fluctuations tir à tir des impulsions laser. Le signal de fluorescence mesuré peut alors s'exprimer sous la forme :

$$\frac{S_f}{E_L} \propto N_{NO} \cdot \left[g(Y_L, Y_V) \cdot .F_b(J'', v'', T). \frac{\sum (A_{J'J''})_{obs}}{A_{eff} + Q_{eff}} \cdot B_{12} \right]. \qquad \text{(IV-5)}$$

Lors des mesures de fluorescence, l'énergie laser délivrée par le faisceau est mesurée en temps réel au moyen d'une photodiode placée en amont du volume de mesure. Cette photodiode reçoit une fraction du faisceau réfléchi sur une lame de prélèvement. La linéarité entre l'énergie lumineuse captée par la photodiode et l'énergie du faisceau, mesurée à l'aide

d'un joulemètre (Gentec, modèle QE12SP-H-MB-D01 + amplificateur QE-X), a été vérifiée. Les résultats sont présentés à la figure IV-9.

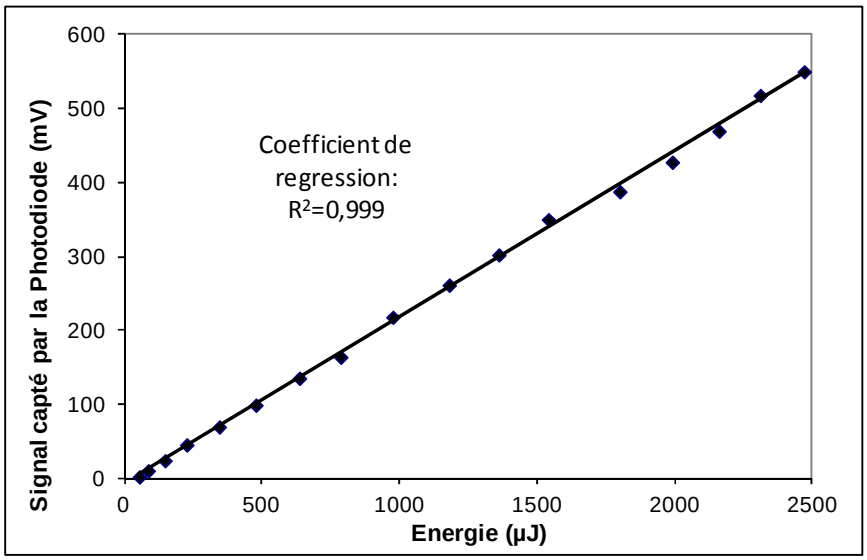


Figure IV-9 : étalonnage en énergie par impulsion laser du signal mesuré par la photodiode.

b) Calcul du recouvrement spectral entre la raie d'absorption et la raie laser

NB. *Pour des raisons de commodité, en vue de comparer plus aisément le recouvrement spectral que nous calculons avec les valeurs obtenues dans la littérature nous choisissons d'exprimer les largeurs spectrales et donc le recouvrement spectral en fonction du nombre d'onde* $\bar{\nu}$ *[cm^{-1}].*

■ Largeur de la raie laser

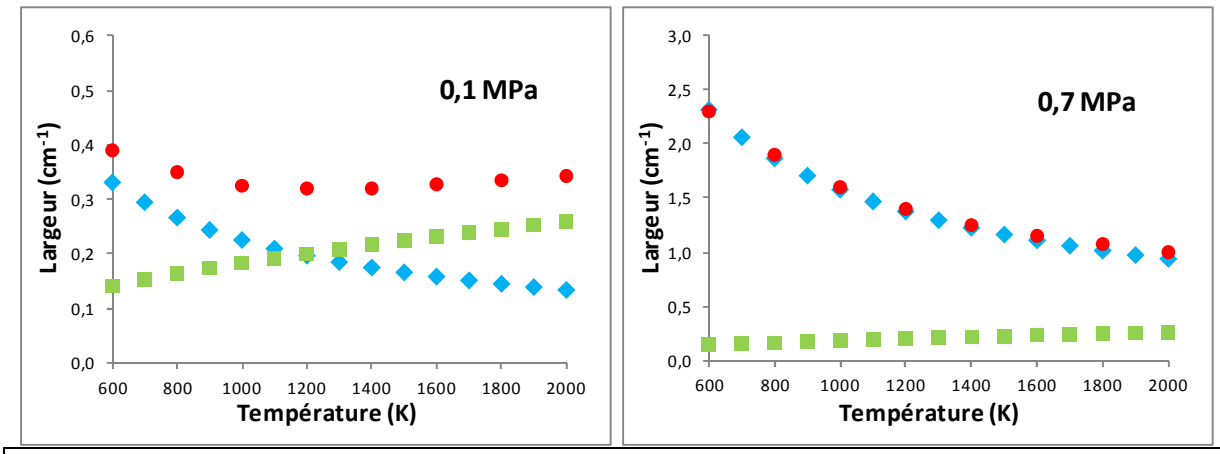
Les caractéristiques spectrales du faisceau laser sont celles données par le constructeur : le profil est supposé gaussien avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0,06 cm^{-1}.

■ Largeur de raie d'absorption de NO

La largeur totale d'absorption de NO est calculée en tenant compte des élargissements Doppler et collisionnel décrits dans le chapitre I de ce manuscrit (partie 2.3). La largeur totale est obtenue en calculant la largeur à mi-hauteur de la fonction Voigt résultant de la convolution de la raie Doppler (Gaussienne) et de la raie collisionnelle (Lorentzienne).

L'élargissement collisionnel a été calculé pour les raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$ et pour un milieu composé d'environ 74% de N_2, 14% de H_2O, 5% de O_2 et 7% de CO_2. La composition de ce mélange gazeux correspond approximativement à la composition des gaz brûlés d'une flamme CH_4/air pauvre (Φ = 0,7).

La figure IV-10 représente la contribution des élargissements Doppler et collisionnel à la largeur totale de NO en fonction de la température à 0,1 et 0,7 MPa.



■ : *élargissement Doppler*, ♦ : *élargissement collisionnel et* ● : *élargissement total*

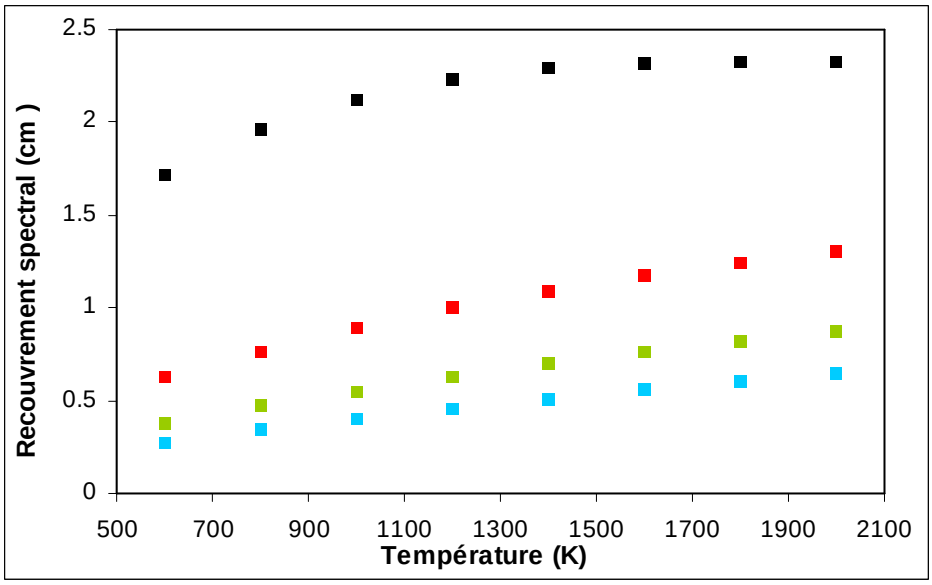
Figure IV-10 : contribution des différents types d'élargissement de raie calculés en fonction de la température à 0,1 et 0,7 MPa.

Les résultats montrent que l'élargissement Doppler augmente quand la température augmente alors que l'élargissement collisionnel diminue (diminution de la densité à pression constante). A pression atmosphérique, l'élargissement Doppler prédomine pour T >1200 K, alors qu'à haute pression l'élargissement collisionnel prédomine sur toute la gamme de température. A température constante, la largeur de la raie d'absorption de NO augmente avec la pression (facteur ≈ 3 entre 0,1 et 0,7 MPa, à 2000K) en raison de l'augmentation importante des collisions à haute pression.

■ Recouvrement spectral calculé dans les conditions des expériences

La distribution spectrale de la raie laser est considérée gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de 0,06 cm^{-1}. La forme de la raie d'absorption de NO est obtenue en calculant le produit de convolution de la raie Doppler (forme Gaussienne) et de la raie collisionnelle

(forme Lorentzienne). 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. L'aire de chacune de ces raies est normalisée à 1. Ce calcul est réalisé de 0,1 à 0,7 MPa et de 600 à 2000 K (cf. figure IV-11), ce qui correspond au domaine de présence de NO dans nos flammes.



■ : 0,1 MPa, ■ : 0,3 MPa, ■ : 0,5 MPa, ■ : 0,7 MPa.

Figure IV-11 : recouvrement spectral calculé de 0,1 à 0,7 MPa, en fonction de la température pour une largeur de raie laser de 0,06 cm^{-1} et pour la raie NO A-X(0,0) $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$.

Les résultats montrent que le recouvrement spectral diminue quand la pression augmente. Cette tendance s'explique par le fait que la raie de NO est plus large lorsque la pression augmente et que, par conséquent, la raie laser ne recouvre plus totalement la raie de NO et l'efficacité de pompage diminue.

Quelle que soit la pression, le recouvrement spectral augmente avec la température. Ce phénomène s'explique par la diminution de l'élargissement collisionnel quand la température augmente (diminution de la densité) impliquant une diminution de la largeur totale de la raie et donc une augmentation du recouvrement spectral.

c) Calcul du facteur de Boltzmann

A l'équilibre thermodynamique, le peuplement des niveaux rotationnels de NO est défini selon la loi de Boltzmann. Cette loi montre que la population du niveau rovibronique de l'état fondamental ($N_{J''v''}$) est dépendante de la température.

Le facteur de Boltzmann représente la proportion de molécules du niveau rovibronique (n, J'', v'') ciblé :

$$F_b = \frac{N_{J''}}{N_{tot}} = \frac{(2J''+1)}{Q_e.Q_r.Q_v} * \exp\left[-\frac{hc}{kT}.(T_e(n) + G(v'') + F(J''))\right] \qquad \text{(IV-6)}$$

Avec :

$N_{J''}$: Densité de population du niveau J'';

N_{tot} : Densité de population totale de l'espèce ;

Q_e : Fonction de partition électronique ;

Q_r : Fonction de partition rotationnelle ;

Q_v : Fonction de partition vibrationnelle ;

Te(n) : Energie du niveau électronique n ;

G(v'') :Energie du niveau vibrationnel v'' ;

F(J'') : Energie du niveau rotationnel J'' ;

k : Constante de Boltzmann ;

Lorsque l'excitation laser se fait suivant une raie bien distincte et pompant un seul niveau énergétique bien déterminé, le facteur de Boltzmann correspondant peut être déterminé sous la forme de la relation précédente (IV- 6). Or, lorsque plusieurs niveaux sont pompés simultanément, tel que dans le cas des raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$, le signal de fluorescence mesuré est issu de la contribution de chacun des niveaux inférieurs pompés par le laser. Dans ce cas, on définit un facteur de Boltzmann global, correspondant au facteur moyen de chacun des niveaux, pondérés par le coefficient d'absorption B_{12} correspondant (base de données LIFBASE) :

$$Fb_p = Fb(P_1(23)) \cdot \frac{B_{12}(P_1(23))}{\sum B_{12}} + Fb(Q_1(14)) \cdot \frac{B_{12}(Q_1(14))}{\sum B_{12}} + Fb(P_{21}(14)) \cdot \frac{B_{12}(P_{21}(14))}{\sum B_{12}}$$
$$+ Fb(Q_2(21)) \cdot \frac{B_{12}(Q_2(21))}{\sum B_{12}} + Fb(R_{12}(21)) \cdot \frac{B_{12}(R_{12}(21))}{\sum B_{12}} \qquad \text{(IV- 7)}$$

Le facteur de Boltzmann a ainsi été calculé pour les niveaux rotationnels N''=27 (raie $Q_2(27)$) et les niveaux N''=14, 21 et 23 (raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$) pour une gamme de température de 600 à 2000 K (cf. figure IV- 12).

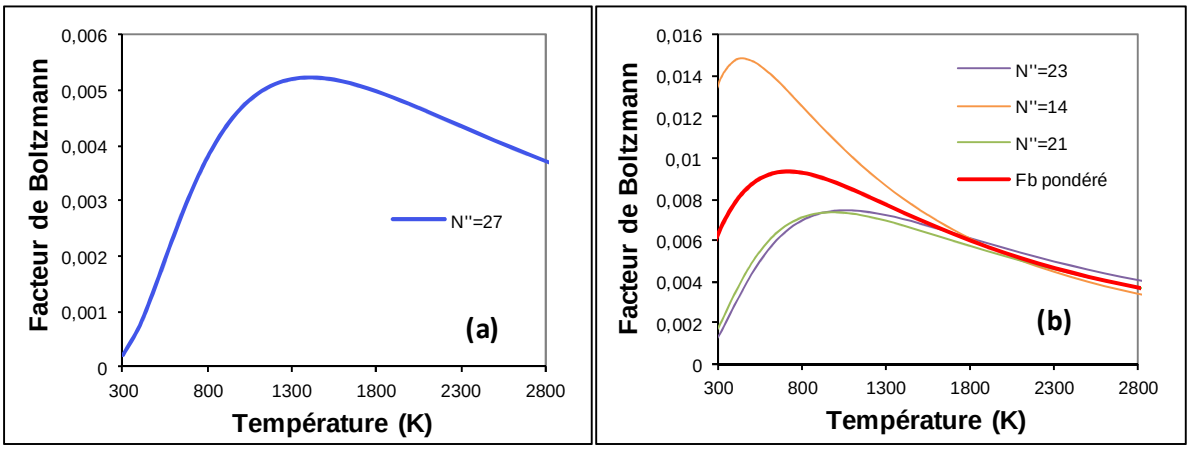


Figure IV-12 : évolution du facteur de Boltzmann en fonction de la température pour (a) le niveau rotationnel N''=27 (raie $Q_2(27)$) et (b) les niveaux N''=14, 21 et 23 (raie $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$) et facteur de Boltzmann pondéré.

Sur la gamme de température de 600 à 2000 K (présence de NO), le facteur de Boltzmann varie d'environ 25% dans le cas de l'ensemble de raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$ et d'environ 30% dans le cas de la raie $Q_2(27)$.

d) Calcul du rendement quantique de fluorescence

Dans ce travail, le rendement quantique de fluorescence $\phi = \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}}$ a été calculé en considérant un schéma simple à deux niveaux, les transferts d'énergie rotationnelle (RET) et vibrationnelle (VET) ne sont pas abordés ici.

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

$$Q_{21} = N_{tot} \sum_i X_i \sigma_i v_i \qquad \text{(IV-8)}$$

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}].

■ Vitesse moyenne entre le partenaire de collision et la molécule

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

$$v_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_i}} \text{ avec } \frac{1}{\mu_i} = \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_i^{'}} \right) \qquad \text{(IV-9)}$$

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}].

■ Température et fraction molaire des partenaires de collisions

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)] et du mécanisme GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)]. Les partenaires de collision pris en compte pour les calculs sont les espèces majoritaires CH_4, CO_2, O_2, H_2, CO, H_2O et N_2.

■ Section efficace de quenching électronique

La section efficace de quenching de chaque collisionneur est un paramètre important du calcul de quenching. Les sections efficaces de quenching sont généralement déterminées expérimentalement à l'aide de mesures de temps de déclin des espèces en tube à chocs. Il est également possible d'utiliser des modèles qui estiment les évolutions des sections efficaces en fonction de la température du milieu. Par exemple, Paul et al. [Paul et al. (1995)] ont travaillé avec un modèle appelé « harpoon model » (modèle de transfert électronique entre l'espèce considérée et le partenaire de collision) où les sections efficaces de quenching de l'état $A^2\Sigma^+$ de NO en fonction de la température sont calculées pour différents partenaires de collision.

Le tableau IV-1 regroupe les valeurs des coefficients c_0, c_1, c_2, c_3 et c_4 utilisés dans le modèle de Paul pour les différents partenaires de collision.

Partenaires de collision	Cas*	c_0 (A°²)	c_1	c_2	c_3	c_4	Gamme de température (K)
CH_4	1	0	/	/	/	/	300-1450
H_2	1	0	/	/	/	/	300-1900
N_2	2	0	0,88	4,8	3,1	16	300-4500
CO	2	5,9	5,3	7	22,1	14	300-2300
H_2O	3	28,2	3,39	0,15	2,95	/	300-2300
CO_2	3	54,2	0,95	3,24	0,18	/	300-2300
O_2	4	25,1	/	/	/	/	300-2300
NO	4	43	/	/	/	/	300-4500

Tableau IV-1 : tableau récapitulatif des valeurs des coefficients utilisés dans le modèle de Paul et al. « harpoon model » [Paul et al. (1995)].

* *Cas 1* : $\sigma_{cas1} = 0$

Cas 2: $\sigma_{cas2} = c_0 + c_1 \exp\left(-c_2 \frac{300}{T}\right) + c_3 \exp\left(-c_4 \frac{300}{T}\right)$

Cas 3: $\sigma_{cas3} = c_0 \left[(1+\eta)\exp(-\eta) + c_1 \eta^{\frac{1}{3}} \gamma\left(\frac{5}{3}, \eta\right) \right]$

Avec $\eta = c_2 \left(\frac{300}{T}\right) + c_3 \left(\frac{300}{T}\right)^2$ *et* γ *la fonction gamma incomplète de paramètre 5/3 et* η.

Cas 4: $\sigma_{cas4} = c_0$

Tamura et al. [Tamura et al. 1998] ont mesuré des profils du taux de quenching de NO par FIL dans des flammes plates de méthane/air à basse pression à partir de la décroissance temporelle du signal de fluorescence, et les ont comparé à leur modèle. Les résultats ont montré un excellent accord entre le modèle et les mesures expérimentales pour le quenching de NO.

L'ensemble des expressions en fonction de la température des sections efficaces de quenching du modèle de Tamura et al. est présenté dans le tableau IV-2.

Partenaire de Collision	**Section efficace de quenching σ (Å^2)**
CH_4	0,1
H_2	$0{,}001.\exp\left(\frac{0{,}0028}{T}\right)$
N_2	$0{,}88\exp\left(\frac{-1440}{T}\right)+3{,}1\exp\left(\frac{-4800}{T}\right)$
CO	$5{,}8+5{,}3\exp\left(\frac{-2100}{T}\right)+22{,}1\exp\left(\frac{-4200}{T}\right)$
H_2O	$26\exp\left(\frac{412}{T}\right)$
CO_2	$38\exp\left(\frac{157}{T}\right)$
O_2	$21\exp\left(\frac{27}{T}\right)$

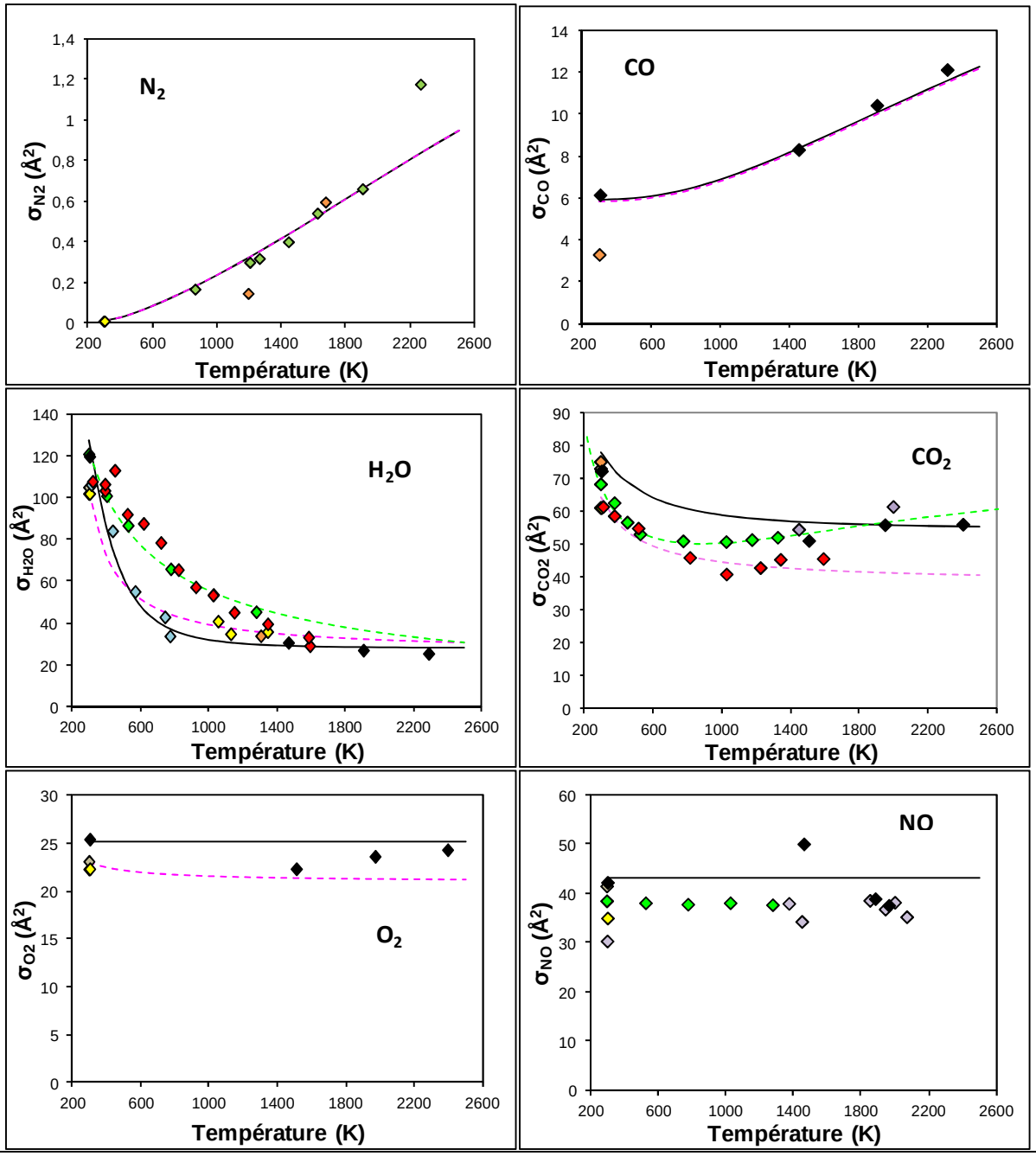
Tableau IV-2 : tableau récapitulatif des expressions ou valeurs des sections efficaces de quenching utilisées dans le modèle de Tamura et al. [Tamura et al. (1998)].

Settersten et al. [Settersten et al. (2003)] ont mesuré les sections efficaces de quenching de NO par FIL en utilisant un laser picoseconde, sur une gamme de température de 293 à 1323 K. Les partenaires de collision considérés sont le CO_2, l'H_2O et NO. Les expressions des sections efficaces de quenching utilisées dans le travail de Settersten et al. sont présentées dans tableau IV-3.

Partenaire de Collision	Section efficace de quenching σ (Å^2)
NO	38
CO_2	$38{,}7\exp\left(\frac{168}{T}\right)+46{,}9\exp\left(\frac{2285}{T}\right)$
H_2O	$123\left(\frac{293}{T}\right)^{0{,}65}$

Tableau IV-3 : tableau récapitulatif des expressions ou valeurs des sections efficaces de quenching utilisées dans le modèle de Settersten [Settersten et al. (2003)]

La figure IV-13 illustre, pour chaque collisionneur, la comparaison entre les sections efficaces calculées à partir des modèles de Paul et al. [Paul et al. (1995)], de Tamura et al. [Tamura et al. (1998)] et de Settersten et al. [Settersten et al. (2003)] et les sections efficaces de quenching expérimentales disponibles dans la littérature.



♦ : *Paul et al. (1995)* ; ♦ : *Settersten et al. (2003)* ; ♦ : *Drake et Ratcliffe (1991)* ;
♦ : *Gray et al.(1992)* ; ♦ : *Heard et al.(1991)* ; ♦ : *Cattolica et al.(1989)* ;
♦ : *Greenblatt et Ravishankara (1987)* ;
♦ : *McDermid et Laudenslager (1982)* ; ♦ : *Raiche et Crosley(1990)* ;
♦ : *Thoman et al.(1992)* ;
——: *modèle de Paul et al.(1995)* ; – – – : *modèle de Tamura et al.(1998)* ;
– – – : *modèle de Settersten et al.(2003)*

Figure IV-13 : sections efficaces de collision pour NO calculées avec les modèles de Paul et al. (1995), de Tamura et al. (1998) et de Settersten et al. (2003) comparées aux données issues de la littérature.

Les résultats montrent que l'ensemble des trois modèles reproduit assez bien les mesures expérimentales. Pour les partenaires de collision H_2O et CO_2, présents en grande quantité dans les gaz brûlés des flammes, les modèles de Paul et al. (1995) et de Settersten et al. (2003) présentent des différences notables. Il est difficile de prendre en compte les incertitudes sur les résultats de Paul et al. (1995) et de Settersten et al. (2003) pour expliquer ces différences. Dans les travaux de Paul et al. les incertitudes sont données sur les sections efficaces qui ont permis de déterminer le modèle de Paul alors que dans les travaux de Settersten et al. les incertitudes sont données directement sur le modèle lui-même. Pour quantifier les différences entre ces deux modèles, les sections efficaces pour le CO_2 et l'H_2O du modèle de Settersten ont été implantées dans le modèle de Paul puis les profils du taux de quenching calculés ont été comparés avec et sans modification du modèle de Paul. Les profils de fractions molaires des espèces ont été calculés en utilisant le code OPPDIF [Lutz et al. (1997)] et le mécanisme GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)] (figure IV-14).

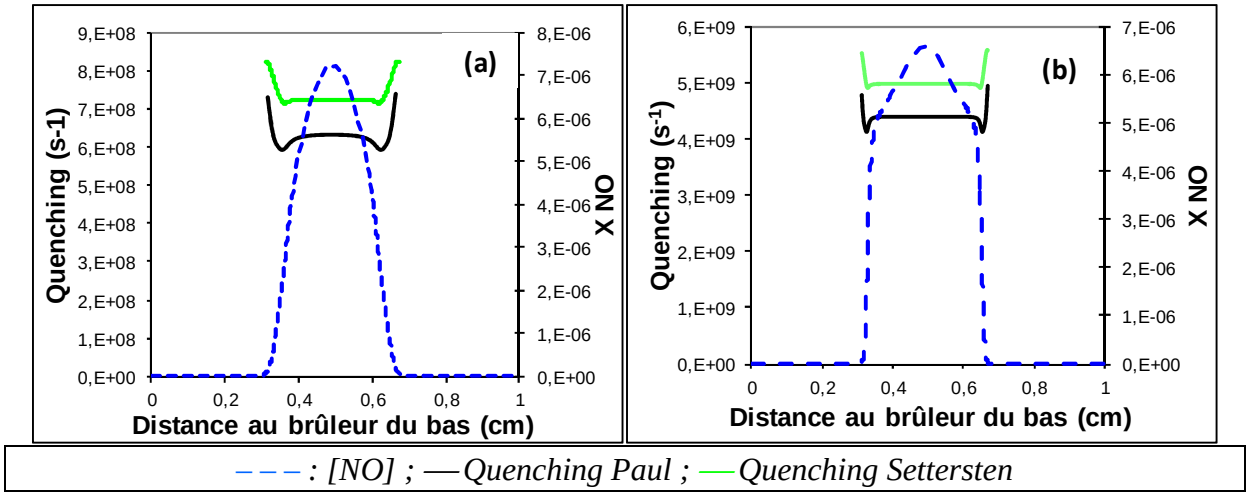


Figure IV-14 : profils de fraction molaire de NO simulés et profils de quenching calculés selon les modèles de Paul et de Settersten dans une flamme à contre-courants de CH_4/air, Φ=0,7 à 0,1 MPa (a) et 0,7 MPa (b).

Les résultats présentés sur la figure IV-14 montrent que le quenching de NO varie peu dans les gaz brûlés et ce pour les deux modèles utilisés, cela s'explique par le fait que, dans les gaz brûlés, les fractions molaires des espèces collisionnelles majoritaires et la température évoluent peu. La différence entre le modèle de Paul et celui de Settersten reste inférieure à 20% pour les deux pressions 0,1 MPa et 0,7 MPa. Au vu de la faible différence entre les deux modèles, les calculs de quenching seront effectués avec le modèle de Paul plus fourni en données de sections efficaces de quenching de NO que le modèle de Settersten.

e) Facteur G.Ω.V

Le facteur G.Ω.V (où G représente le gain du dispositif optique, Ω/4π 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 un calibrage des signaux de fluorescence induite par laser au moyen d'autres techniques.

Dans le cas de NO, nous avons vu dans la partie bibliographique de ce manuscrit (Chapitre I) que deux méthodes sont utilisées pour calibrer en concentration absolue les profils relatifs obtenus par FIL : la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS) [Pillier et al. (2002), Mercier et al. (2001)] ou la technique qui consiste à ensemencer le milieu avec de faibles quantités de NO connues et à tracer une droite d'étalonnage du signal de fluorescence en fonction de la concentration de NO [Thomsen et al. (1997)), Bessler et al. (2002c)]. Le calibrage par CRDS est très délicate à interpréter en raison du caractère intégré de cette méthode d'absorption et quasiment impossible à appliquer à haute pression en raison de forts gradients de température et de concentration. C'est donc la méthode du dopage en NO qui sera utilisée pour le calibrage du signal de fluorescence de NO dans nos flammes. La procédure sera décrite à la partie 1.3) de ce chapitre.

f) Influence des corrections sur la forme des profils de NO

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'influence des variations du recouvrement spectral (noté g), du facteur de Boltzmann (noté F_b) et du quenching (noté Q) sur le signal de fluorescence de NO dans nos flammes. Pour cela une approche numérique équivalente à celle de Matynia et al. [Matynia et al. (2012a), (2012b)] a été adoptée.

D'après l'équation (IV-5), le signal de fluorescence est proportionnel à la concentration de NO via la relation :

$$\frac{S_f}{E_L} \propto N_{NO} \cdot \left[g(Y_L, Y_V) \cdot .F_b(J'', v'', T). \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \right] \qquad \text{(IV-10)}$$

Nous avons comparé les profils relatifs de densité de population de NO N_{NO}, calculés avec le code OPPDIF [Lutz et al. (1997)] et le mécanisme GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)], avec le profil de N_{NO} multiplié par les trois paramètres, qui représente une image du signal de fluorescence S_f/E_L.

La figure IV-15 et la figure IV-16 présentent les profils normalisés de densité de population N_{NO} et de signaux de fluorescence (N_{NO}*g*Fb*1/Q) respectivement à 0,1 et 0,7 MPa, pour une flamme de CH_4/air de richesse Φ=0,7. Les calculs ont été réalisés en tenant compte du recouvrement spectral uniquement (a), du facteur de Boltzmann pondérée (b), du rendement quantique de fluorescence assimilé à l'inverse du quenching (c) et du produit de ces trois paramètres simultanément (d).

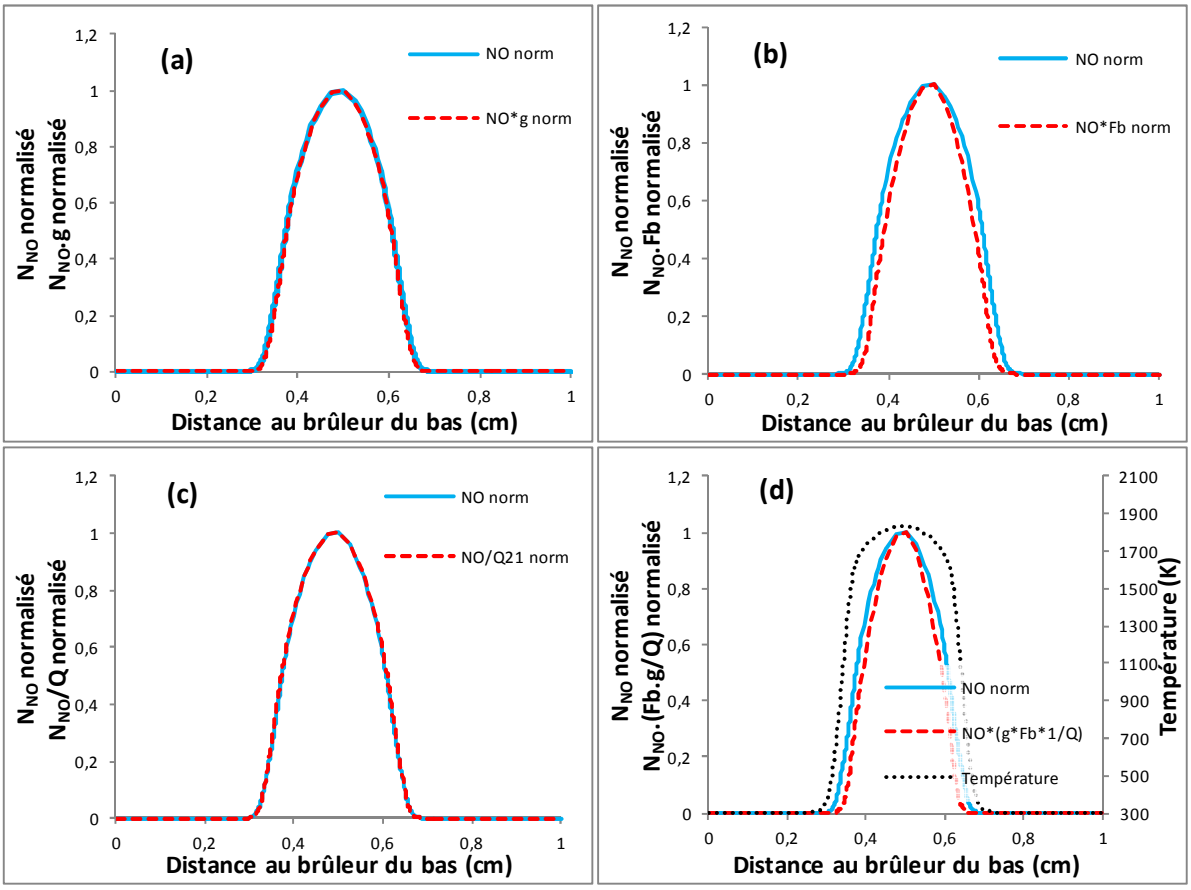


Figure IV-15 : profil simulé de N_{NO} normalisé de la flamme CH_4/air, Φ=0,7, P= 0,1 MPa et profil de N_{NO} multiplié par le recouvrement spectral (a), le facteur de Boltzmann pondérée (b), l'inverse du quenching (c) et les trois paramètres simultanément (d).

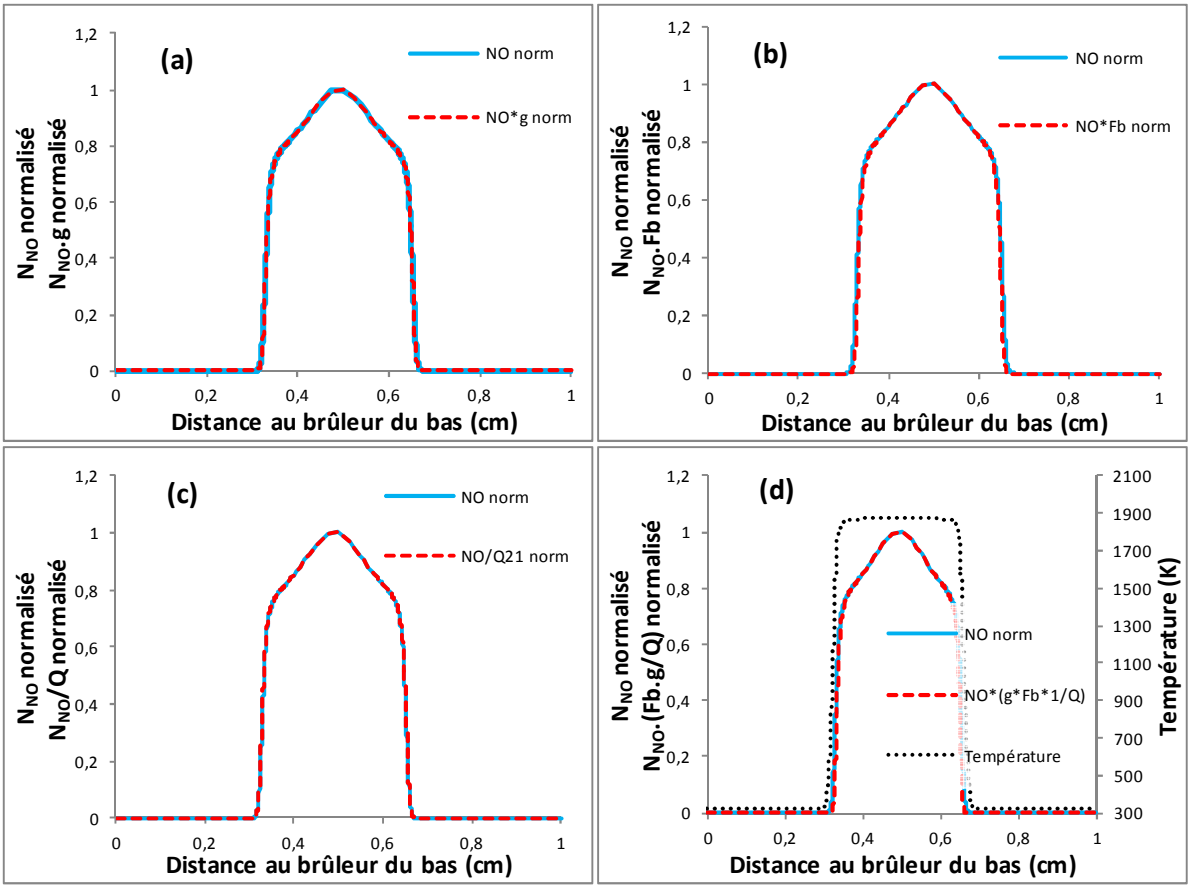


Figure IV-16 : profil simulé de N_{NO} normalisé de la flamme CH_4/air, Φ=0,7, P= 0,7 MPa et profil de N_{NO} multiplié par le recouvrement spectral (a), le facteur de Boltzmann pondérée (b), l'inverse du quenching (c) et les trois paramètres simultanément (d).

Les résultats montrent que l'influence des variations des trois paramètres sur le signal de fluorescence le long de la flamme est très faible. Cela s'explique par le fait que les variations des trois paramètres ont principalement lieu dans les fronts de flammes, où les gradients de concentration de NO sont très importants. Par conséquent, à une pression donnée, le profil de fluorescence reproduit de manière satisfaisante le profil de densité de population N_{NO}. Dans nos conditions, les variations des trois paramètres g, F_b et 1/Q peuvent être négligées à condition d'effectuer un calibrage des signaux de fluorescence individuellement dans chacune des flammes de l'étude.

1-3) Calibrage

La méthode de calibrage des profils relatifs de NO que nous avons appliquée est identique à celle présentée dans les travaux de Klassen et al. (1995), de Thomsen (1999), et de Schulz et al. (1999). Elle consiste à doper la flamme avec différentes concentrations de NO connues dans chaque brûleur et à relever le signal de fluorescence correspondant dans les gaz brûlés. La courbe obtenue correspondant au signal de fluorescence V_f en fonction de l'ajout ΔN_{NO} (i.e. du dopage) de NO dans le prémélange a un comportement linéaire du type :

$$V_f = m \cdot \Delta N_{NO} + V_f^0 \qquad \text{(IV-11)}$$

où m correspond au coefficient directeur de la droite obtenue, et V^0_f au signal de fluorescence lié au NO natif (ou encore à l'ordonnée à l'origine de la droite).

Dans un cas idéal où le signal de fluorescence n'est entaché par aucune source d'interférence ou de bruit, il apparaît que la détermination du NO natif se déduit directement de :

$$N_{NO,natif} = \frac{V_f^0}{m} \qquad \text{(IV-12)}$$

ou encore, de manière graphique (cf. figure IV-17), en considérant la valeur absolue de l'abscisse du point d'intersection de la droite avec l'axe des abscisses.

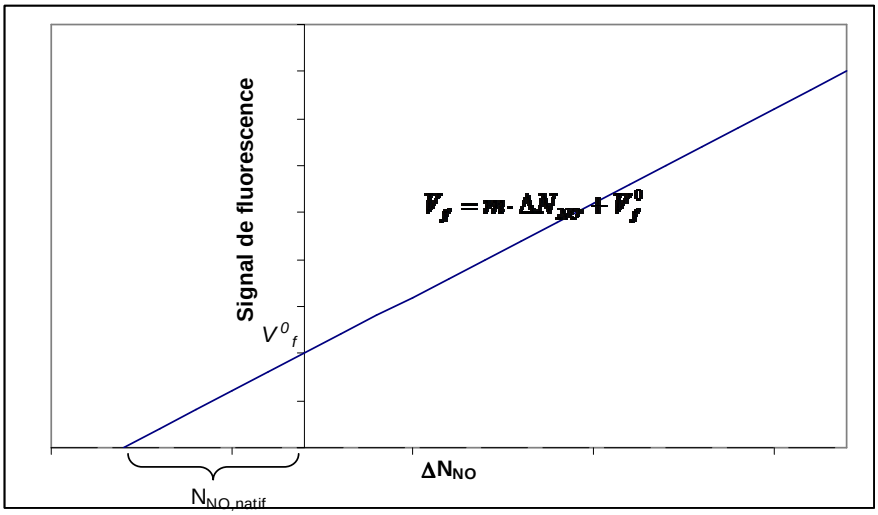


Figure IV-17 : Principe de détermination de $N_{NO,natif}$ par extrapolation de la droite de calibrage

Or, tel que cela a pu être montré plus avant dans ce manuscrit, les signaux de fluorescence de NO sont soumis à diverses sources d'interférences, et à fortiori à haute pression. Pour remédier à cela, l'approche retenue consiste alors à effectuer deux séries de mesures de fluorescence à deux longueurs d'onde distinctes λ_a et λ_b, en et hors résonance, respectivement, de la raie d'absorption sélectionnée. Le signal hors résonance ne correspond alors qu'à la contribution des différentes sources d'inférences. On obtient ainsi, pour chacune de ces longueurs d'onde, un signal en fonction de la teneur en NO ajoutée qui peut se caractériser par une droite pour laquelle on peut déterminer l'équation :

Pour λ_a : $$V_{fa} = m_a \cdot \Delta N_{NO} + V_{fa}^0 \qquad \text{(IV-13)}$$

Pour λ_b : $$V_{fb} = m_b \cdot \Delta N_{NO} + V_{fb}^0 \qquad \text{(IV-14)}$$

La différence des signaux obtenus pour chacune de ces longueurs d'onde correspond alors à la contribution de la fluorescence de NO seul. Dans ces conditions, c'est l'abscisse du point d'intersection des droites obtenues avec chacune de ces longueurs d'onde qui détermine la concentration de NO natif.

$$N_{NO,natif} = \left| \frac{V_{fb}^0 - V_{fa}^0}{m_a - m_b} \right| \qquad \text{(IV-15)}$$

Au travers de la relation précédente et une mesure du signal de fluorescence $(S_f/E_L)_{cal}$ en un point donné, la détermination de $N_{NO,natif}$ en ce même point permet d'en déduire le facteur de proportionnalité reliant le signal de fluorescence (V_f=S_f/E_L) mesuré à la fraction molaire absolue en NO.

$$\boxed{N_{NO} = \frac{(S_f / E_L)}{(S_f / E_L)_{cal}} \cdot N_{NO,natif}} \qquad \text{(IV-16)}$$

Cependant cette méthode de calibrage n'est valable que si les deux longueurs d'onde ont la même contribution au bruit de fond. C'est pour cette raison qu'une attention particulière a été apportée au choix des longueurs d'onde λ_a et λ_b

Dans le cadre de cette thèse, le calibrage a été réalisé en excitant NO au pic des raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{12}(21)$ (λ_a) et au minimum du signal de NO ayant la même

contribution d'O_2 à la fluorescence (λ_b). La position de ces longueurs d'onde est rappelée à la figure IV-18.

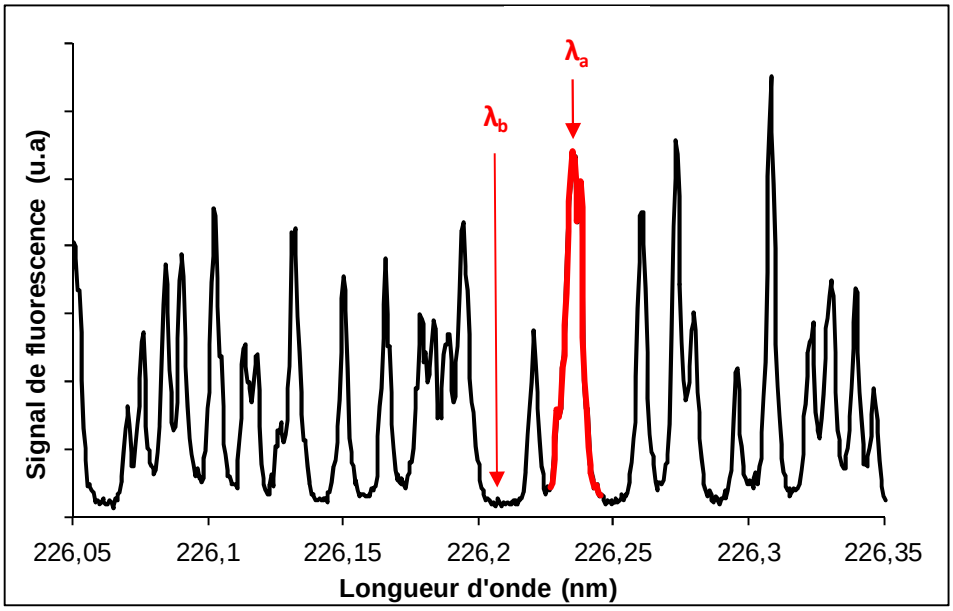


Figure IV-18 : spectre d'excitation obtenu dans les gaz brûlés de la flamme stœchiométrique de CH_4/air à 0,1 MPa – Collection A-X(0,1) et sur lequel sont repérées les deux longueurs d'onde d'excitation utilisées pour le calibrage.

Cette méthode de calibrage reste valable tant que ce dopage en NO n'influence pas de manière significative la chimie de la combustion, notamment au travers du processus de « recombustion » qui tend à consommer le NO lors de la combustion. Ce processus de recombustion est fortement influencé par la richesse des mélanges. L'apparition de ces phénomènes de recombustion induit une non linéarité au niveau de la courbe d'étalonnage, pouvant ainsi rendre plus difficile la détermination de $N_{NO,natif}$.

Des calculs pour quantifier le phénomène de recombustion ont été effectués avec le mécanisme cinétique GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)] et comparées aux résultats du mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN [Lamoureux et al. (2010)]. Le phénomène de recombustion du NO a été quantifié en comparant la concentration de NO dans les gaz brûlés d'une flamme avec et sans addition de NO. Si les estimations du mécanisme sont inférieures au NO total, c'est-à-dire à la somme du NO ajouté dans la flamme et celui initialement produit par la flamme, alors il y a recombustion. Le tableau IV-4 regroupe les résultats des calculs.

	Recombustion de NO (%)					
	Φ=0,7		Φ=1		Φ=1,2	
Dopage NO dans chaque brûleur (ppm)	**GRI-Mech3.0**	**GDF-Kin®3.0_NCN**	**GRI-Mech3.0**	**GDF-Kin®3.0_NCN**	**GRI-Mech3.0**	**GDF-Kin®3.0_NCN**
0	0	0	0	0	0	0
10	1	2	3	9	7	7
25	2	2	4	7	9	7
50	2	2	4	5	10	7
100	2	3	4	5	11	9
150	2	2	5	5	13	9

Tableau IV-4 : récapitulatif des pourcentages de recombustion du NO dans une flamme de CH_4/air à 0,1 MPa pour trois richesses différentes : 0,7-1-1,2. Résultats issus des simulations à l'aide des mécanismes GRI-Mech3.0 et GDF-Kin®3.0_NCN. Code OPPDIF [Lutz et al. (1997)]

Les résultats à pression atmosphérique montrent que le phénomène de recombustion reste inférieur à 13% pour le mécanisme du GRI-Mech3.0 et 11% pour le GDF-Kin®3.0_NCN sur l'ensemble des conditions de flammes des mélanges CH_4/air. L'influence de la pression a montré que le phénomène de recombustion devenait de plus en plus important et pouvait atteindre 23% pour la flamme riche (Φ=1,2) à 0,5 MPa (non présentée ici).

D'un point de vue pratique, ne disposant pas de débitmètres massiques permettant de faire varier le dopage en NO sur des plages allant de 0 à 150 ppm pour les différentes conditions de flamme de l'étude, nous n'avions alors que la solution de substituer la bouteille de N_2 du prémélange par une bouteille de N_2 dopée en NO à la teneur souhaitée.

Les résultats des calibrages effectués pour chacune des flammes étudiées seront présentés dans la partie 1-5) de ce chapitre. L'ensemble des droites d'étalonnage, répertoriées en Annexe V, présentent une bonne linéarité ($0,996 \leq R^2 \leq 0,999$). Le phénomène de recombustion peut donc être négligé pour l'ensemble des conditions des flammes de l'étude. En outre, l'ajout d'hydrogène dans une flamme pauvre de CH_4/air et la diminution progressive de la richesse font diminuer les concentrations des CH_i responsables de l'initiation du mécanisme de recombustion. Les phénomènes de recombustion sont donc inférieurs à ceux ayant lieu dans la flamme pauvre sans hydrogène, à savoir la flamme Φ=0,7 à 0,1 MPa, où les phénomènes de recombustion sont estimés inférieurs à 2 % (cf tableau IV-

4). Ces phénomènes sont donc également négligés pour l'ensemble des flammes de CH_4/H_2/air.

1-4) Profils de NO dans les flammes méthane/air à haute pression

Comme décrit dans le chapitre II, la fluorescence est détectée par le photomultiplicateur (PM) monté en sortie du spectromètre et le signal de fluorescence mesuré correspond au pic temporel du signal V_{PM} mesuré par le PM. Les mesures de fluorescence sont corrigées des variations tir à tir de l'énergie laser au travers de la mesure simultanée V_{PD} de l'intensité recueillie par la photodiode, Pour corriger les mesures du bruit, les expériences sont réalisées dans des conditions strictement identiques avec le laser accordé en et hors résonance de la raie d'absorption de NO sélectionnée. Pour les mesures des profils de fluorescence, en chaque point les signaux sont moyennés sur 200 tirs. Le signal de fluorescence mesuré s'exprime alors sous la forme :

$$V_f = \frac{V_{PM,er} - V_{PM,hr}}{V_{PD} - V_{PD,b}} = \frac{S_f}{E_L} \qquad \text{(IV-17)}$$

où :

- $V_{PM,er}$ est le signal mesuré par le PM, avec le laser en résonance,
- $V_{PM,hr}$ est le signal mesuré par le PM, avec le laser hors résonance,
- V_{PD} est le signal mesuré par la photodiode,
- $V_{PD,b}$ est le signal mesuré par la photodiode, sans faisceau laser.

a) Protocole expérimental : Profils spatiaux

On rappelle que la mesure des profils des signaux de fluorescence se fait en déplaçant verticalement l'ensemble des deux brûleurs, le faisceau laser étant fixe. Afin de vérifier la bonne répétabilité des mesures, chaque profil de signal de fluorescence pour chacune des conditions de flamme est relevé dans les deux sens de déplacement (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 (voir figures IV-19 a et b).

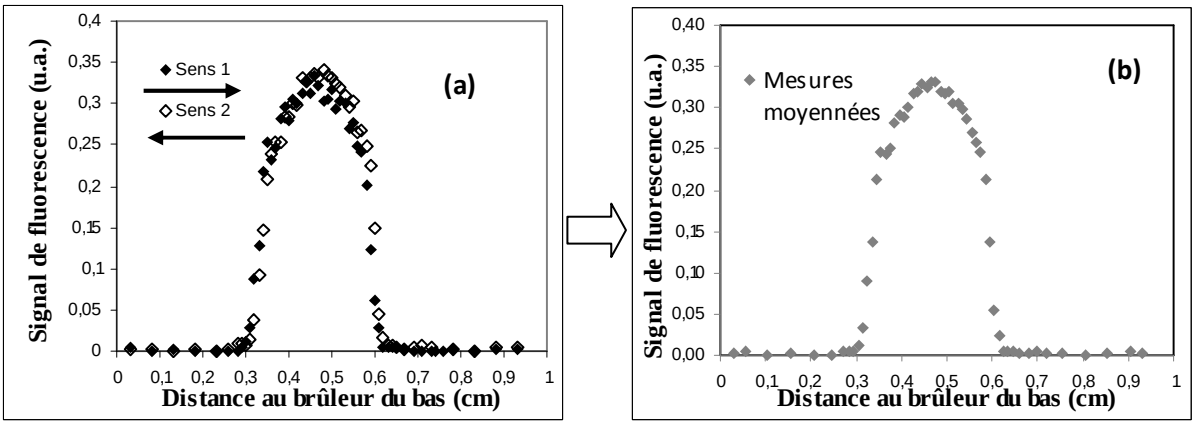


Figure IV-19 : profils de fluorescence de NO mesurés dans la flamme de CH_4/air à 0,1 MPa (a) : mesures du brûleur du bas vers le brûleur du haut (sens 1) et du brûleur du haut vers le brûleur du bas (sens 2) ; (b) : mesures moyennées

La figure IV-19 représentant les profils de signal de fluorescence relevés dans une flamme de CH_4/air (Φ=0,7), à 0,1 MPa, pour chaque sens de déplacement des brûleurs, montre une bonne répétabilité de la forme du profil. On observe un décalage spatial d'environ 100 µm entre les profils pour chaque sens de déplacement. On attribue ce décalage à diverses causes, telles que :

- les incertitudes liées aux fluctuations spatiales des flammes (<100 µm),
- aux incertitudes de positionnement au positionnement des brûleurs,
- les phénomènes de déflexion du faisceau laser.

Pour chacune des flammes, le signal de fluorescence a donc été mesuré dans les gaz brûlés pour chacune des longueurs d'onde λ_a et λ_b. Le calibrage étant une étape importante de ces travaux, la mesure du signal de fluorescence en chaque point de la droite de calibrage a été effectuée à dix reprises sur 600 tirs laser. Les valeurs utilisées pour déterminer les droites de régression linéaire et donc le NO_{natif} résultent d'une moyenne sur 6000 tirs laser.

b) Protocole expérimental : Calibrage

Pour chaque condition de flamme le calibrage en concentration des profils de signaux de fluorescence par dosage successifs de NO dans le prémélange est appliqué en un point dans les gaz brûlés. Ce point correspond au point de stagnation des flammes, sur l'axe des brûleurs. Les signaux de fluorescence mesurés en vue de le calibrage sont moyennés sur 10 séries de 600 tirs laser. Les calibrages ont été réalisés dans une gamme de dopage de 10 à 150 ppm de NO.

1-5) Bilan des incertitudes expérimentales

Considérant la relation (IV-16) donnant la concentration absolue de NO en fonction du signal de fluorescence mesuré, on présente ci-dessous les différentes sources d'incertitudes liées à cette détermination. Il apparaît que ces incertitudes émanent principalement de :

- la mesure de fluorescence S_f,
- la mesure de l'énergie délivrée par impulsion laser E_L
- la détermination de $N_{NO,natif}$

a) Incertitudes sur S_f :

Les sources d'incertitudes liées à la mesure de la fluorescence sont de natures très diverses. Elles sont autant d'ordre spectrométrique, géométrique, électronique. On recense ainsi :

- les instabilités spatiale et temporelle des flammes pouvant induire des écarts liés aux variations locales de concentration (et donc de quenching) et de température,
- la dérive spectrale du laser pendant les acquisitions, liée à d'éventuelles fluctuations thermo-mécanique au niveau de la source laser, pouvant affecter le terme de recouvrement spectral
- la déflexion spatiale du faisceau, liée aux potentiels gradients d'indice de réfraction rencontrés par le faisceau lors de la traversée de la flamme et pouvant ainsi induire une modification du volume de mesure,
- le bruit électronique du détecteur

■ Stabilité des flammes

Au moyen d'une lunette de visée nous permettant de visualiser les flammes avec un fort grossissement, nous nous sommes fixés un critère de stabilité pour les différentes flammes étudiées. Une flamme était considérée stable à partir du moment où elle ne fluctuait pas de plus de 50 µm autour de sa position moyenne. Il va sans dire que ces fluctuations influent localement sur la nature du mélange mais aussi la température, et donc sur l'amplitude du

signal de fluorescence. L'amplitude de ces fluctuations est estimée, indépendamment des fluctuations d'énergie du laser, à environ 10%.

■ Dérive spectrale

Il a été expliqué dans la description du dispositif expérimental que l'ensemble du laser était maintenu à température constante et qu'un dispositif d'asservissement des cristaux doubleur et mélangeur permettait de stabiliser la longueur d'onde du faisceau en sortie. Toutefois, afin de quantifier une éventuelle dérive spectrale, des tests de stabilité ont été effectués en observant l'évolution du signal de fluorescence dans une flamme de CH_4/air à 0,1 MPa pendant plus de 20 min en excitant NO au pic de la raie $Q_2(27)$. Les fluctuations moyennes mesurées étaient de l'ordre de +/- 2%. On pourra ajouter que, du fait du phénomène d'élargissement des raies avec la pression, cette influence de la dérive aura tendance à diminuer pour les mesures dans les flammes sous haute pression.

■ Déflexion spatiale

La déflexion du faisceau peut induire un décalage entre le volume focal du faisceau laser et l'image de la fente d'entrée du spectromètre, modifiant ainsi le volume de mesure de la fluorescence. Ces déflexions interviennent du fait de la présence de gradients d'indices de réfraction, lesquelles ont principalement lieu dans les zones de gradients de température des flammes. Dans le cas de notre étude, les gradients de température apparaissent principalement au niveau des fronts de flammes, et sont considérés négligeables dans les gaz brûlés.

On précise, par ailleurs, que l'alignement optique de la collection de la fluorescence est effectué au travers de l'observation de la diffusion Rayleigh avec une fente d'entrée du spectromètre de 10 µm. Le centrage de l'image de la fente d'entrée du spectromètre sur l'axe du volume focal du faisceau laser est estimé de l'ordre de +/- 20 µm. Si on considère que le faisceau laser a un diamètre d'environ 300 µm au point focal, on peut calculer qu'un décalage de la position de l'image de la fente au niveau du volume focal de ± 20 µm induit une variation du volume de mesure et donc de l'intensité de la fluorescence inférieure à 2%. Cette incertitude est donc négligée pour les mesures dans les gaz brûlés.

Au niveau des fronts de flamme, il n'est pas facile d'estimer l'amplitude de la déflexion induite. Cependant, cette déflexion optique intervient autant sur le faisceau laser que sur la

fluorescence émise par les molécules de NO excitées. Ne pouvant estimer les contributions dans l'un et l'autre cas, et du fait de la symétrie cylindrique des flammes, on fait l'hypothèse de les considérer identiques, et donc de négliger l'effet de la déflexion.

■ Bruit électronique

Les incertitudes liées au bruit électronique des détecteurs (photodiode et photomultiplicateur) sont estimées à moins de 1 % (données constructeurs).

Finalement, l'incertitude globale σ_{PM} sur le signal de fluorescence mesuré par le photomultiplicateur est estimée à environ 15% et l'incertitude relative pour une mesure moyenne sur 200 tirs laser sera de :

$$\left(\sigma_{PM}\right)_{moy} = t * \frac{\sigma_{PM}}{\sqrt{200}} \qquad \text{(IV-18)}$$

où t est le coefficient de Student défini par un intervalle de confiance et un nombre de mesures réalisées pour l'échantillon. Dans notre cas, l'intervalle de confiance est fixé à 95% et pour 200 mesures t = 1,96. Ce coefficient de Student est tabulé et est donné en annexe VI.
D'où une incertitude relative globale sur la moyenne de S_f de l'ordre de 2 %.

b) Incertitudes sur E_L :

Le laser présentant des fluctuations d'énergie tir à tir, le signal de fluorescence mesuré correspond au rapport des mesures des signaux reçus par le photomultiplicateur et la photodiode.
L'incertitude sur l'énergie laser σ_{PD} est donnée par la mesure moyenne du signal reçu par la photodiode en tenant compte de l'incertitude sur l'étalonnage de celle-ci.
En considérant, tout comme pour S_f, un intervalle de confiance de 95% et une moyenne sur 200 tirs, l'incertitude relative globale sur la moyenne de E_L est de l'ordre 2%.

c) Incertitudes sur $N_{NO,natif}$:

La teneur $N_{NO,natif}$ est donnée par l'intersection de 2 droites dont les coefficients directeurs sont déterminés expérimentalement. C'est la connaissance de l'incertitude sur ces coefficients qui permet de déduire l'incertitude sur $N_{NO,natif}$.

Ainsi, à partir des expressions des droites:

Pour λ_a : $V_{fa} = m_a \cdot \Delta N_{NO} + V_{fa}^0$

Pour λ_b : $V_{fb} = m_b \cdot \Delta N_{NO} + V_{fb}^0$

on attribue les incertitudes relatives :

$$m_a \pm \sigma(m_a)$$
$$V_{fa}^0 \pm \sigma(V_{fa}^0)$$
$$m_b \pm \sigma(m_b)$$
$$V_{fb}^0 \pm \sigma(V_{fb}^0)$$

Les incertitudes sur les coefficients des droites de régression linéaire sont définies par :

$$\sigma(m_a) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{6} \frac{1}{\left(\sigma(V_{fa})_{moy}\right)_i^2}}{\Delta}} \qquad \text{(IV-19)}$$

$$\sigma(V_{fa}^0) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{6} \frac{(\Delta N_{NO})_i^2}{\left(\left(\sigma(V_{fa})\right)_{moy}\right)_i^2}}{\Delta}} \qquad \text{(IV-20)}$$

avec

$$\Delta = \left(\sum_{i=1}^{6} \frac{1}{\left(\left(\sigma(V_{fa})\right)_{moy}\right)_i^2}\right) * \left(\sum_{i=1}^{6} \frac{(\Delta N_{NO})_i^2}{\left(\left(\sigma(V_{fa})\right)_{moy}\right)_i^2}\right) - \left(\sum_{i=1}^{6} \frac{(\Delta N_{NO})_i}{\left(\left(\sigma(V_{fa})\right)_{moy}\right)_i}\right)^2 \qquad \text{(IV-21)}$$

Dans le cadre de ce travail, les différents calibrages sont effectués en moyennant chaque mesure sur 6000 tirs. Cela induit des incertitudes relatives $(\sigma(V_f))_i$ sur les moyennes de $(V_{fa})_i$ et $(V_{fb})_i$ de l'ordre de 4 et 7 %, respectivement.

D'un point de vue géométrique, le domaine de présence du point d'intersection donnant $N_{NO,natif}$ sera compris dans le domaine délimité par les droites de régression extrêmes et représenté par le quadrilatère rouge de la figure IV- 20 ci-dessous :

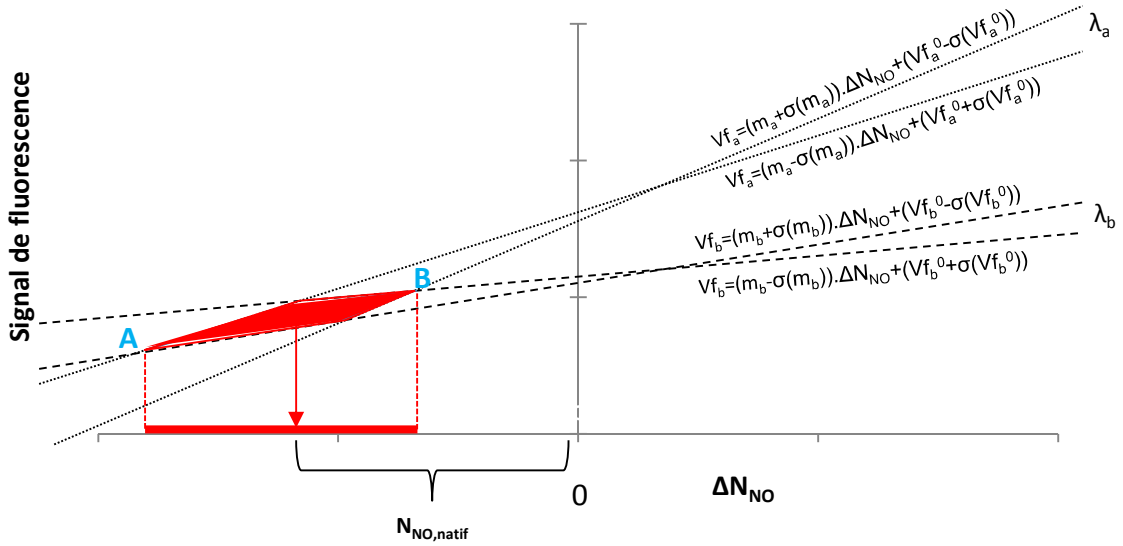


Figure IV-20 : Construction géométrique du domaine de confiance encadrant la détermination de $N_{NO,natif}$.

Les abscisses des points extrêmes délimitent le domaine d'incertitude pour $N_{NO,natif}$, c'est-à-dire compris entre les abscisses des points A et B.

Ainsi, le point A sur la figure IV-20 correspond à l'intersection des droites d'équations :

$$V_{fa} = (m_a - \sigma(m_a)) \cdot \Delta N_{NO} + \left(V_{fa}^0 + \sigma\left(V_{fa}^0\right)\right) \qquad \text{(IV-22)}$$

et

$$V_{fb} = (m_b + \sigma(m_b)) \cdot \Delta N_{NO} + \left(V_{fb}^0 - \sigma\left(V_{fb}^0\right)\right) \qquad \text{(IV-23)}$$

Et le point B est l'intersection des droites d'équations :

$$V_{fa} = (m_a + \sigma(m_a)) \cdot \Delta N_{NO} + \left(V_{fa}^0 - \sigma\left(V_{fa}^0\right)\right) \qquad \text{(IV-24)}$$

et $$V_{fb} = (m_b - \sigma(m_b)) \cdot \Delta N_{NO} + \left(V_{fb}^0 + \sigma\left(V_{fb}^0\right)\right) \quad \text{(IV-25)}$$

De cette manière, les abscisses des points A et B s'expriment par :

$$x_A = \frac{\left(V_{fa}^0 + \sigma(V_{fa}^0\right) - \left(V_{fb}^0 - \sigma\left(V_{fb}^0\right)\right)}{(m_b + \sigma(m_b)) - (m_a - \sigma(m_a))} \quad \text{(IV-26)}$$

$$x_B = \frac{\left(V_{fa}^0 - \sigma(V_{fa}^0\right) - \left(V_{fb}^0 + \sigma\left(V_{fb}^0\right)\right)}{(m_b - \sigma(m_b)) - (m_a + \sigma(m_a))} \quad \text{(IV-27)}$$

On en déduit l'intervalle de confiance $\sigma(N_{NO,natif})$ pour $N_{NO,natif}$:

$$2 \cdot \sigma\left(N_{NO,natif}\right) = \left|x_A - x_B\right| \quad \text{(IV-28)}$$

Soit encore, après développement :

$$\sigma\left(N_{NO,natif}\right) = \left|\frac{(m_a - m_b) \cdot \left(\sigma\left(V_{fa}^0\right) + \sigma\left(V_{fb}^0\right)\right) - \left(V_{fa}^0 - V_{fb}^0\right) \cdot (\sigma(m_a) + \sigma(m_b))}{(m_a - m_b)^2 - (\sigma(m_a) + \sigma(m_b))^2}\right| \quad \text{(IV-29)}$$

Au final, l'incertitude relative majorée sur chaque point du profil de concentration en NO, en dehors de celui sur lequel a été fait le calibrage, est donnée par :

$$\boxed{\frac{\sigma(N_{NO})}{N_{NO}} = \frac{\sigma(V_f)}{V_f} + \frac{\sigma(V_{f,cal})}{V_{f,cal}} + \frac{\sigma(N_{NO,natif})}{N_{NO,natif}}} \quad \text{(IV-30)}$$

Les résultats du calibrage ainsi que les incertitudes correspondantes pour les flammes de CH_4/air et CH_4/H_2/air sont présentés dans le tableau IV-5.

Flamme	Richesse		Pression (MPa)			
	Φ_C	Φ_{CH}	0,1	0,3	0,5	0,7
CH_4/air	0,7		6,8 ± 0,6	7,2 ± 0,6	7,3 ± 0,7	8 ± 0,7
	1		46,4 ± 3,2	89,5 ± 8,1		
	1,2		46,4 ± 3,7	68,1 ± 5,4	97 ± 9,7	
CH_4/H_2/air	0,57	0,6		2,8 ± 0,3		
	0,61	0,65	4,3 ± 0,4	7,1 ± 0,6	3,5 ± 0,4	
	0,66	0,7	6,2 ± 0,6	6,5 ± 0,5	4,9 ± 0,5	8,4 ± 0,8
	0,7	0,74	11,4 ± 0,8	13,5 ± 1,1	13,7 ± 1,1	14,6 ± 1,3

Tableau IV-5 : récapitulatif des résultats du calibrage par dopage de NO pour les flammes de CH_4/air et les flammes de CH_4/H_2/air (ppm).

Le tableau IV-6 présente les résultats du calibrage ainsi que les incertitudes expérimentales.

Flamme	Richesse		Pression (MPa)			
	Φ_C	Φ_{CH}	0,1	0,3	0,5	0,7
CH_4/air	0,7		6,8 ± 1,3	7,2 ± 1,4	7,3 ± 1,4	8 ± 1,5
	1		46,4 ± 7,9	89,5 ± 17		
	1,2		46,4 ± 8,4	68,1 ± 12,3	97 ± 19,5	
CH_4/H_2/air	0,57	0,6		2,8 ± 0,6		
	0,61	0,65	4,3 ± 0,8	7,1 ± 1,3	3,5 ± 0,7	
	0,66	0,7	6,2 ± 1,2	6,5 ± 1,2	4,9 ± 1,0	8,4 ± 1,6
	0,7	0,74	11,4 ± 1,9	13,5 ± 2,4	13,7 ± 2,5	14,6 ± 2,8

Tableau IV-6 : récapitulatif des résultats du calibrage par dopage de NO pour les flammes de $CH_4/O_2/N_2$ et de $CH_4/H_2/O_2/N_2$ associés à leurs incertitudes expérimentales (ppm).

2) Résultats expérimentaux

2-1) Flammes méthane/air

a) Effet de la pression

Les profils de concentration absolue de NO (exprimés en fraction molaire en fonction de la distance au brûleur du bas) sont présentés sur les figures IV-21 à IV-23 pour les flammes méthane/air pauvre (Φ=0,7), stœchiométrique et riche (Φ=1,2). Notons que, comme cela a été mentionné précédemment, la flamme stœchiométrique n'a pu être stabilisée au-delà de

0,3 MPa et la flamme riche au-delà de 0,5 MPa. Les mesures de NO n'ont pu être effectuées dans ces conditions.

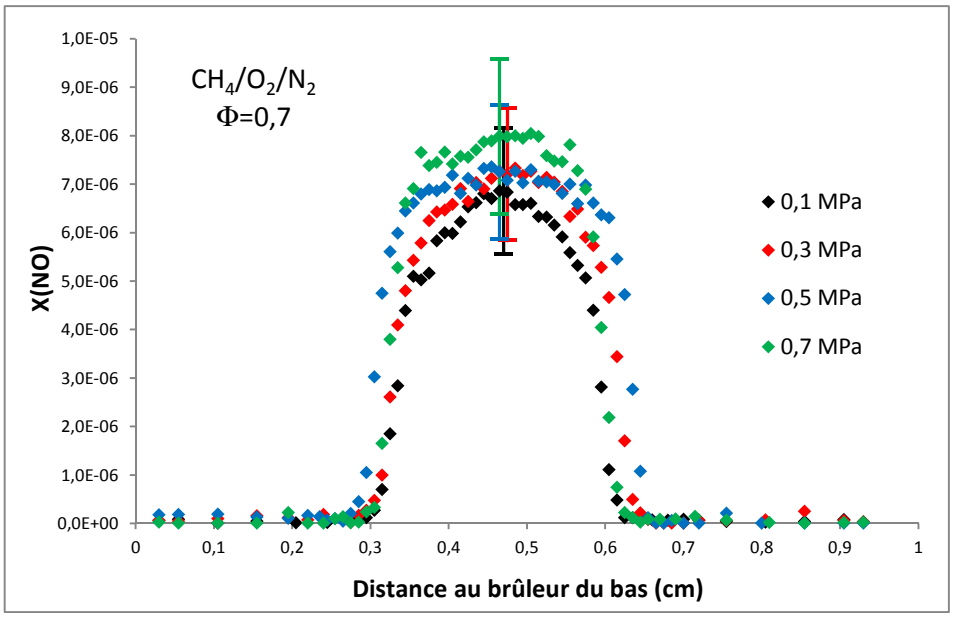


Figure IV-21 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme CH_4/air pauvre (Φ = 0,7) en fonction de la pression (de 0,1 à 0,7 MPa).

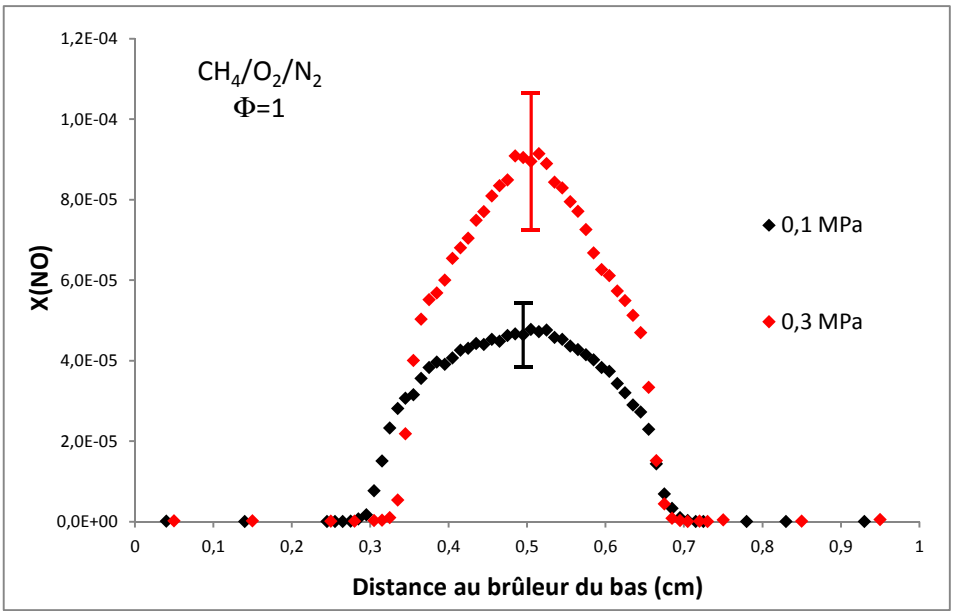


Figure IV-22 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme CH_4/air stœchiométrique (Φ = 1) en fonction de la pression (de 0,1 à 0,3 MPa).

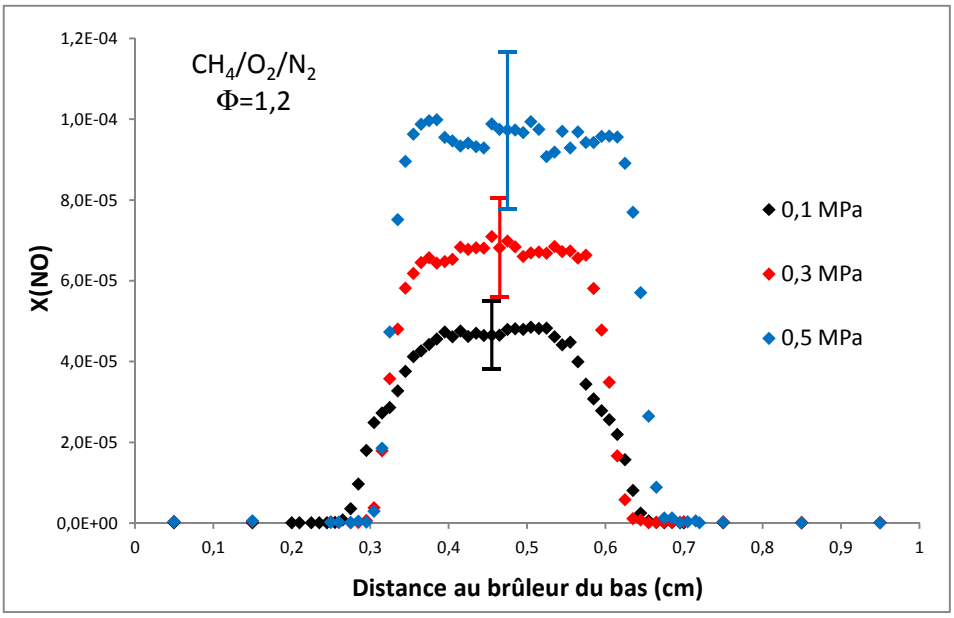


Figure IV-23 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme CH_4/air riche (Φ = 1,2) en fonction de la pression (de 0,1 à 0,3 MPa).

Les profils présentés sur les figures IV-21 à IV-23 montrent que la quantité de NO n'augmente quasiment pas avec la pression pour la flamme pauvre (X(NO) ≈ 7 ppm à 0,1 MPa ; X(NO) ≈ 8 ppm à 0,7 MPa) alors que l'augmentation de X(NO) est plus prononcée dans le cas des flammes stœchiométrique (X(NO)≈ 46 ppm à 0,1 MPa ; X(NO)≈ 89 ppm à 0,3 MPa) et riche (X(NO)≈ 46 ppm à 0,1 MPa ; X(NO)≈ 97 ppm à 0,5 MPa). Tous les profils de NO sont centrés au milieu des deux brûleurs (≈0,5 cm du brûleur du bas), cette distance correspond au plan de stagnation et au maximum de NO formé dans les gaz brûlés. La position des deux fronts de flammes diffère légèrement en fonction de la pression, les deux fronts de flamme ont tendance à se rapprocher lorsque la pression augmente pour les flammes stœchiométrique et riche, l'inverse est observé pour la flamme pauvre.

b) Effet de la richesse

Les profils de fraction molaire de NO sont présentés sur les figures IV-24 à IV-25 pour les flammes méthane/air en fonction de la richesse (Φ=0,7 ; 1 et 1,2) aux deux pressions 0,1 MPa et 0,3 MPa, respectivement. Les résultats montrent qu'à pression atmosphérique, la concentration de NO augmente fortement lorsque la richesse augmente de 0,7 à 1, puis un palier est observé entre les richesses 1 et 1,2.

Pour une pression de 0,3 MPa, les résultats présentés sur la figure IV-25, montrent également une forte augmentation de NO lorsque la richesse passe de 0,7 à 1 puis une diminution dans la flamme riche.

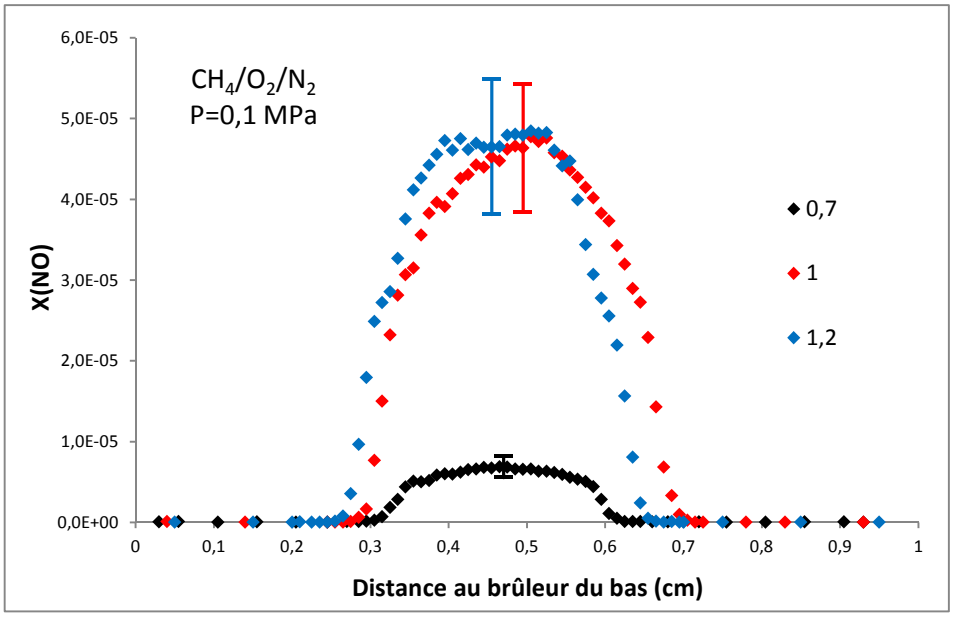


Figure IV-24 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme méthane/air à une pression de 0,1 MPa en fonction de la richesse.

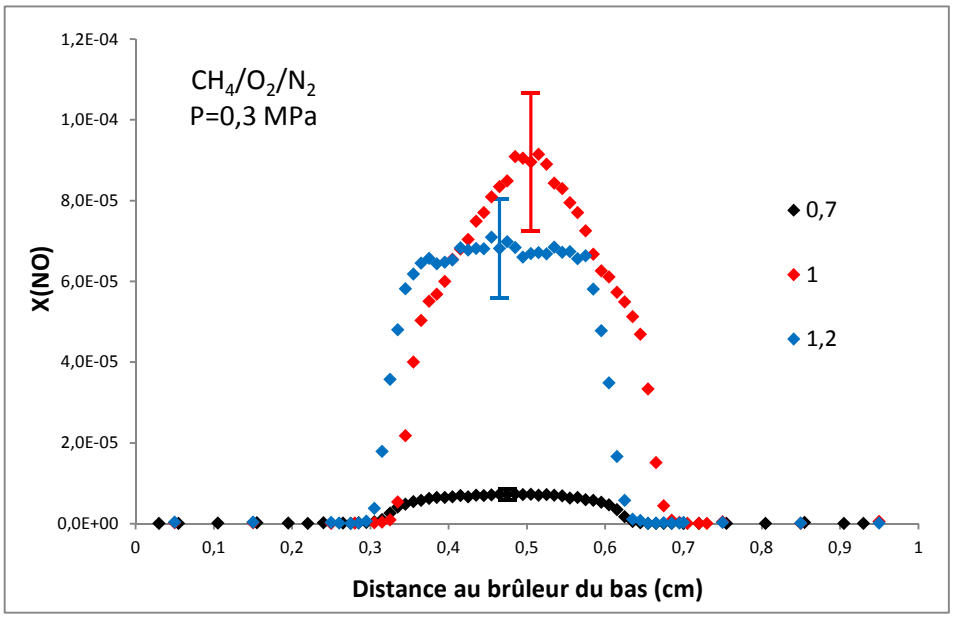


Figure IV-25 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme méthane/air à une pression de 0,3 MPa en fonction de la richesse.

2-2) Flammes méthane/hydrogène/air

Les mesures de NO par FIL ont été faites dans les mêmes conditions que pour les flammes méthane/air. Rappelons que la flamme méthane/hydrogène/air à Φ_{CH}=0,65 n'a pu être stabilisée à 0,7 MPa et que celle à Φ_{CH}=0,6 n'a pu être stabilisée qu'à 0,3MPa.

a) Effet de la pression

Les figures IV-26 à IV-28 présentent les profils de fraction molaire de NO dans les flammes méthane/hydrogène/air aux richesses Φ_{CH}= 0,74 ; 0,7 et 0,65 respectivement, en fonction de la pression. Pour la flamme à Φ_{CH}= 0,74, la quantité de NO augmente légèrement avec la pression, avec des valeurs similaires de fraction molaire maximale pour les pressions de 0,3 et 0,5 MPa. Aux richesses Φ_{CH}= 0,7 et 0,65, les fractions molaires maximales de NO obtenues à 0,5 MPa sont légèrement inférieures aux valeurs obtenues à 0,1 MPa. L'ensemble des profils est centré autour d'une distance de 0,5-0,55 cm par rapport au brûleur du bas. La position des deux fronts de flammes diffère légèrement en fonction de la pression, les deux fronts de flamme ont tendance à s'écarter lorsque la pression augmente pour les flammes de richesses 0,74 et 0,7, alors que l'écart entre les fronts de flammes à Φ_{CH}= 0,65 reste quasiment constant quand la pression augmente.

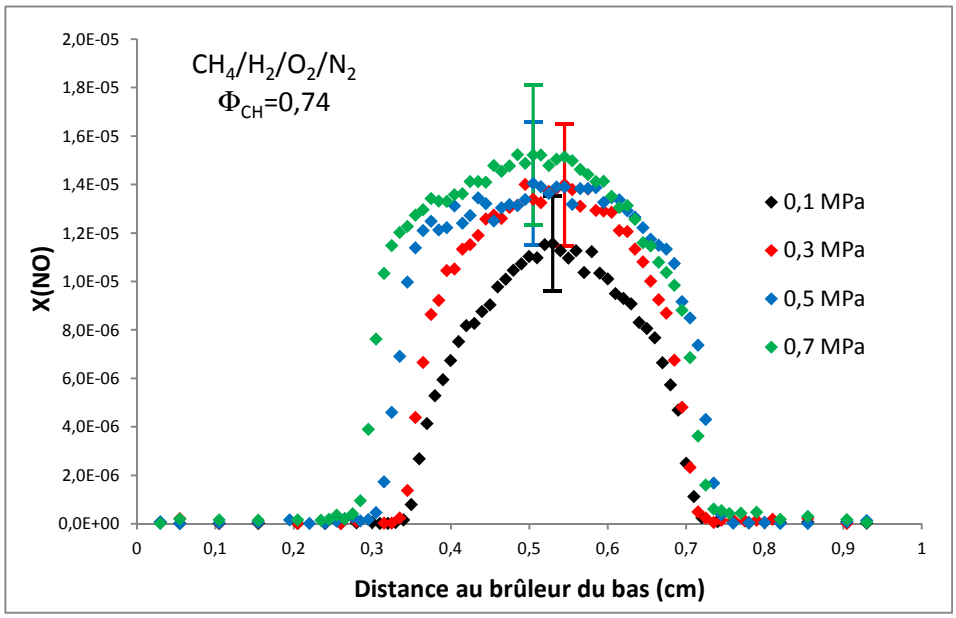


Figure IV-26 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme CH_4/H_2/air riche (Φ_{CH}= 0,74) en fonction de la pression (de 0,1 à 0,7 MPa).

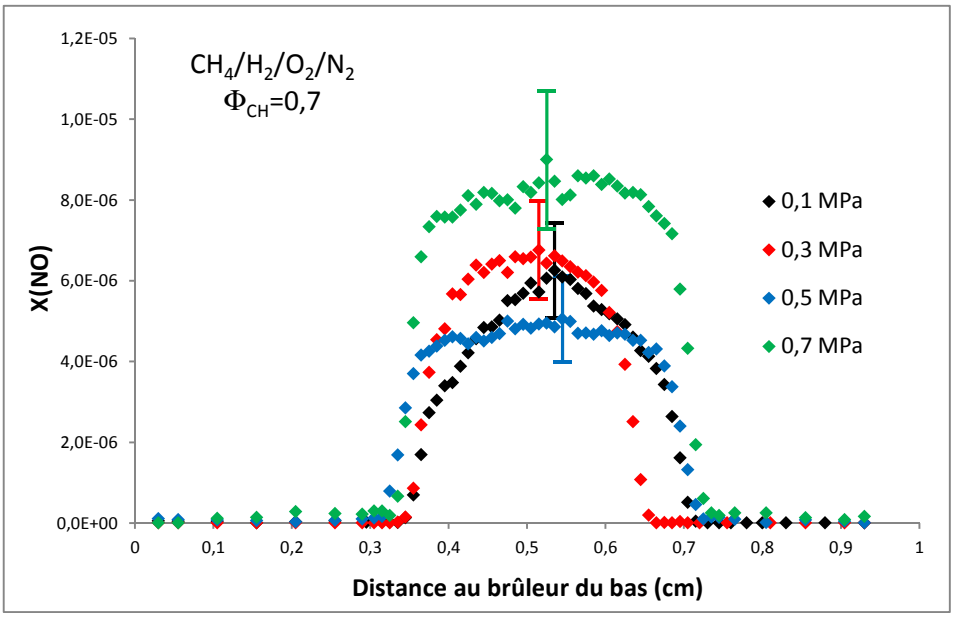


Figure IV-27 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme CH_4/H_2/air riche (Φ_{CH}= 0,7) en fonction de la pression (de 0,1 à 0,7 MPa).

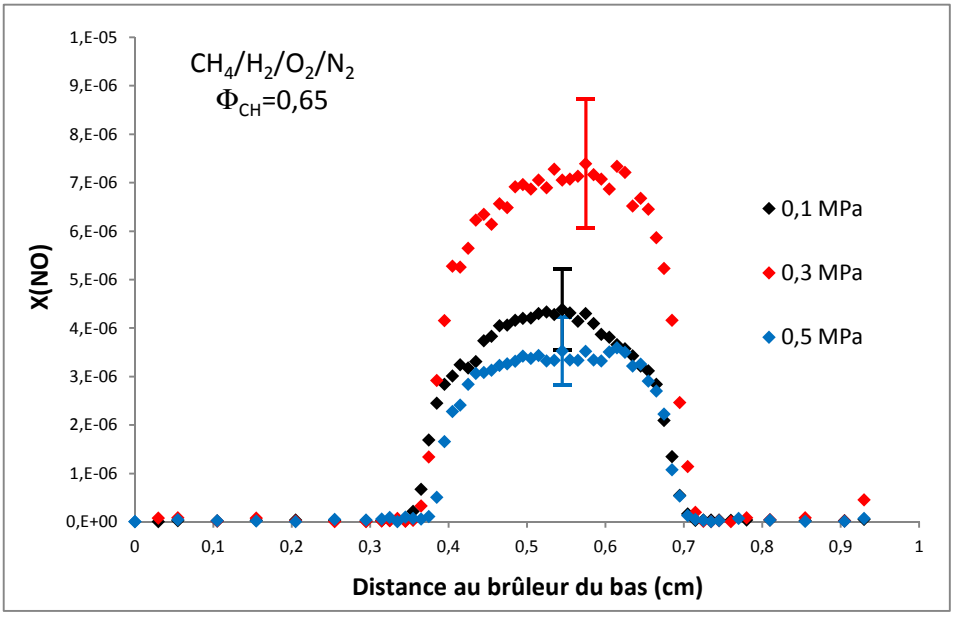


Figure IV-28 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme CH_4/H_2/air riche (Φ_{CH}= 0,65) en fonction de la pression (de 0,1 à 0,5 MPa).

b) Effet de la richesse

Les profils de fraction molaire de NO sont présentés sur les figures IV-29 à IV-32 pour les flammes méthane/hydrogène/air en fonction de la richesse (Φ_{CH}= 0,74 ; 0,7 ; 0,65 et 0,6) aux quatre pressions 0,1 ; 0,3 ; 0,5 et 0,7 MPa, respectivement. Les résultats montrent

qu'à une pression donnée, la concentration de NO diminue avec la richesse, ce résultat était attendu.

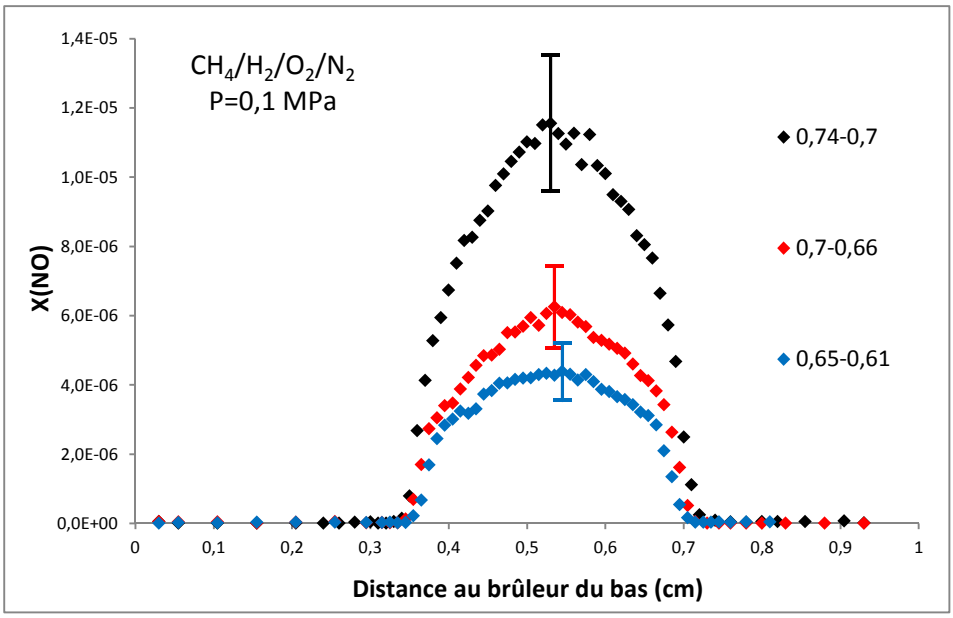


Figure IV-29 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme CH_4/H_2/air à P = 0,1 MPa en fonction de la richesse.

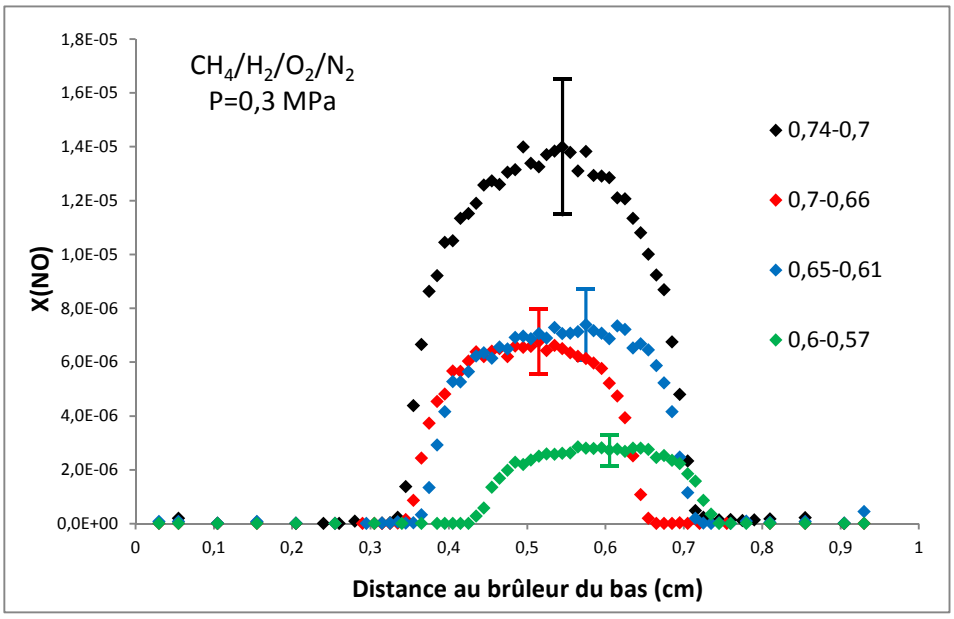


Figure IV-30 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme CH_4/H_2/air à P = 0,3 MPa en fonction de la richesse.

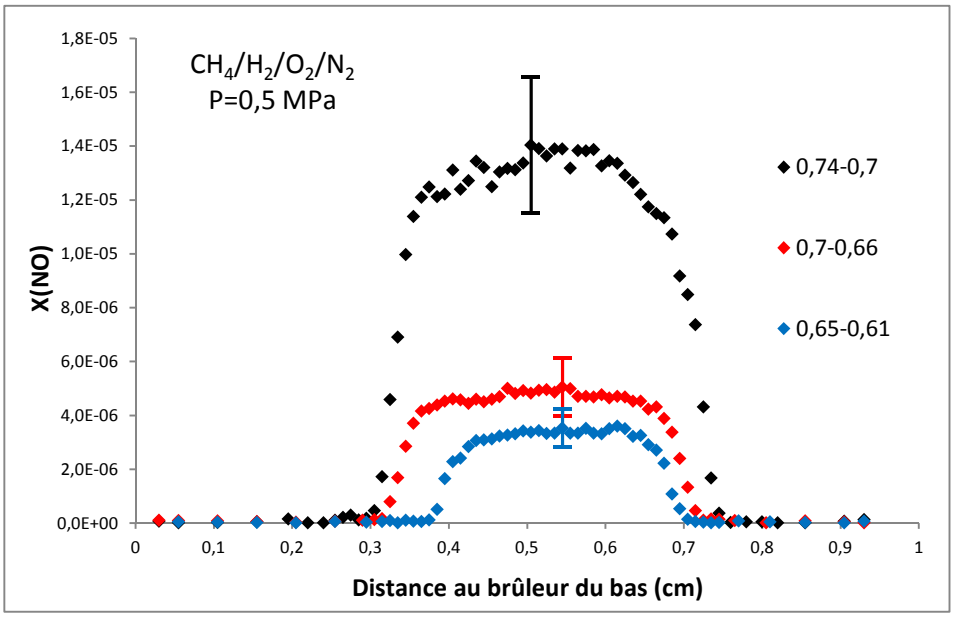


Figure IV-31 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme CH_4/H_2/air à P = 0,5 MPa en fonction de la richesse.

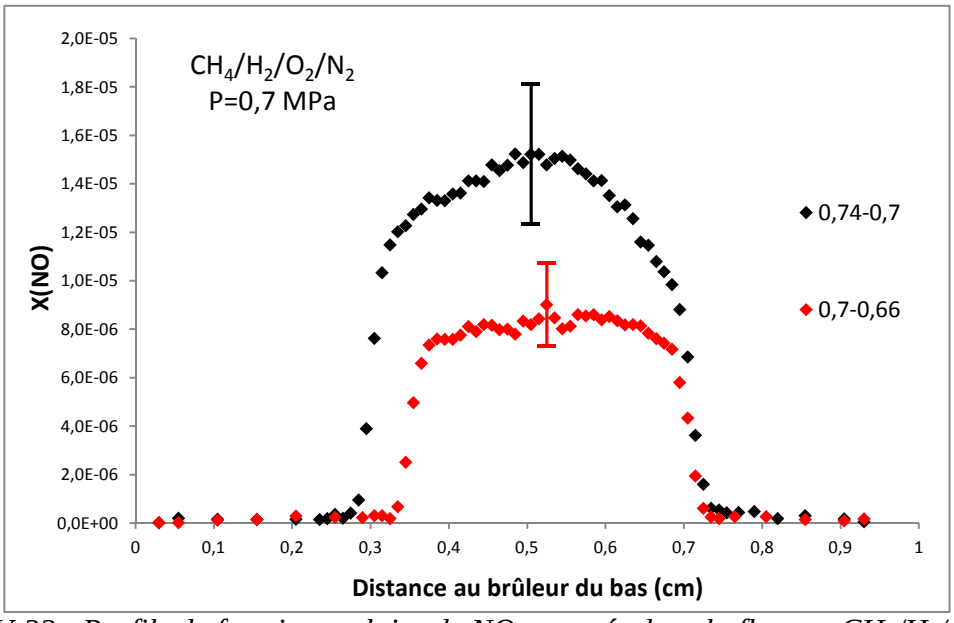


Figure IV-32 : Profils de fraction molaire de NO mesurés dans la flamme CH_4/H_2/air à P = 0,7 MPa en fonction de la richesse.

2-3) Effet de l'hydrogène

La figure IV-33 présentent les profils de NO dans les flammes CH_4/air avec et sans ajout d'hydrogène (20 % H_2 dans le combustible) aux différentes pressions et pour la même richesse Φ_C= 0,7. La figure IV-34 représente les valeurs maximales de la fraction molaire de NO dans les deux types de flammes en fonction de la pression.

A richesse carbone constante Φ_C= 0,7, l'ajout d'hydrogène dans les flammes conduit à l'augmentation d'un facteur proche de 2 de la quantité de NO formé. Cela peut s'expliquer par l'augmentation des températures adiabatiques des flammes présentées dans le chapitre II (T≈ 1800 K pour les flammes CH_4/air et T≈ 1900 K pour les flammes CH_4/H_2/air). De plus, l'écart entre les fronts de flammes augmente avec l'ajout d'H_2.

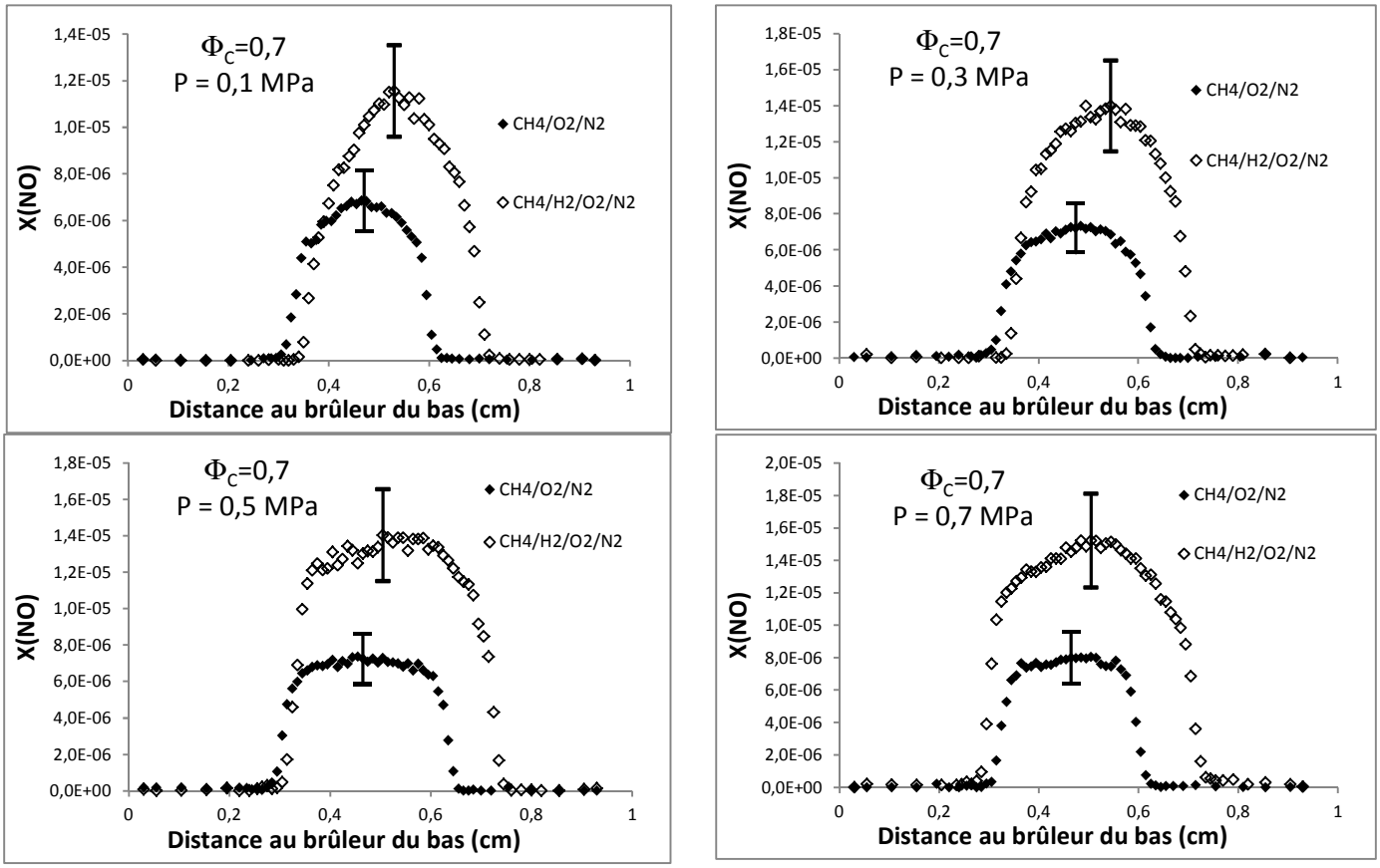


Figure IV-33 : Comparaison des fractions molaires de NO dans les flammes méthane/air et méthane/hydrogène/air à Φ_C=0,7 en fonction de la pression (MPa).

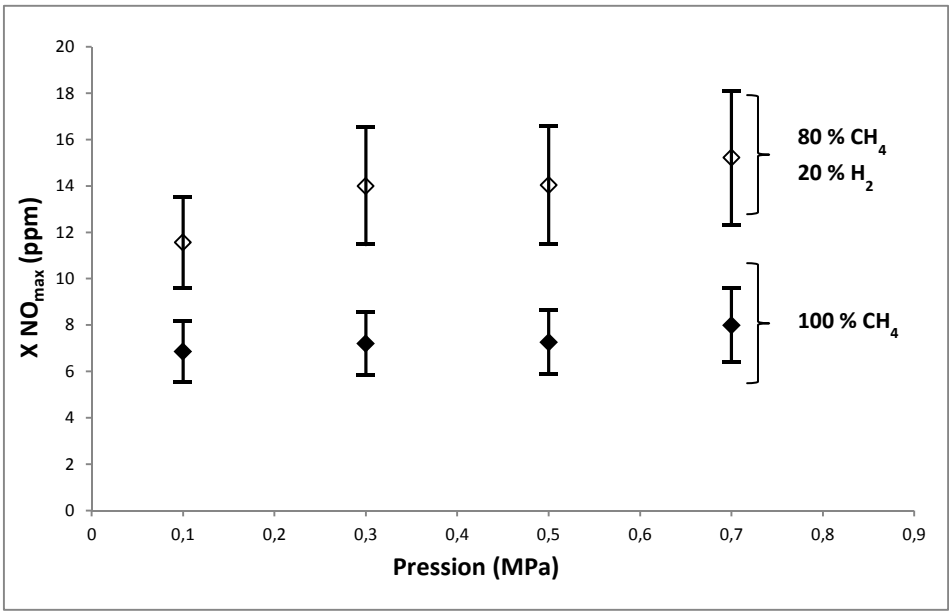


Figure IV-34 : Comparaison des fractions molaires maximales de NO dans les flammes méthane/air et méthane/hydrogène/air à Φ_C=0,7 en fonction de la pression (MPa).

3) Comparaison des profils de concentration de NO expérimentaux et simulés

Dans cette partie, les profils expérimentaux sont comparés aux profils simulés avec les trois mécanismes réactionnels (décrits au chapitre III) :

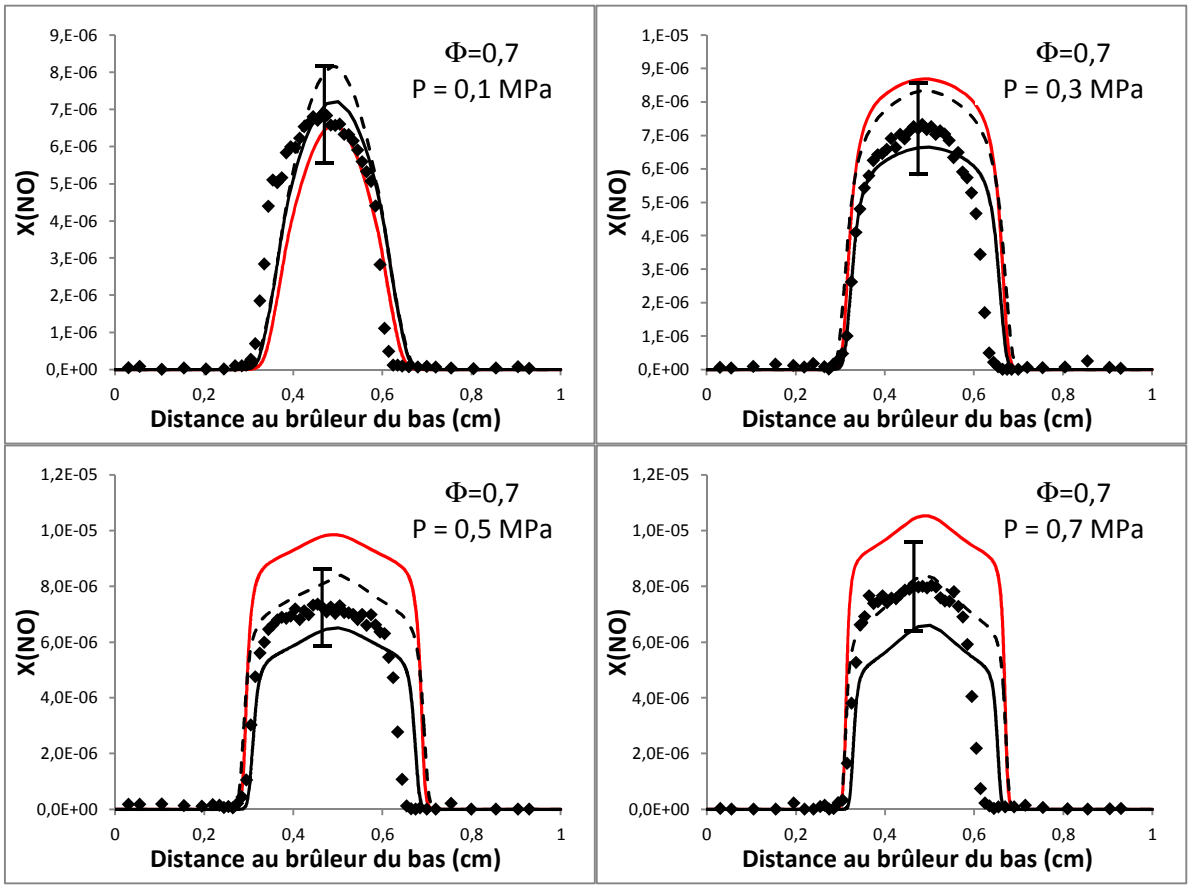
- le mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN [Lamoureux et al. (2010)] ;

- les mécanismes GRI-Mech2.11 [Bowman et al. (1995)] et GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)].

Notons que nous avons effectué les simulations avec la version antérieure du mécanisme du Gas Research Institute GRI-Mech2.11 car un meilleur accord [Molet et al. (2011)] a été trouvé en comparant les résultats expérimentaux à haute pression de Thomsen [Thomsen (1999)] et les résultats simulés avec ce mécanisme, comparé à la version 3.0. Ce point est également discuté dans les références [Cao et Pope (2005), Vreman et al. (2008)].

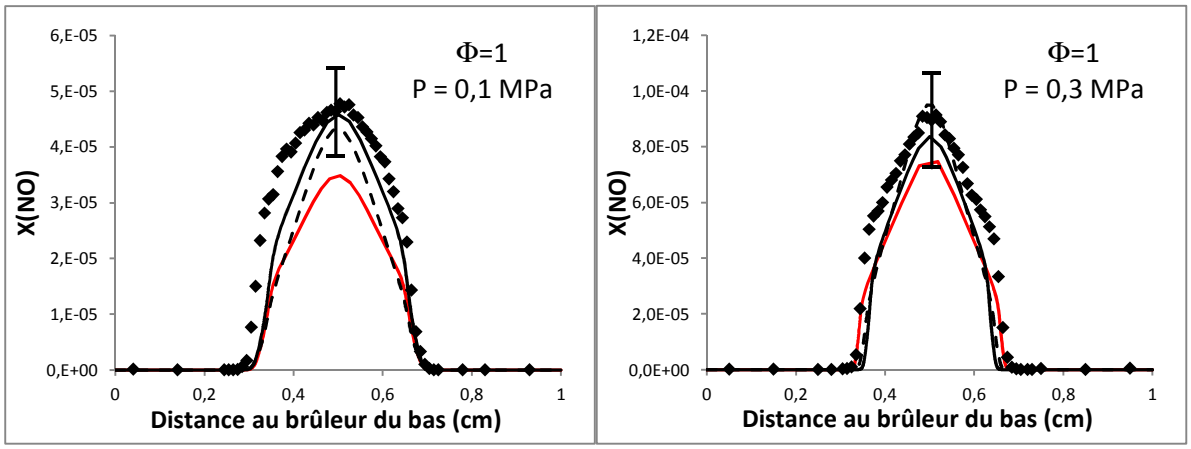
3-1) Flammes méthane/air

La comparaison entre les profils de NO expérimentaux et simulés pour les flammes de CH_4/air aux richesses 0,7 ; 1 et 1,2 est présentée sur les figures IV-35 à 37. Il est à noter que la modélisation avec le mécanisme cinétique GDF-Kin®3.0_NCN de la flamme riche (Φ=1,2) à 0,5 MPa n'est pas représenté au vu des problèmes de convergence lors de la simulation.



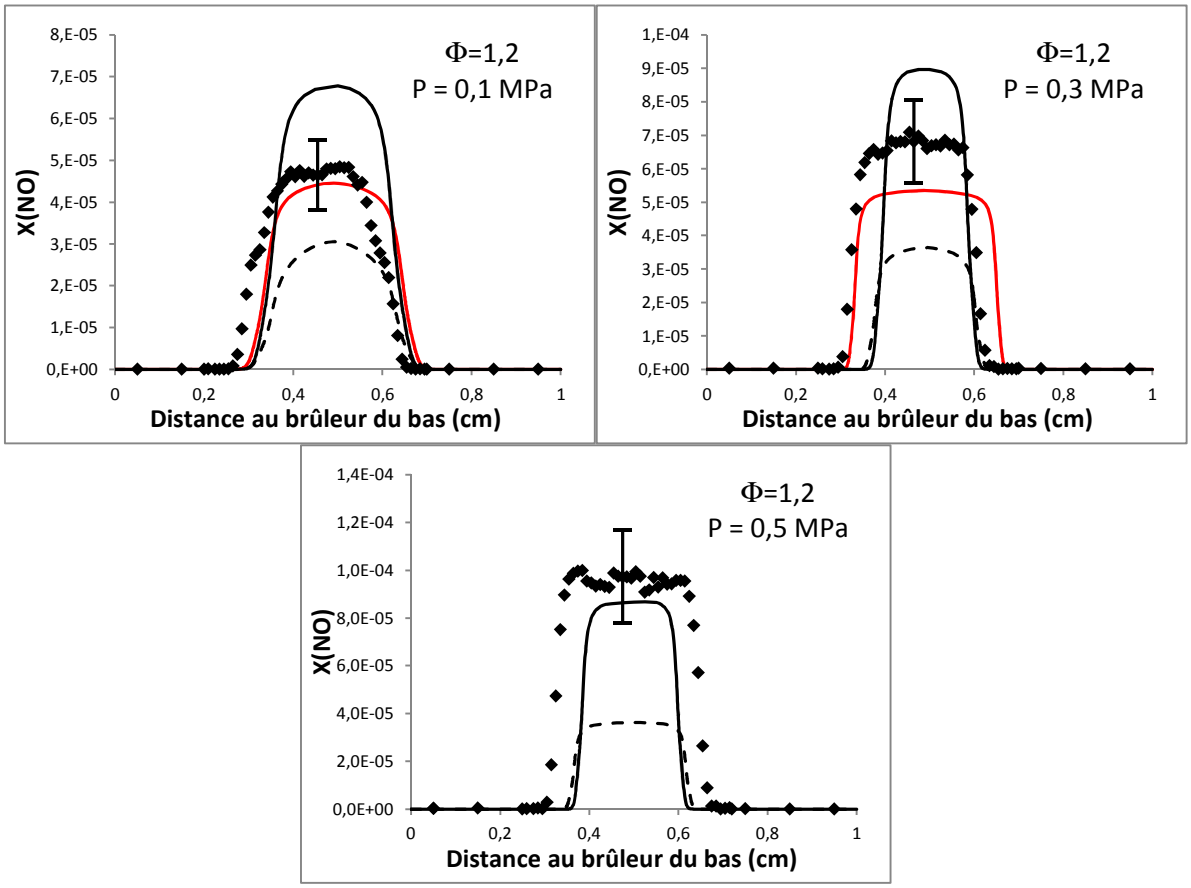
♦ : *expérimental* ; —: *modélisation GDF-Kin®3.0_NCN* ; —: *modélisation GRI-Mech3.0* ; ---- : *modélisation GRI-Mech2.11*

Figure IV-35 : Profils de NO expérimentaux et simulés de la flamme de CH_4/air à richesse 0,7 de 0,1 à 0,7 MPa.



♦ : *expérimental ;* —: *modélisation GDF-Kin®3.0_NCN ;* —: *modélisation GRI-Mech3.0 ;* ---- : *modélisation GRI-Mech2.11*

Figure IV-36 : Profils de NO expérimentaux et simulés de la flamme de CH_4/air à richesse 1 à 0,1 et 0,3 MPa



♦ : *expérimental ;* —: *modélisation GDF-Kin®3.0_NCN ;* —: *modélisation GRI-Mech3.0 ;* ---- : *modélisation GRI-Mech2.11*

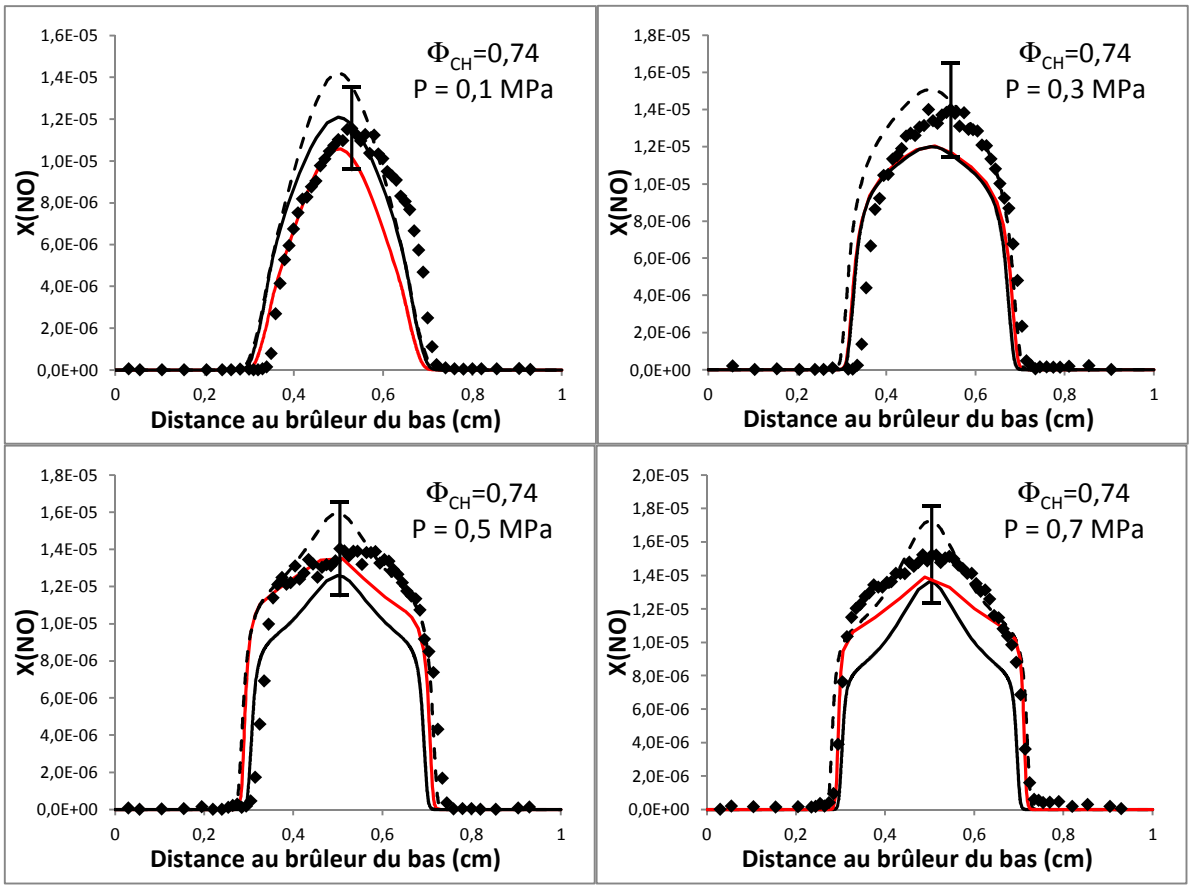
Figure IV-37 : Profils de NO expérimentaux et simulés de la flamme de CH_4/air à richesse 1,2 de 0,1 à 0,5 MPa

Pour les mélanges pauvres et stœchiométriques, les mécanismes GDF-Kin®_NCN [Lamoureux et al. (2010)], GRI-Mech3.0 [Smith et al. (1999)] et GRI-Mech2.11 [Bowman et al. (1995)] reproduisent de façon très satisfaisante la forme des profils expérimentaux : forme générale et position des fronts de flamme, à toutes les pressions. Les concentrations maximales de NO sont correctement prédites par les trois mécanismes, avec toutefois une légère surestimation du mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN à P≥ 0,3 MPa dans la flamme pauvre et une légère sous-estimation dans la flamme stœchiométrique. Globalement les trois mécanismes donnent des résultats assez similaires.

Des écarts plus prononcés apparaissent dans le cas des mélanges riches, notamment sur l'écart prédit entre les deux fronts de flamme et la concentration de NO. Le mécanisme GRI-Mech2.11 sous-estime largement les concentrations de NO aux trois pressions. La version 3.0 surestime la fraction molaire de NO à 0,1 et 0,3 MPa, alors que le mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN donne un accord satisfaisant à ces mêmes pressions.

3-2) Flammes méthane/hydrogène/air

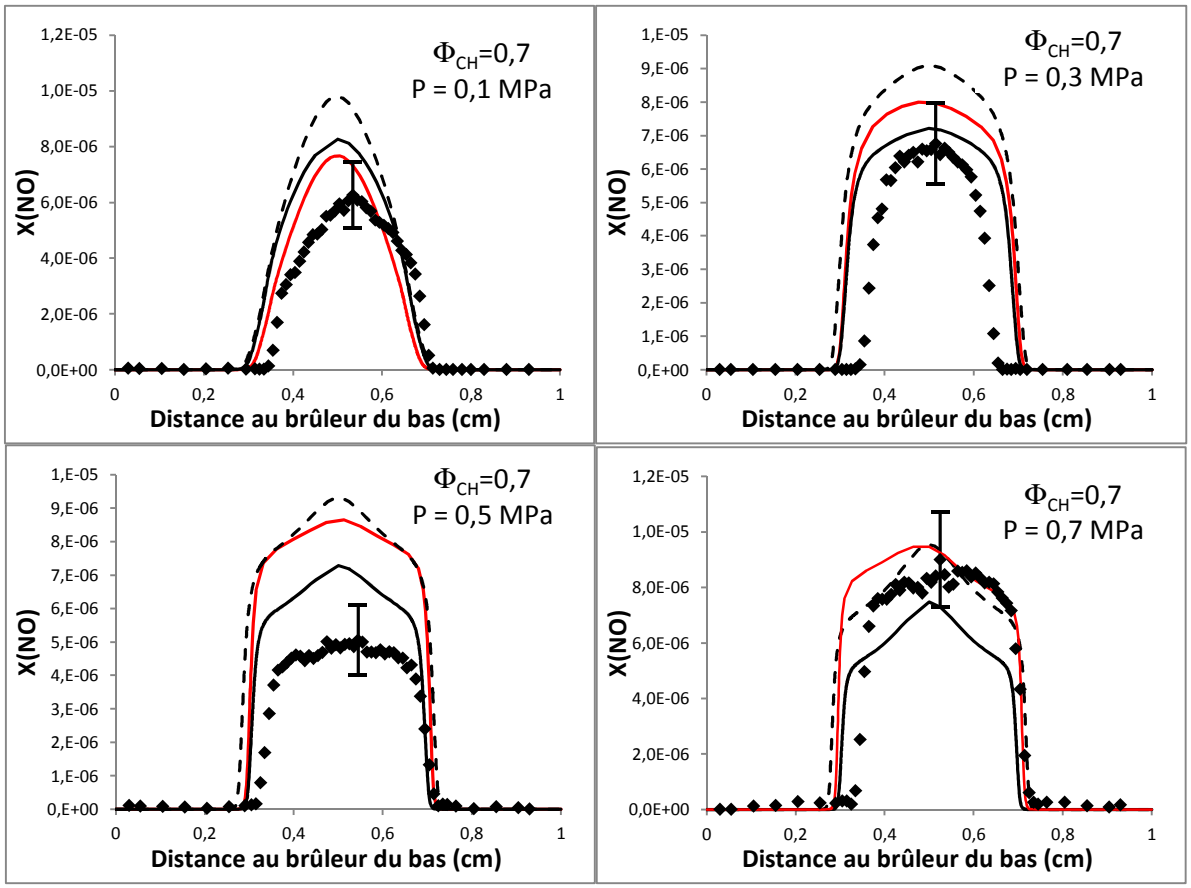
La comparaison entre les profils expérimentaux et modélisés pour les flammes de CH_4/H_2/air aux richesses Φ_{CH}= 0,74-0,7-0,65-0,6 est représentée sur les figures IV-38 à IV-41.



♦ : *expérimental ;* — : *modélisation GDF-Kin®3.0_NCN ;* — : *modélisation GRI-Mech3.0 ;* ---- : *modélisation GRI-Mech2.11*

Figure IV-38 : profils de NO expérimentaux et simulés d'une flamme de CH_4/H_2/air à richesse carbone/hydrogène 0,74 de 0,1 à 0,7 MPa.

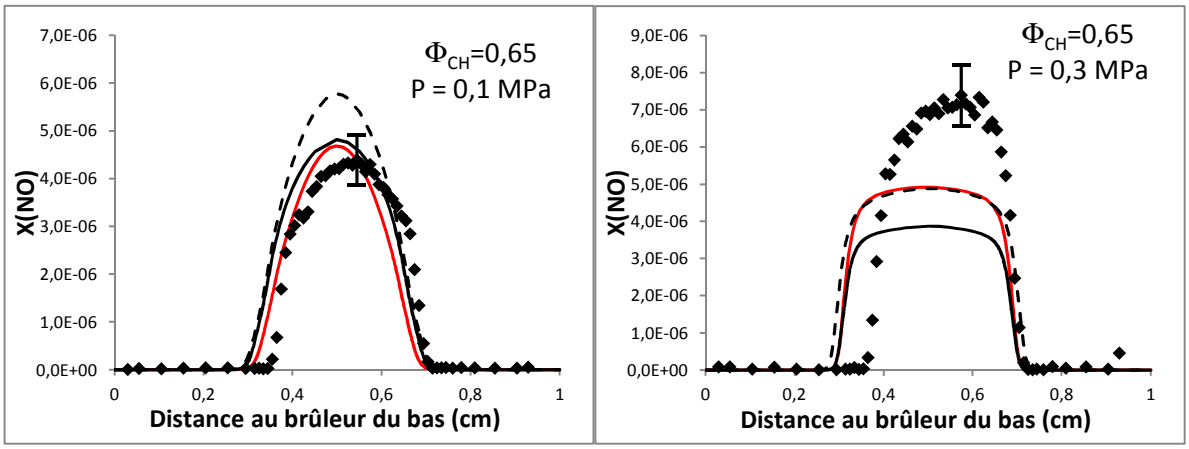
Pour les mélanges de richesse Φ_{CH}=0,74, les trois mécanismes reproduisent très bien la forme des profils expérimentaux et la position des fronts de flamme, pour toutes les pressions. Les concentrations maximales de NO sont prédites de façon très satisfaisante par les trois mécanismes.



♦ : *expérimental ;* — : *modélisation GDF-Kin®3.0_NCN ;* — : *modélisation GRI-Mech3.0 ;* ---- : *modélisation GRI-Mech2.11*

Figure IV-39 : profils de NO expérimentaux et simulés d'une flamme de CH_4/H_2/air à richesse carbone/hydrogène 0,7 de 0,1 à 0,7 MPa.

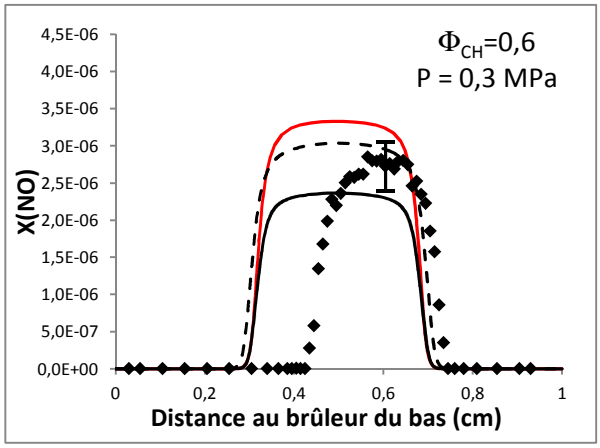
Pour les mélanges de richesse Φ_{CH}=0,7, les trois mécanismes surestiment légèrement les fractions molaires de NO, excepté à 0,7 MPa. Pour les pressions supérieures à 0,1 MPa, le profil expérimental est légèrement décalé vers la droite par rapport aux profils simulés et l'écart entre les fronts de flammes est légèrement surestimé par l'ensemble des mécanismes.



♦ : *expérimental ;* —: *modélisation GDF-Kin®3.0_NCN ;* —: *modélisation GRI-Mech3.0 ;* ---- : *modélisation GRI-Mech2.11*

Figure IV-40 : profils de NO expérimentaux et simulés d'une flamme de CH_4/H_2/air à richesse carbone/hydrogène 0,65 de 0,1 à 0,3 MPa

Pour les mélanges de richesse Φ_{CH}=0,65, les trois mécanismes prédisent correctement la concentration de NO et la forme du profil expérimental de NO à 0,1 MPa. A 0,3 MPa, on observe une sous-estimation de la concentration de NO pour les trois mécanismes et l'écart entre les fronts de flammes est surestimé.



♦ : *expérimental ;* —: *modélisation GDF-Kin®3.0_NCN ;* —: *modélisation GRI-Mech3.0 ;* ---- : *modélisation GRI-Mech2.11*

Figure IV-41 : profils de NO expérimental et simulés d'une flamme de CH_4/H_2/air à richesse carbone/hydrogène 0,6 à 0,3 MPa.

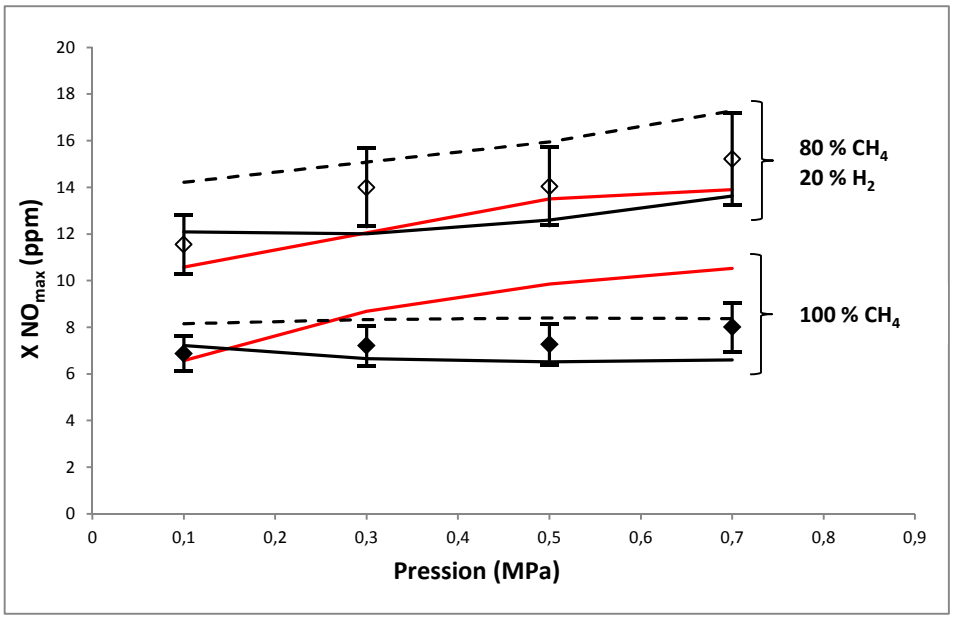
Pour le dernier cas, à richesse Φ_{CH}=0,6 et pour une pression de 0,3 MPa, les trois mécanismes prédisent correctement la concentration maximale de NO mais l'écart entre les fronts de flamme est largement surestimé et le profil de NO expérimental est décalé par

rapport aux profils simulés, qui eux sont centrés entre les deux brûleurs. Dans le cas de cette flamme très pauvre, plus difficile à stabiliser, on peut soupçonner des problèmes d'instabilité sur la position de la flamme.

3-3) Effet de l'hydrogène

La figure IV-42 représente l'évolution des maxima de concentration de NO expérimentaux et simulés avec les trois mécanismes étudiés, dans les flammes de CH_4/air avec et sans ajout d'H_2, en fonction de la pression pour la richesse Φ_C=0,7.

Une légère augmentation de la concentration de NO avec la pression est observée dans le cas de la flamme CH_4/H_2/air à Φ_{CH}=0,74/Φ_C=0,7. Les trois mécanismes reproduisent très bien l'évolution en fonction de la pression, des concentrations maximales de NO dans les deux types de flammes avec et sans ajout d'H_2, avec toutefois une légère surestimation pour le mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN dans la flamme CH_4/air à P≥ 0,3MPa, qui prévoit une légère augmentation de NO avec la pression dans cette flamme. Globalement l'effet de l'ajout d'H_2 sur la concentration de NO (augmentation d'un facteur 2) est très bien prédit par les trois mécanismes.



♦ : expérimental ; —: modélisation GDF-Kin®3.0_NCN ; —: modélisation GRI-Mech3.0 ; ---- : modélisation GRI-Mech2.11

Figure IV-42: évolution en fonction de la pression du maximum du X(NO) expérimental et modélisé d'une flamme de richesse carbone 0,7 pour les deux combustibles étudiés : 100 % de CH_4 et 80 % de CH_4-20 % de H_2.

4) Analyse cinétique préliminaire

Les résultats présentés dans le paragraphe précédent montrent que les différents mécanismes réactionnels utilisés permettent, dans l'ensemble, de prédire correctement la formation de NO dans nos flammes haute pression. Afin de connaître quelles sont les voies prépondérantes de formation de NO dans nos différentes conditions de flammes (sous-mécanisme du NO-thermique, du NO-précoce, via le N_2O ou via le NNH), il convient de procéder à une analyse cinétique.

Une méthode consiste à analyser le mécanisme à partir des vitesses de formation ou de consommation des espèces significatives [Turanyi et al. (1989)]. Ainsi, il est par exemple possible de corréler l'évolution des vitesses de formation ou de consommation d'une espèce à l'évolution de la composition de la phase gazeuse en fonction de la distance au brûleur.

Les graphes représentant les vitesses de production ou de consommation d'une espèce en fonction du temps (assimilable à la distance au brûleur), sont, par convention, construits de telle sorte que seul le signe de la vitesse importe, indépendamment du sens d'écriture de la réaction impliquée. Considérons par exemple la réaction $A + B \rightarrow C + D$; si la vitesse de réaction pour l'espèce A est positive, alors cette espèce est produite, si au contraire sa vitesse de réaction est négative, alors elle est consommée (cf. figure IV-43).

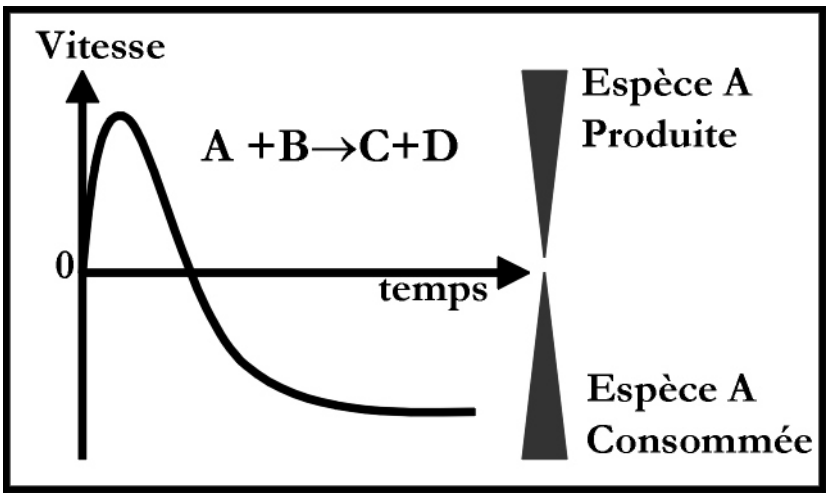


Figure IV-43 : interprétation des graphes représentant les vitesses de formation ou de consommation d'une espèce en fonction du temps.

En pratique, les vitesses de formation ou de consommation d'une espèce donnée dans une réaction particulière ont été calculées à partir des fichiers binaires générés par le code OPPDIF grâce à un module développé par N. Lamoureux (PC2A-Lille).

D'autres méthodes d'analyse existent dans le but d'évaluer l'importance de chaque sous-mécanisme de formation du NO. Par exemple, Thomsen [Thomsen (1999)] a utilisé une méthode directe consistant à retirer la réaction d'initiation dudit sous-mécanisme du NO. Une simulation est alors effectuée et le résultat de cette simulation est ensuite comparé au résultat obtenu avec le mécanisme complet. La condition d'applicabilité de cette méthode est que la suppression de la réaction d'initiation n'induise aucune modification sur la prédiction des espèces autres que le NO. Des calculs ont été effectués en suivant cette méthode dans nos conditions de flammes, mais des différences importantes ont été observées sur d'autres espèces que le NO. C'est pourquoi cette méthode a été abandonnée.

Une analyse en vitesse de production et de consommation a donc été effectuée dans le but de quantifier chaque sous-mécanisme de formation du NO. Plusieurs types d'analyse ont été effectués :

- analyse au maximum de concentration de CH (correspondant au front de flamme) ;

- analyse au maximum de concentration de NO (correspondant aux gaz brûlés);

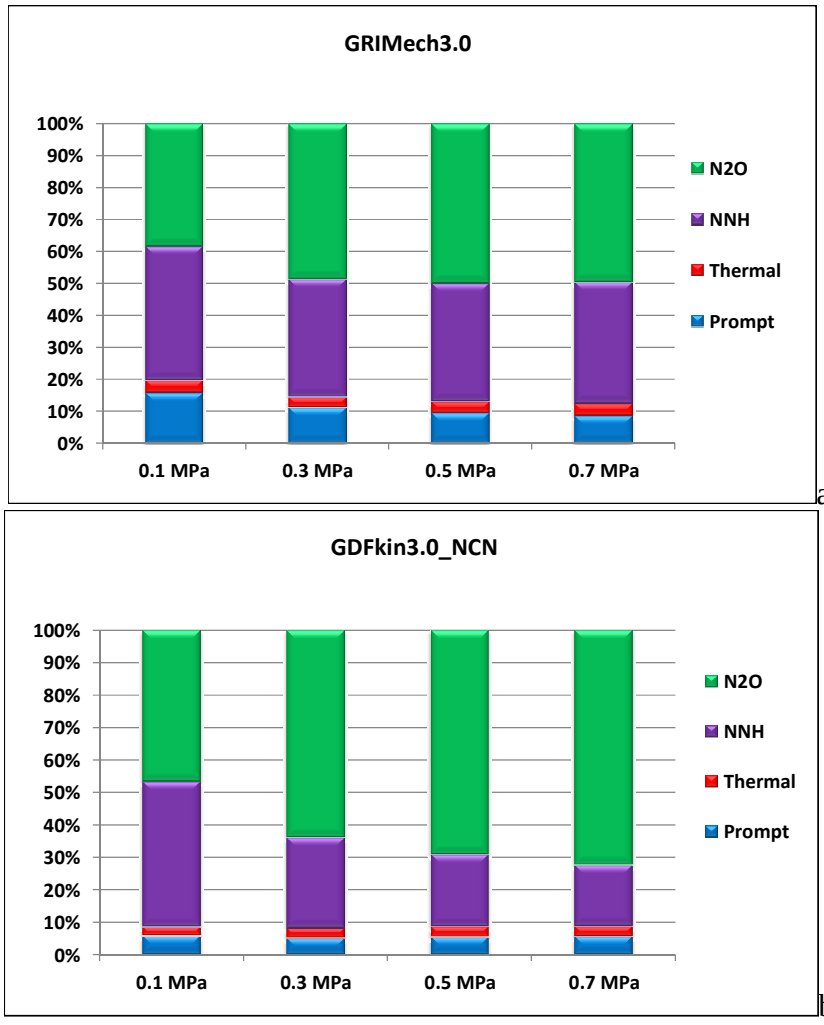
- analyse intégrée sur l'ensemble de la flamme.

Ces analyses sont longues à mettre en œuvre et il n'est pas facile d'obtenir une information directe sur la prépondérance de tel ou tel sous-mécanisme. La raison est liée à la complexité des sous-mécanismes et l'interaction entre ces quatre sous-mécanismes de NO dans les flammes. En outre, mis à part le sous- mécanisme de Zeldovich (NO-thermique) qui implique une réaction directe de formation du NO à partir de N_2, les autres sous-mécanismes sont constitués de plusieurs étapes élémentaires et n'impliquent pas de réaction directe entre le précurseur d'azote (le N_2 de l'air) et le NO.

Une première approche dans la compréhension du rôle de chaque sous-mécanisme à la formation de NO consiste à comparer pour chaque flamme et chaque mécanisme réactionnel, la vitesse intégrée de consommation du diazote conduisant aux réactions d'initiation de chaque sous-mécanisme. Un exemple de résultats est présenté sur les figures IV-44 a) et b)

pour la flamme CH_4/air de richesse 0,7 et pour les mécanismes GRI-Mech3.0 et GDF-Kin®3.0_NCN, respectivement.

Les résultats présentés sur la figure IV-44 montrent l'évolution de la contribution (en %) de chaque sous-mécanisme en fonction de la pression. On observe, quel que soit le mécanisme réactionnel, que la contribution du sous-mécanisme via N_2O augmente avec la pression, celle du sous-mécanisme via NNH diminue légèrement quand la pression augmente, alors que la contribution du NO thermique reste quasiment inchangée. S'agissant du sous-mécanisme du NO-précoce, sa contribution reste quasiment identique quand la pression augmente dans le cas du mécanisme GDF-Kin®_NCN alors qu'elle diminue légèrement dans le cas du mécanisme GRI-Mech3.0.



a)

b)

Figure IV-44 : Contribution (en %) de chaque sous-mécanisme de formation du NO dans la flamme de méthane/air de richesse 0,7 en fonction de la pression, contribution évaluée à partir de la vitesse spatialement intégrée de consommation de N_2 dans le mécanisme : a) GRIMech3.0 et b) GDF-Kin®_NCN.

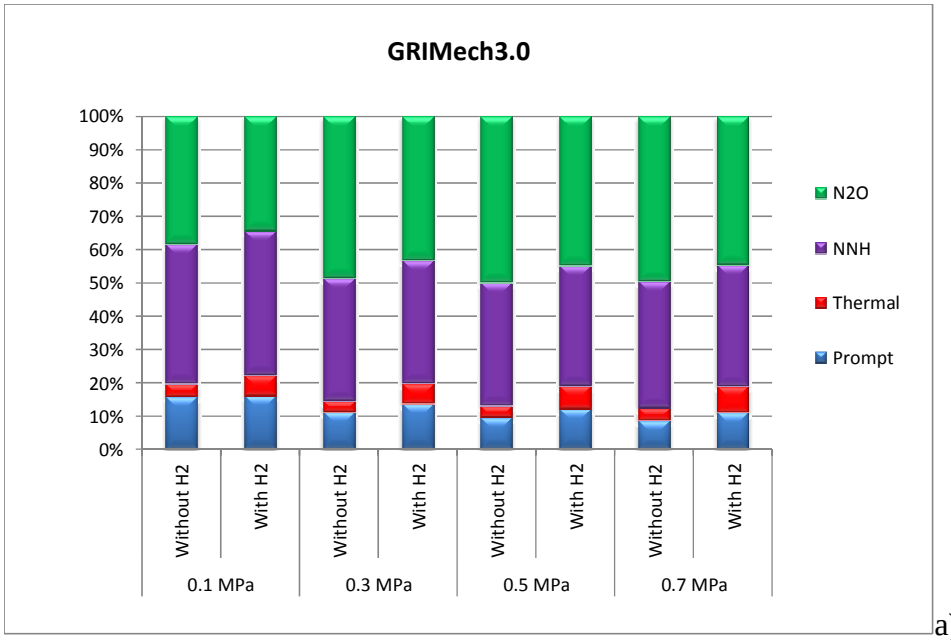
Les figures IV-45 a) et b) représentent l'évolution des quatre sous-mécanismes de formation NO dans le cas de la flamme CH_4/air avec et sans hydrogène (Φ_C=0,7), en fonction de la pression pour les deux mécanismes GRI-Mech3.0 et GDF-Kin®3.0_NCN, respectivement.
L'ajout d'hydrogène a pour conséquence, quel que soit le mécanisme réactionnel, de :

- diminuer la contribution du sous-mécanisme via le N_2O,

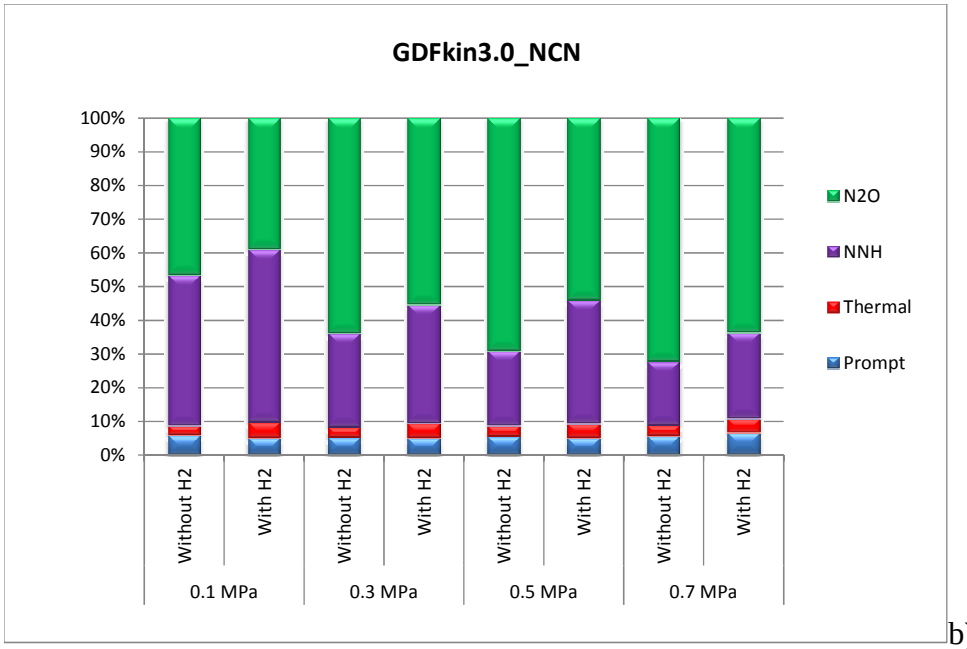
- augmenter celle du sous-mécanisme via le NNH,

- augmenter celle du NO-thermique.

S'agissant du sous-mécanisme du NO précoce, le mécanisme GDF-Kin®3.0_NCN prédit une contribution quasiment identique avec et sans hydrogène alors qu'avec le mécanisme GRI-Mech3.0, l'ajout d'hydrogène implique une augmentation de sa contribution.



a)



b)

Figure IV-45 : Contribution (en %) de chaque sous-mécanisme de formation du NO dans la flamme de méthane/air avec et sans ajout d'H_2 (richesse Φ_C=0,7) en fonction de la pression, contribution évaluée à partir de la vitesse spatialement intégrée de consommation de N_2 dans le mécanisme : a) GRI-Mech3.0 et b) GDF-Kin®3.0_NCN.

CONCLUSION

Conclusion

Cette thèse s'inscrit dans un projet de recherche (ANR NO-mecha) visant à re-examiner et valider un mécanisme cinétique de formation du NO dans une large gamme de conditions expérimentales, en s'appuyant sur des données obtenues dans des flammes stabilisées à basse pression (au laboratoire PC2A-Lille) et à haute pression (au laboratoire ICARE-Orléans).

Ainsi, l'objectif général de ce travail était l'étude expérimentale de la formation de NO dans les flammes de CH_4/air et de CH_4/H_2/air à haute pression. La conséquence de l'effet de l'ajout d'hydrogène dans les flammes de méthane sur la formation de NO a été notamment entreprise.

Dans ce travail de thèse des mesures expérimentales des profils de concentration relative de NO par Fluorescence Induite par Laser ont été obtenus. La méthode de calibrage par dopage en NO a été mise en œuvre dans le but d'obtenir des profils de NO en concentration absolue. Au total, 21 flammes laminaires, prémélangées, à contre-courants, de CH_4/air et CH_4/H_2/air à différentes richesses (Φ_C= 0,57 à 1,2) et différentes pressions (P= 0,1 à 0,7 MPa) ont été stabilisées et analysées. L'ensemble des flammes stabilisées lors de ce travail a permis une étude paramétrique de la formation de NO en fonction de la richesse, de la pression et de l'ajout d'hydrogène (20% H_2 – 80% CH_4). Notons que l'utilisation de brûleurs à contre-courants munis d'un convergent à symétrie axiale a permis d'améliorer le domaine de stabilité des flammes à haute pression et donc d'alimenter la base de données expérimentales disponible dans la littérature.

En raison des problèmes d'interférences à haute pression (détaillés dans le chapitre I de ce manuscrit), une attention particulière a été portée sur le choix du schéma d'excitation/détection mis en œuvre pour les mesures par Fluorescence Induite par Laser de NO. De plus, l'ensemble des corrections du signal de fluorescence (élargissement de raie, augmentation du taux de collisions et variations du facteur de Boltzmann avec la température) à apporter à haute pression a été pris en compte. En outre, 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 NO dans les conditions étudiées. En conséquence, la méthode de calibrage consistant à doper la flamme avec de faibles

quantités connues de NO a été appliquée dans chacune des 21 flammes étudiées. L'incertitude sur la mesure de concentration absolue de NO a été estimée à environ ± 20 %.

Les profils expérimentaux de fraction molaire de NO dans les 21 flammes ont été présentés et les évolutions de la concentration maximale de NO en fonction de la pression, de la richesse et de l'ajout d'hydrogène ont été discutées. D'une manière générale, l'augmentation de la pression induit une augmentation de la concentration de NO, une diminution de la richesse engendre une diminution de la concentration de NO, et la substitution de 20% d'H_2 au méthane a pour effet de doubler la concentration de NO. Ces résultats expérimentaux ont ensuite été comparés à la modélisation à l'aide du code de calcul OPPDIF et des trois mécanismes cinétiques GRI-Mech2.11, GRI-Mech3.0 et GDF-Kin®3.0_NCN. Globalement un bon accord entre l'expérience et la modélisation a été observé (forme des profils et concentration maximale de NO) et les trois mécanismes sont capables de prédire les effets de la pression, de la richesse et de l'ajout d'H_2. Une analyse cinétique préliminaire a été entreprise de manière à déterminer la contribution de chacun des sous-mécanismes de formation du NO (NO-thermique, NO-précoce, voie N_2O et voie NNH) à la formation totale de NO dans nos flammes, lorsque la pression augmente ou lorsque l'on ajoute de l'hydrogène. Cette première approche demande cependant une analyse plus approfondie des résultats pour l'ensemble des flammes étudiées dans cette thèse. Les résultats obtenus ici constituent donc une base de données expérimentales importante sur laquelle s'appuieront de futures études de cinétique de formation de NO.

Les mesures envisagées dans un futur proche sont les mesures par diffusion Raman pour déterminer la température et les profils d'espèces majoritaires (CH_4, N_2, O_2, CO_2, H_2O) dans les flammes. 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.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

-A-

Alatas B., Pinson J. A., Litzinger T. A. and Santavicca D. A. 1993. A study of NO and soot evolution in a DI diesel engine via planar imaging. *SAE international paper.* **930973**.

Allen M. G., McManus K. R., Sonnenfroh D. M. and 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**, 6287-6300.

Andresen P., Meijer G., Schlüter H., Voges H., Koch A., Hentschel W., Oppermann W. and Rothe E. 1990. Florescence imaging inside an internal combustion engine using tunable excimer lasers. *Applied Optics.* **29**, 2392-2404.

Arnold A., Dinkelacker F., Heitzmann T., Monkhouse P., Schäfer M., Sick V., Wolfrum J., Hentschel W. and Schindler K. P. 1992. DI diesel engine combustion visualized by combined laser techniques. *Proceedings of the Combustion Institute.* **24**, 1605-1612.

Atakan B. and Hartlieb A. T. 2000. Laser diagnostics of NO reburning in fuel-rich propene flames. *Applied Physics B.* **71**, 697-702.

-B-

Battles B. E. and 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**, 521-537.

Berg P. A., Smith G. P., Jeffries J. B. and Crosley D. R. 1998. Nitric oxide formation and reburn in low-pressure methane flames. *Proceedings of the Combustion Institute.* **27**, 1377-1384.

Bessler W. G., Schulz C., Lee T., Jeffries J. B. and Hanson R. K. 2002a. Strategies for laser-induced-fluorescence of nitric oxide in high-pressure flames. I-.A-X(0,0) excitation. *Applied Optics.* **41**, 3547-3557.

Bessler W. G., Schulz C., Lee T., Shin D.-I., Hofmann M., Jeffries J. B., Wolfrum J. and Hanson R. K. 2002b. Quantitative NO-LIF imaging in high pressure flames. *Applied Physics B.* **75**, 97-102.

Bessler W. G., Schulz C., Lee T., Jeffries J. B. and Hanson R. K. 2003a. Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. II. A-X(0,1) excitation. *Applied Optics.* **42**, 2031-2042.

Bessler W. G., Schulz C., Lee T., Jeffries J. B. and Hanson R. K. 2003b. Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. III. Comparison of A-X excitation schemes. *Applied Optics.* **42**, 4922-4936.

Bessler W. G., Schulz C., Sick V. and Daily J. W. 2003c. A versatile modeling tool for nitric oxide LIF spectra. *Proceedings of the Third Joint Meeting of the U.S. Sections of The Combustion Institute.* (Chicago, March 16-19, paper PI05), *http://www.lifsim.com.*

Blauwens J., Smets B. and Peeters J. 1977. Mechanism of "prompt" NO formation in hydrocarbon flames. *Proceedings of the Combustion Institute.* **16**, 1055-1064.

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 Orléans.

Bowman C. T., Hanson R. K., Davidson D. F., Gardiner J. W. P., Lissanski V., Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M. and Goldenberg M. 1995. Mécanisme GRI-Mech2.11. *http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/*..

Bozzelli J. W. and Dean A. M. 1995. O + NNH: A possible new route for NOx formation in flames. *International Journal of Chemical Kinetics.* **27**, 1097-1109.

Bräumer A., Sick V., Wolfrum J., Drewes V., Zahn M. and Maly R. 1995. Quantitative two-dimensional measurements of nitric oxide and temperature distributions in a transparent square piston SI engine. *SAE international paper*. **952462**.

Breene R. G. 1961. The Shift and Shape of Spectral Lines. Permagon Press, Oxford.

Brugman T. M., Klein-Douwel R., Huigen G., van Walwijk E. and ter Meulen J. J. 1993. Laser-induced-fluorescence imaging of NO in an n-heptane- and Diesel-Fuel-Driven diesel engine. *Applied Physics B.* **57**, 405-410.

Brugman T. M., Stoffels G. G. M., Dam N., Meerts W. L. and ter Meulen J. J. 1997. Imaging and post-processing of laser-induced fluorescence from NO in a diesel engine. *Applied Physics B.* **64**, 717-724.

-C-

Cao R. R. and Pope S. B. 2005. The influence of chemical mechanisms on PDF calculations of nonpremixed piloted jet flames. *Combustion and Flame*. **143**, 450-470.

Cattolica R. J. 1982. OH radical nonequilibrium in methane-air flat flames. *Combustion and Flame.* **44**, 43-59.

Cattolica R. J., Mataga T. G. and Cavolowsky J. A. 1989. Electronic quenching and vibrational relaxation of NO $A^2\sum$(v'=1 and v'=0) by collisions with H_2O. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* **42**, 499-508.

Chang A. Y., Di Rosa M. D. and Hanson R. K. 1992. Temperature dependence of collision broadening and shift in the NO A-X(0,0) band in the presence of argon and nitrogen. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. **47**, 375-390.

Chung S. H. and Law C. K. 1984. An invariant derivation of flame stretch. *Combustion and Flame.* **55**, 123-125.

Clarke A. 2002. Calculation and consideration of the Lewis number for explosion studies. *Process Safety and Environmental Protection.* **80**, 135.

Dagaut P., Lecomte F., Chevailler S. and Cathonnet M. 1998. Experimental and detailed kinetics modeling of nitric oxide reduction by a natural gas blend in simulated reburning conditions. *Combustion Science and Technology.* **139**, 329-363.

Davis S. G., Quinard J. and Searby G. 2001. A numerical investigation of stretch effects in counterflow, premixed laminar flames. *Combustion Theory and Modelling.* **5**, 353-362.

Davis S. G., Quinard J. and Searby G. 2002. Determination of Markstein numbers in counterflow premixed flames. *Combustion and Flame.* **130**, 112-122.

Dean A. J., Hanson R. K. and Bowman C. T. 1991. High temperature shock tube study of reactions of CH and C-atoms with N_2 *Proceedings of the Combustion Institute.* **23**, 259-265.

Dec J. E. and Canaan R. E. 1998. PLIF imaginig of NO formation in a DI diesel engine. *SAE international paper*. **980147**.

Demory R., Crua C. and Heikal M. R. 2010. Laser-induced fluorescence investigation of nitric oxide formation and hydroxyl radicals in a diesel rapid compression machine. *SAE international paper*. **2010-01-1508**.

Desgroux P., Domingues E. and Cottereau M. J. 1992. Measurements of OH concentration in flames at high pressure by two-optical path laser-induced fluorescence. *Applied Optics*. **31**, 2831-2838.

Desgroux P., Devynck P., Gasnot L., Pauwels J. F. and Sochet L. R. 1998. Disturbance of laser-induced-fluorescence measurements of NO in methane-air flames containing chlorinated species by photochemical effects induced by 225-nm-laser excitation. *Applied Optics.* **37**, 4951-4962.

Di Rosa M. D. And Hanson R. K. 1994. Collisional broadening and shift of NO $\gamma(0,0)$ absorption lines by O_2 and H_2O at high temperatures. *Journal and Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. **52**, 515-529.

Di Rosa M. D., Klavuhn K. G. and Hanson R. K. 1996. LIF spectroscopy of NO and O_2 in high-pressure flames. *Combustion Science and Technology.* **118**, 257-283.

Dinkelacker F., Manickam B. and Muppala S. P. R. 2011. Modelling and simulation of lean premixed turbulent methane/hydrogen/air flames with an effective Lewis number approach. *Combustion and Flame.* **158**, 1742-1749.

Drake M. C. and Blint R. J. 1991. Calculations of NOx formation pathways in propagating laminar, high pressure premixed CH_4/air flames. *Combustion Science and Technology.* **75**, 261-285.

Drake M. C. and Ratcliffe J. W. 1991. High temperature quenching cross sections for nitric oxide laser-induced fluorescence measurements. *General Motors Reasearch Laboratories.* **Report GMR-7426**.

Drake M. C., Ratcliffe J. W., Blint R. J., Carter C. D. and Laurendeau N. M. 1991. Measurements and modeling of flamefront no formation and superequilibrium radical

concentrations in laminar high-pressure premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute.* **23**, 387-395.

Driscoll J. J., Sick V., Schrader P. E. and Farrow R. L. 2002. Measurements of NO distributions and fluorescence liftimes in a non-premixed counterflow CH_4/air flame using picosecond time-resolved laser-induced fluorescence. *Proceedings of the Combustion Institute.* **29**, 2719-2726.

Dyakov I. V., Konnov A. A. and de Ruyck J. 2001. Nitric oxide formation in laminar flames of methane -oxygen-nitrogen mixtures. *6th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment.* **Vol III**, 1441-1449.

-E-

El Bakali A., Pillier L., Desgroux P., Lefort B., Gasnot L., Pauwels J. F. and da Costa I. 2006. NO prediction in natural gas flames using GDF-Kin®3.0 mechanism NCN and HCN contribution to prompt-NO formation. *Fuel.* **85**, 896-909.

-F-

Fenimore C. P. and Jones G. W. 1961. Oxidation of ammonia in flames. *Journal of Physical Chemistry.* **65**, 298-303.

Fenimore C. P. 1971. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. *Proceedings of the Combustion Institute.* **13**, 373-379.

-G-

Gasnot L., Desgroux P., Pauwels J. F. and Sochet L. R. 1999. Detailed analysis of low-pressure premixed flames of $CH_4 + O_2 + N_2$: a study of prompt-NO. *Combustion and Flame.* **117**, 291-306.

Gersen S., Mokhov A. V. and Levinsky H. B. 2008b. Diode laser absorption measurement and analysis of HCN in atmospheric-pressure, fuel-rich premixed methane/air flames. *Combustion and Flame.* **155**, 267-276.

Glarborg P., Alzueta M. U., Dam-Johansen K. and Miller J. A. 1998. Kinetics modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor. *Combustion and Flame.* **115**, 1-27.

Gray J. A., Paul P. H. and Durant J. L. 1992. Electronic quenching rate for $NO(A^2\sum^+)$ measured in a shock tube. *Chemical Physics Letters.* **190**, 266-270.

Greenblatt G. D. and Ravishankara A. R. 1987. Collisional quenching of NO(A, v'=0) by various gases. *Chemical Physics Letters.* **136**, 501-505.

-H-

Harding L. B., Klippenstein S. J. and Miller J. A. 2007. Kinetics of $CH + N_2$ Revisited with Multireference Methods. *The Journal of Physical Chemistry A.* A-K.

Hayhurst A. N. and Hutchinson E. M. 1998. Evidence for a new way of producing NO via NNH in fuel-rich flames at atmospheric pressure. *Combustion and Flame.* **114**, 274-279.

Heard D. E., Jeffries J. B. and Crosley D. R. 1991. Collisional quenching of $A^2\Sigma^+$ NO and $A^2\Delta$ CH in low pressure flames. *Chemical Physics Letters.* **178**, 533-537.

Heard D. E., Jeffries J. B., Smith G. P. and Crosley D. R. 1992. LIF measurements in methane/air flames of radicals important in prompt-NO formation. *Combustion and Flame.* **88**, 137-148.

Heberling P. V. 1977. "Prompt NO" measurements at high pressures. *Proceedings of the Combustion Institute.* **16**, 159-168.

Herzberg G. 1950. Spectra of Diatomic Molecules. Krieger, Malabar Fla.

Hildenbrand F., Schulz C., Hartmann M., Puchner F. and Wawrschin G. 1999. In-cylinder NO-LIF imaginig in a realistic GDI engine using KrF excimer laser excitation. *SAE international paper.* **1999-01-3545**.

Hwang S. M., Kojima J. N., Nguyen Q. V. and Rabinowitz M. J. 2008. Measurement of collision broadening of the $P_1(5)$ line of (0,0) band of OH $A^2\ \Sigma^+$-$X^2\Pi$ transition at high temperatures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. **109**, 2715-2724.

-J-

Jamette P. 2001a. Imagerie de NO par fluorescence induite par laser dans un moteur à allumage commandé. Thèse de doctorat, Université de Lille.

Jamette P., Ricordeau V., Deschamps B. and Desgroux P. 2001. Laser-induced fluorescence detection of NO in the combustion chamber of an optical GDI engine with A-X(0,1) excitation. *SAE international paper.* **2001-01-1926**.

-K-

Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D. and Miller J. A. 1993a. A fortran program for modelling steady laminar one-dimensional premixed flames.

Kee R. J., Rupley F. M. and 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.

Kessler W. J., Allen M. G. and 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**, 107-117.

Klassen M. S., Thomsen D. D., Reisel J. R. and Laurendeau N. M. 1995. Laser-induced fluorescence measurements of NO formation in high-pressure premixed methane flames. *Combustion Science and Technology.* **110-111**, 229-247.

Klein-Douwel R. J. H., Konnov A. A., Dam N. J. and ter Meulen J. J. 2011. NCN concentration and interfering absorption by CH_2O, NH and OH in low pressure methane/air flames with and without N_2O. *Combustion and Flame.* **158**, 2090-2104.

Kohse-Höinghaus K., Perc W. and 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**, 1052-1057.

Konnov A. A. 2000. Mécanisme Konnov05. *http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/*..

Konnov A. A., Dyakov I. V. and de Ruyck J. 2001. Probe sampling measurements and modeling of nitric oxide formation in methane-air flames. *Combustion Science and Technology.* **169**, 127-153.

Konnov A. A. 2009. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism. *Combustion and Flame.* **156**, 2093-2105.

-L-

Lamoureux N., El Bakali A., Gasnot L., Pauwels J. F. and Desgroux P. 2008. Prompt-NO formation in methane/oxygen/nitrogen flames seeded with oxygenated volatile organic compounds : Methyl ethyl ketone or ethyl acetate. *Combustion and Flame*. **153**, 186-201.

Lamoureux N., Mercier X., Western C., Pauwels J. F. and Desgroux P. 2009. NCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame. *Proceedings of the Combustion Institute.* **32**, 937-944.

Lamoureux N., Desgroux P., El bakali A. and Pauwels J. F. 2010. Experimental and numerical study of the role of NCN in promt-NO formation in low pressure CH_4-O_2-N_2 and C_2H_2-O_2-N_2 flames. *Combustion and Flame.* **157**, 1929-1941.

Lamoureux N., Mercier X., Pauwels J. F. and Desgroux P. 2011. NCO quantitative measurement in premixed low pressure flames by combining LIF and CRDS techniques. *Journal of Physical Chemistry A.* **115**, 5346-5353.

Lamoureux N., Western C. M., Mercier X. and Desgroux P. 2013a. Reinvestigation of the spectroscopy of the $A^3\Pi_u$-$X^3\sum_g$ transition of the NCN radical at high temperature: application to quantitative NCN measurement in flames. *Combustion and Flame.* **160**, 755-765.

Lamoureux N., El Merhubi H., Mercier X., Pauwels J. F. and Desgroux P. 2013b. HCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame at 1036 nm using pulsed CRDS technique. *Proceedings of the Combustion Institute.* **34**, 3557-3564.

Lavoie G. A., Heywood J. B. and Keck J. C. 1970. Experimental ant theoretical study of nitric oxyde formation in internal combustion engines. *Combustion Science and Technology.* **1**, 313-326.

Law C. K. 1988. Dynamics of stretched flames. *Proceedings of the Combustion Institute.* **22**, 1381-1402.

Law C. K., Sung C. J., Yu G. and Axelbaum R. L. 1994. On the structural sensitivity of purely strained planar premixed flames to strain rate variations. *Combustion and Flame.* **98**, 139-154.

Law C. K., Jomass G. and Bechtold J. K. 2005. Cellular instabilities of expanding hydrogen/propane spherical flames at elevated pressures: theory and experiment. *Proceedings Combustion Institute.* **30**, 159-167.

Lee M. P., and Hanson R. K. 1986. Calculations of O_2 absorption and fluorescence at elevated temperatures for a broadband argon fluoride laser source at 193 nm. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. **36**, 425-440.

Lee T., Bessler W. G., Kronemayer H., Schulz C. and Jeffries J. B. 2005. Quantitative temperature measurements in high-pressure flames with multiline NO-LIF thermometry. *Applied Optics*. **44**, 6718-6728.

Lee T. 2006. Strategies for nitric oxide laser-induced-fluorescence in high-pressure combustion systems. *Thèse de doctorat*.

Lee T., Jeffries J. B. and Hanson R. K. 2007. Experimental evaluation of strategies for quantitative laser-induced-fluorescence imaginig of nitric oxide in high-pressure flames (1-60 bar). *Proceedings of the Combustion Institute.* **31**, 757-764.

Lewis B. R., Gibson S. T. and Dooley P. M. 1994. Fine-structure dependaence of predissociation linewidth in the Schumann-Runge bands of molecular oxygen. *Journal of Chemical Physics*. **100**, 7012-7035.

Lindackers D., Burmeister M. and Roth P. 1991. Perturbation studies of high temperature C and CH reactions with N_2 and NO. *Proceedings of the Combustion Institute.* **23**, 251-257.

Lindstedt R. P., Lockwood F. C. and Selim M. A. 1994. Detailed kinetics modelling of chemistry and temperature effects on ammonia oxidation. *Combustion Science and Technology.* **99**, 253-276.

Luque J. and 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. and Rupley F. M. 1997. OPPDIF: Afortran program for computing opposed-flow diffusion flames, Sandia National Laboratories Report No. SAND96-8243.

-M-

Malte P. C. and Pratt D. T. 1974. The role of energy-releasing kinetics in NOx formation:fuel-lean, jet-stirred CO-Air combustion. *Combustion Science and Technology.* **9**, 221-231.

Matynia A. 2011. 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 de doctorat*. Université d'Orléans.

Matynia A., Molet J., Roche C., Idir M., de Persis S. and Pillier L. 2012a. Measurement of OH concentration profiles by laser diagnostics and modeling in high-pressure counterflow premixed methane/air and biogas/air flames. *Combustion and Flame.* **159**, 3300-3311.

Matynia A., Idir M., Molet J., Roche C., de Persis S. and Pillier L. 2012b. Absolute OH concentration profiles measurements in high pressure counterflow flames by coupling LIF, PLIF, and absorption techniques. *Applied Physics B: Lasers and Optics.* **108**, 393-405.

McDermid I. S. and Laudenslager J. B. 1982. Radiative liftimes and electronic quenching rate constants for single-photon-excited rotational levels of NO ($A^2\sum^+$, v'=0). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* **27**, 483-492.

Mercier X., Pillier L., El Bakali A., Carlier M., Pauwels J. F. and Desgroux P. 2001. NO reburning study based on species quantification obtained by coupling LIF and cavity ring-down spectroscopy. *Faraday discussions of the chemical society.* **119**, 305-319.

Miller J. A. and Bowman C. T. 1989. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science.* **15**, 287-338.

Miller J. A. and Walch S. P. 1997. Prompt-NO : Theoretical prediction of the high-pressure rate coefficient for $CH+N_2 \rightarrow HCN+N$. *International Journal of Chemical Kinetics.* **29**, 253-259.

Miller J. A., Pilling M. J. and Troe J. 2005. Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions. *Proceedings of the Combustion Institute.* **30**, 43-88.

Molet J., Matynia A., Pillier L., Idir M. and de Persis S. 2011. Kinetic study of NOx formation in high-pressure flames. *Proceedings of the 5th Enropean Combustion Meeting* (ECM 2011), Cardiff, Wales, 28th June -1st July 2011.

Moskaleva L. V. and Lin M. C. 2000. The spin-conserved reaction CH+N2→H+NCN: A major pathway to prompt no studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant. *Proceedings of the Combustion Institute.* **28**, 2393-2401.

-N-

Naïk S. V. and Laurendeau N. M. 2004a. LIF measurements and chemical kinetics analysis of nitric oxide formation in high-pressure counter-flow partially premixed and nonpremixed flames. *Combustion Science and Technology.* **176**, 1809-1853.

Naïk S. V. and Laurendeau N. M. 2004b. Spectroscopic, calibration and RET issues for linear laser-induced fluorescence measurements of NO in high-pressure diffusion flames. *Applied Physics B.* **79**, 641-651.

Naïk S. V. and Laurendeau N. M. 2008. Effects of CH-NO interactions on kinetics of prompt NO in high-pressure counterflow flames. *Energy & Fuels.* **22**, 250-261.

Narayan S. and Rajan S. 1998. Superequilibrium O concentrations and prompt NO formation in laminar premixed methane-air flames. *Combustion Science and Technology.* **139**, 159-171.

-P-

Paul P. H., Gray J. A., Durant J. L. and Thoman J. W. 1993. A model for temperature-dependent collisional quenching of NO $A^2\Sigma^+$. *Applied Physics B.* **57**, 249-259.

Paul P. H., Carter C. D., Gray J. A., Durant J. L., Thoman J. W. and Furlanetto M. R. 1995. Corrections for the NO $A^2\sum^+$ (v'=0) electronic quenching cross-section. *Sandia Report.*

Pillier L., Moreau C., Mercier X., Pauwels J. F. and Desgroux P. 2002. Quantification of stable minor species in confined flames by Cavity Ring-Down Spectroscopy : Application to NO. *Applied Physics B.* **74**, 427-434.

Pillier L. 2003. Formation de monoxyde d'azote dans des flammes prémélangées de $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/O_2/N_2$: Etude expérimentale par diagnostics laser et modélisation. *Thèse de doctorat*, Université de Lille.

Pillier L., El Bakali A., Mercier X., Rida A., Pauwels J. F. and Desgroux P. 2005. Influence of C2 and C3 compounds of natural gas on NO formation: an experimental study based on LIF/CRDS coupling. *Proceedings of the Combustion Institute.* **30**, 1183-1191.

-R-

Raiche G. A. and Crosley D. R. 1990. Temperature dependent quenching of the $A^2\sum^+$ and B^2II states of NO. *Journal of Chemical Physics.* **92**, 5211-5217.

Ravikrishna R. V. and Laurendeau N. M. 2000a. Laser-induced fluorescence measurements and modeling of nitirc oxide in methane-air and ethane-air counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame.* **120**, 372-382.

Ravikrishna R. V. and Laurendeau N. M. 2000b. Laser-induced fluorescence measurements and modeling of nitric oxide in counterflow partially premixed flames. *Combustion and Flame.* **122**, 474-482.

Ravikrishna R. V., Naïk S. V., Cooper C. S. and 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**, 1-21.

Rea E. C., Chang A. Y. and 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**, 29-42.

Rolon J. C. 1988. Etude théorique et expérimentale de la flamme de diffusion à contre-courant. *Thèse de doctorat.* Ecole Centrale Paris.

-S-

Schulz C., Yip B., Sick V. and Wolfrum J. 1995. A laser-induced fluorescence scheme for imaging nitric oxide in engines. *Chemical Physics Letters.* **242**, 259-264.

Schulz C., Sick V., Heinze J. and Stricker W. 1997. Laser-induced-fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames with A-X(0,2) excitation. *Applied Optics.* **36**, 3227-3232.

Schulz C., Sick V., Meier U. E., Heinze J. and Stricker W. 1999. Quantification of NO A-X(0.2) laser-induced fluorescence: investigation of calibration and collisional influences in high-pressure flames. *Applied Optics.* **38**, 1434-1443.

Schulz C., Jeffries J. B., Davidson D. F., Koch J. D., Wolfrum J. and Hanson R. K. 2002a. Impact of UV absorption by CO_2 and H_2O on NO LIF in high-pressure combustion applications. *Proceedings of the Combustion Institute.* **29**, 2735-2742.

Schulz C., Koch J. D., Davidson D. F., Jeffries J. B. and Hanson R. K. 2002b. Ultraviolet absorption spectra of shock-heated carbon dioxide and water between 900 and 3050 K. *Chemical Physics Letters.* **355**, 82-88.

Sepman A. V., Mokhov A. V. and Levinsky H. B. 2011a. The effects of hydrogen addition on NO formation in atmospheric-pressure, fuel-rich-premixed, burner-stabilized methane, ethane and propane flames. *International Journal of Hydrogen Energy.* **36**, 4474-4481.

Sepman A. V., Mokhov A. V. and Levinsky H. B. 2011b. The effects of the hydrogen addition on the HCN profiles in fuel-rich-premixed, burner-stabilzed C1-C3 alkane flames. *International Journal of Hydrogen Energy.* **36**, 13831-13837.

Sepman A. V., Abtahizadeh S. E., Mokhov A. V., van Oijen J. A., Levinsky H. B. and de Goey L. P. H. 2013. Numerical and experimental studies of the NO formation in laminar coflow diffusion flames on their transition to MILD combustion regime. *Combustion and Flame.* **160**, 1364-1372.

Settersten T. B., Patterson B. and Gray J. A. 2003. Temperature-dependent cross sections for quenching of NO LIF by NO, H_2O, and CO_2. *Proceedings of the Third Joint Meeting of the U.S. Sections of The Combustion Institute.* 1-5.

Sick V. and Szabadi M. 1995. Einstein coefficients for oxygen B-X transitions used in LIF experiments with tunable KrF excimer lasers. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. **54**, 891-898.

Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R., Song S., Gardiner J. W. C., Lissianski V. and Qin Z. 1999. Mécanisme GRI-Mech3.0. *http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.*

Stepowski D., Puechberty D. and 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**, 1567-1573.

Sun C. J., Sung C. J., Zhu D. L. and 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**, 1111-1120.

Sung C. J., Liu J. B. and Law C. K. 1996. On the scalar structure of nonequidiffusive premixed flames in counterflow. *Combustion and Flame.* **106**, 168-183.

Sutton J. A. and Fleming J. W. 2008. Towards accurate kinetic modeling of prompt NO formation in hydrocarbon flames via the NCN pathway. *Combustion and Flame.* **154**, 630-636.

Sutton J. A., Williams B. A. and Fleming J. W. 2008. Laser-induced fluorescence measurements of NCN in low-pressure $CH_4/O_2/N_2$ flames and its role in prompt NO formation. *Combustion and Flame.* **153**, 465-478.

Sutton J. A., Williams B. A. and Fleming J. W. 2012. Investigation of NCN and prompt-NO formation in low-pressure C1-C4 alkanes flames. *Combustion and Flame.* **159**, 562-576.

-T-

Tamura M., Berg P. A., Harrington J. E., Luque J., Jeffries J. B., Smith G. P. and Crosley D. R. 1998. Collisional quenching of CH(A), OH(A), and NO(A) in low pressure hydrocarbon flames. *Combustion and Flame.* **114**, 502-514.

Tan Y., Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J. C., Bachman J. S. and Carlier P. 1994. Natural gas and blends oxidation and ignition: Experiments and modeling. *Symposium (International) on Combustion.* **25**, 1563-1569.

Thoman J. W., Gray J. A., Durant J. L. and Paul P. H. 1992. Collisional electronic quenching of NO $A^2\sum^+$ by N_2 from 300 to 4500 K. *Journal of Chemical Physics.* **97**, 8156-8163.

Thomsen D. D., Kuligowski F. F. and Laurendeau N. M. 1997. Background corrections for laser-induced-fluorescence measurements of nitric oxide in lean, high-pressure, premixed methane flames. *Applied Optics.* **36**, 3244-3252.

Thomsen D. D., Kuligowski F. F. and Laurendeau N. M. 1999. Modeling of NO formation in premixed, high-pressure methane flames. *Combustion and Flame.* **119**, 307-318.

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. and Laurendeau N. M. 2001. LIF measurements and modeling of nitric oxide concentration in atmospheric counterflow premixed flames. *Combustion and Flame.* **124**, 350-369.

Turanyi T., Berces T. and Vajda S. 1989. Reaction rate analysis of complex kinetics systems. *International Journal of Chemical Kinetics.* **21**, 83-99.

Turbiez A. 1998. Etude expérimentale et modélisation de la combustion du gaz naturel dans des flammes laminaires prémélangées. *Thèse de doctorat.* Université de Lille 1.

-V-

van Essen V. M., Sepman A. V., Mokhov A. V. and Levinsky H. B. 2007. The effects of burner stabilization on Fenimore NO formation in low-pressure, fuel-rich premixed $CH_4/O_2/N_2$ flames. *Proceedings of the Combustion Institute.* **31**, 329-337.

van Essen V. M., Sepman A. V., Mokhov A. V. and Levinsky H. B. 2008. Pressure dependence of NO formation in laminar fuel-rich premixed CH_4/air flames. *Combustion and Flame.* **153**, 434-441.

Vasudevan V., Hanson R. K., Bowman C. T., Golden D. M. and Davidson D. F. 2007. Shock tube of the reaction of CH with N_2 : Overall rate and branching ratio. *The Journal of Physical Chemistry A.* **111**, 11818-11830.

Verbiezen K., Klein-Douwel R. J. H., van Vliet A. P., Donkerbroek A. J., Meerts W. L., Dam N. J. and ter Meulen J. J. 2006a. Attenuation corrections for in-cylinder NO LIF measurements in a heavy-duty Diesel engine. *Applied Physics B.* **83**, 155-166.

Verbiezen K., van Vliet A. P., Dam N. J. and ter Meulen J. J. 2006b. Absorption of NO laser-induced fluorescence by hot O_2 and CO_2. *Combustion and Flame.* **144**, 638-641.

Verbiezen K., Donkerbroek A. J., Klein-Douwel R. J. H., van Vliet A. P., Frijters P. J. M., Seykens X. L. J., Baert R. S. G., Meerts W. L., Dam N. J. and ter Meulen J. J. 2007a. Diesel combustion: In-cylinder NO concentrations in relation to injection timing. *Combustion and Flame.* **151**, 333-346.

Verbiezen K., Klein-Douwel R. J. H., van Vliet A. P., Donkerbroek A. J., Meerts W. L., Dam N. J. and ter Meulen J. J. 2007b. Quantitative laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in a heavy-duty Diesel engine. *Proceedings of the Combustion Institute.* **31**, 765-773.

Vreman A. W., Albrecht B. A., van Oijen J. A., de Goey L. P. H. and Bastiaans R. J. M. 2008. Premixed and nonpremixed generated manifolds in large-eddy simulation of Sandia flame D and F. *Combustion and Flame.* **153**, 394-416.

-W-

Williams B. A. and Fleming J. W. 1994. Comparative species concentrations in $CH_4/O_2/Ar$ flames doped with N_2O, NO and NO_2. *Combustion and Flame.* **98**, 93-106.

Williams B. A. and Fleming J. W. 2007. Experimental and modeling study of NO formation in 10 torr methane and propane flames: Evidence for additional prompt-NO precursors. *Proceedings of the Combustion Institute.* **31**, 1109-1117.

-Z-

Zeldovich Y. B. 1946. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta Physicochimica.* **21**, 577-628.

Zhu R. S. and Lin M. C. 2005a. Ab initio study of the oxidation of NCN by O_2. *International Journal of Chemical Kinetics.* **37**, 593-598.

Zhu R. S. and Lin M. C. 2007. Ab initio study on the oxidations of NCN by $O(^3P)$: prediction of the total rate constant and product branching ratios. *The Journal of Physical Chemistry A.* **111**, 6766-6771.

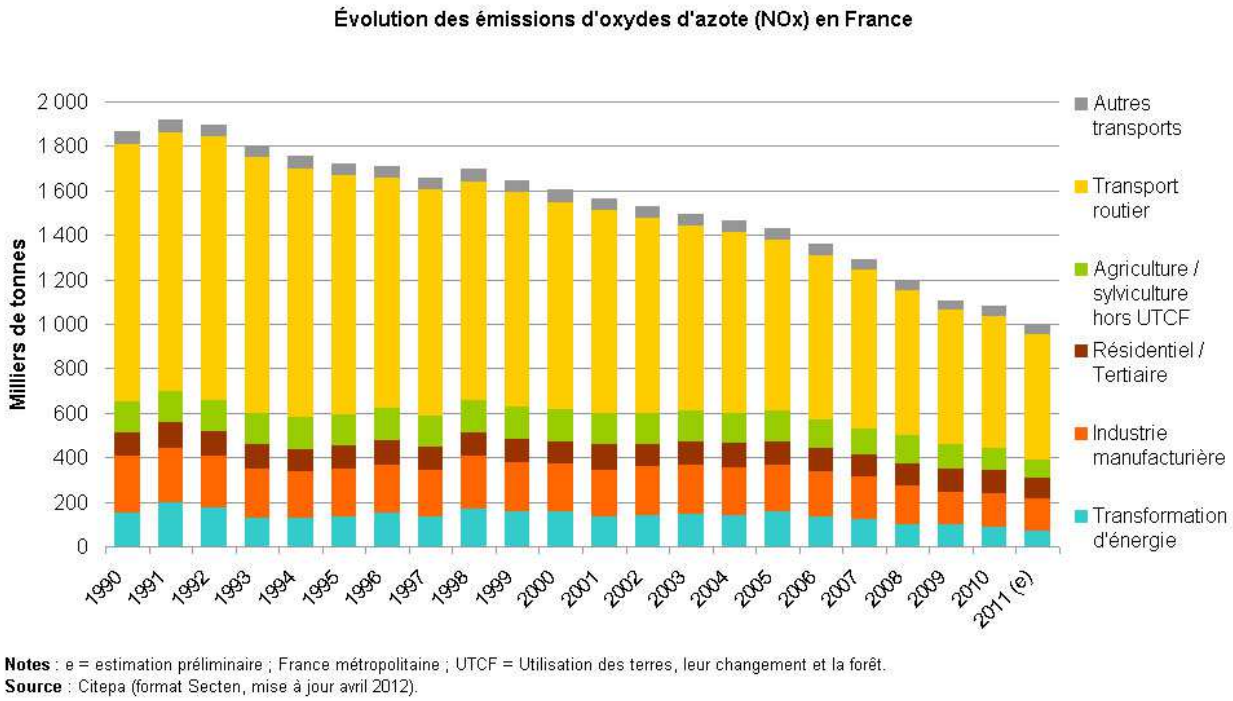
Zhu R. S., Nguyen H. M. T. and Lin M. C. 2009. Ab initio study on the oxidation of NCN by OH: Prediction of the total rate constant and individual rate constants. *The Journal of Physical Chemistry A.* **113**, 298-304.

ANNEXES

Annexe I

Les NOx : émissions et règlementation

De part leurs effets néfastes sur la santé et l'environnement, des règlementations et des valeurs seuils ont été mises en place pour limiter les émissions de NO_x. Depuis le début des années 70, des règlementations européennes ont été établies pour limiter les émissions de gaz nocifs des moteurs essence, diesel ou GPL (Gaz de pétrole liquéfié). Depuis 1990, elles sont appelées normes Euro et imposent des valeurs limites d'émissions pour les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures (HC) et les particules. Des valeurs règlementaires concernant la qualité de l'air fixent des valeurs seuils pour la protection de la santé humaine et l'environnement.



Evolution des émissions d'oxydes d'azote (NOx) en France
Source : Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie / Observation et statistiques "La pollution de l'air par les oxydes d'azote", http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/227/1101/pollution-lair-oxydes-dazote.html, 2013

Classe	Normes	Année		CO	HC	HCNM	HC+NOx	NOx	Particules
		NT	TT						
Diesel									
	Euro 1	1992		2,720	-		0,970	-	0,140
	Euro 2 - IDI	1996		1,000	-		0,700	-	0,080
	Euro 2 - DI	1999		1,000	-		0,900	-	0,100
	Euro 3	01/2000	01/2001	0,640	-		0,560	0,500	0,050
	Euro 4	01/2005	01/2006	0,500	-		0,300	0,250	0,025
	Euro 5	09/2009	01/2011	0,500	-		0,230	0,180	0,005
	Euro 6	09/2014	09/2015	0,500	-		0,170	0,080	0,005
Essence									
	Euro 1	1992		2,720	-		0,970	-	-
	Euro 2	1996		2,200	-		0,500	-	-
	Euro 3	01/2000	01/2001	2,300	0,200		-	0,150	-
	Euro 4	01/2005	01/2006	1,000	0,100		-	0,080	-
	Euro 5	09/2009	01/2011	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005a
	Euro 6	09/2014	09/2015	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005a

NT (nouveau type) les nouveaux modèle doivent respecter la norme à la date d'entrée en vigueur indiquée
TT (tout type) : tous les véhicules neufs doivent respecter la norme à la date d'entrée en vigueur indiquée
CO monoxyde de carbone ; HC hydrocarbures imbrûlés ; HCNM hydrocarbure non méthanique ; NOx oxydes d'azote
a : pour moteur à Injection Directe d'Essence mélange pauvre seulement

Limites d'émissions UE pour les véhicules particuliers en g/km
Source : ADEME Information presse ; (15 mai 2007) ; "Les normes Euro pour limiter les émissions de polluants des véhicules neufs"

Valeurs réglementaires : La directive 2008/50/CE du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe fixe des seuils pour les oxydes d'azote :

- Pour la protection de la santé humaine (dioxyde d'azote) :

	Valeurs limites	Seuil d'alerte
Moyenne annuelle	2001 : 58 µg/m^3 avec une décroissance annuelle de 2 µg/m^3 jusqu'en 2010 2010 : 40 µg/m^3	
Moyenne horaire	2001 : 18 dépassements maximum de 290 µg/m^3 avec décroissance annuelle de 10 µg/m^3 jusqu'en 2010 2010 : 200 µg/m^3 à ne pas dépasser plus de 18 fois par année civile	400 µg/m^3 sur 3 heures consécutives

- Pour la protection de la végétation (oxydes d'azote) :

	Niveau critique
Moyenne annuelle	30 µg/m^3

Valeurs réglementaires européennes concernant la qualité de l'air pour les oxydes d'azote
Source : Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie / Observation et statistiques "La pollution de l'air par les oxydes d'azote", http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/227/1101/pollution-lair-oxydes-dazote.html, 2013

Annexe II

Etudes menées sur les mesures de NO par Fluorescence Induite par Laser (FIL) dans des flammes stabilisées à basse pression et haute pression, respectivement.

Auteurs	**Flammes étudiées**	**Pression (kPa)**	**Stratégie Excitation/collection**	
			Excitation	**Collection**
Heard et al. (1992)	Flammes plates CH_4/air Φ = 1,13	4-16	A-X(0,0) Q_1(17)	A-X(0,1) A-X(0,2)
Williams et Fleming (1994)	Flammes plates CH_4/O_2/Ar dopées en NO Φ = 1	1,3	A-X (0,0) P_2(21,5)	A-X (0,3)
Berg et al. (1998)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 0,80 – 1,27	3,3 et 4	A-X (0,0) P_2(19)	A-X (0,3)
Desgroux et al. (1998)	Flammes plates CH_4/air + CH_3Cl ou CH_2Cl_2 Φ = 0,8-1,2	5,3	A-X (0,0) Q_1(26)	A-X(0,2)
Gasnot et al. (1999)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 0,8 – 1,2	5,3	A-X (0,0) Q_1(26)	A-X(0,2)
Atakan et Hartlieb (2000)	Flammes plates C_3H_6/O_2/Ar dopées en NO Φ = 1,5 – 2,3	5	A-X (0,0) Q_2(26)	Filtre UG5
Mercier et al. (2001)	Flamme plates CH_4/O_2/NO Φ = 1,0	1,5	A-X (0,0) Q_1(26)	A-X(0,2)
Pillier et al. (2002)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 1	4,4	A-X (0,0) Q_2(27)	A-X(0,2)
Pillier (2003)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ $CH_4/C_2H_6/O_2/N_2$ $CH_4/C_3H_8/O_2/N_2$ $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/O_2/N_2$ Φ = 0,7 – 1,25	4,4	A-X (0,0) Q_2(27)	A-X(0,2)
Pillier et al. (2005)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ $CH_4/C_2H_6/O_2/N_2$ $CH_4/C_3H_8/O_2/N_2$ $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/O_2/N_2$ Φ = 0,7 – 1,25	4,4	A-X (0,0) Q_2(27)	A-X(0,2)
van Essen et al. (2007)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 1,3 – 1,5	3,3-4,7	A-X (0,0) Q_1(16)	A-X(0,3)
Williams et Fleming (2007)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ $C_3H_8/O_2/N_2$ Φ = 0,6 – 1,2	1,3	A-X (0,0) R_1(18,5)	245-265 nm
van Essen et al. (2008)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 1,5	5,3-101	A-X (0,0) Q_1(16)	A-X(0,3)

Lamoureux et al. (2008)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 0,76-0,94	5,3	A-X (0,0) $Q_2(27)$	A-X(0,2)
Lamoureux et al. (2010)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 1,25 $C_2H_2/O_2/N_2$ Φ = 1,0-1,25	5,3	A-X (0,0) $Q_2(27)$	A-X(0,2)

Tableau A-1 : tableau récapitulatif des études sur les mesures de NO par Fluorescence Induite par Laser réalisées dans des flammes stabilisées à basse pression.

Auteurs	**Flammes étudiées**	**Pression (MPa)**	**Stratégie excitation/collection**	
			Excitation	**Collection**
Klassen et al. (1995)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 0,5 – 1,6 D.R.(N_2/O_2) = 2,2 et 3,1	0,1-1,46	A-X (0,0) $Q_2(27)$	A-X (0,1)
Battles et Hanson (1995)	Flammes plates non prémélangées $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 0,4	0,1-1	A-X (0,0) $P_1(23)$, $Q_1+P_{21}(14)$, $Q_2+R_{21}(21)$	filtre UG5 (~230-400 nm)
Di Rosa et al. (1996)	Flammes plates non pré-mélangée $CH_4/O_2/N_2$ ou Ar	0,1-1	A-X(0,0)	Filtre (nm) 230-290 310-400
Thomsen et al. (1997)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 0,6 D.R. = 2,2	0,1-1,46	A-X (0,0) $Q_2(27)$	A-X (0,1)
Schulz et al. (1997)	Flammes plates CH_4/air dopées avec 370 ppm de NO Φ = 0,9	0,1-4	A-X (0,2) O_{12}	A-X (0,0) A-X (0,1)
Thomsen et al. (1999a)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 0,5-0,8 D.R. = 2,2	0,1-1,46	A-X (0,0) $Q_2(27)$	A-X (0,1)
Thomsen (1999 b)	Flammes à contre-courants $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 0,6 – 1,4 D.R. = 3,76	0,1-0,5	A-X (0,0) $Q_2(27)$	A-X (0,1)
Schulz et al. (1999)	Flammes plates $CH_4/O_2/N_2$ Φ = 0,9-1,8	0,1-8	A-X (0,2) O_{12}	A-X (0,0) A-X (0,1) A-X (0,3)
Ravikrishna et Laurendeau (2000a)	Flammes à contre-courants de diffusion CH_4/air C_2H_6/air	0,1	A-X (0,0) $Q_2(27)$	A-X (0,1)
Ravikrishna et Laurendeau (2000b)	Flammes à contre-courants partiellement prémélangées	0,1	A-X (0,0) $Q_2(27)$	A-X (0,1)

	CH_4/air Φ = 1,45 à 2,0			
Thomsen et Laurendeau (2001)	Flammes à contre-courants prémélangées CH_4/air Φ = 0,65 à 1,5	0,1	A-X (0,0) Q_2(27)	A-X (0,1)
Bessler et al. (2002a)	Flammes plates prémélangées CH_4/air Φ = 0,83 à 1,14	0,1-6	A-X (0,0) Q_2(27) - P_1(23,5), Q_1+P_{21}(14,5), Q_2+R_{21}(20,5) - R_1+Q_{21}(21,5) - R_1+Q_{21}(26,5), Q_2+R_{12}(34,5), P_1(40,5) - P_2+Q_{12}(1,5-4,5)	A-X (0,1)
Bessler et al. (2002b)	Flammes plates prémélangées CH_4/air Φ = 0,93	0,1-6	A-X (0,0) P_1(23,5), Q_1+P_{21}(14,5), Q_2+R_{21}(20,5)	A-X (0,1)
Driscoll et al. (2002)	Flamme de diffusion à contre-courants CH_4/air	0,1	A-X (0,0) P_1(7,5-10,5), P_2(22,5)	A-X (0,1) A-X (0,2)
Bessler et al. (2003a)	Flammes plates CH_4/air dopées avec 300ppm NO Φ = 0,83 à 1,13	0,1-6	A-X(0,1) R_1+Q_{21}(16,5), P_2+Q_{12}(32,5), P_{21}(22,5), O_{12}(40,5) - P_1(25,5), R_1+Q_{21}(11,5), Q_1+P_{21}(17,5) - R_1+Q_{21}(21,5)	A-X (0,2) A-X (0,3) A-X (0,4)
Bessler et al. (2003b)	Flammes plates CH_4/air dopées avec 300ppm NO Φ = 0,83 à 1,13	0,1-6	A-X (0,0) P_1(23,5), Q_1+P_{21}(14,5), Q_2+R_{21}(20,5) - A-X(0,1) P_1(25,5), R_1+Q_{21}(11,5), Q_1+P_{21}(17,5) - A-X(0,2) O_{12}	A-X (0,0) - A-X (0,1) A-X (0,2) - A-X (0,2) A-X (0,3) - A-X (0,3) A-X (0,4)
Naïk et Laurendeau (2004a)	Flammes à contre-courants partiellement prémélangées et de diffusion CH_4/O_2/N_2	0,1-1,5	A-X (0,0) P_1(23.5), Q_1+P_{21}(14.5), Q_2+R_{21}(20.5)	A-X (0,1)

	Φ = 1,45-2,0			
Naïk et Laurendeau (2004b)	Flammes à contre-courants de diffusion $CH_4/O_2/N_2$	0,1-1,5	A-X (0,0) $Q_2(27)$	A-X (0,1)
Ravikrishna et al. (2004)	Flammes à contre-courants de diffusion CH_4/air	0,6-1,5	A-X (0,0) $Q_2(27)$	A-X (0,1)
Lee et al. (2007)	Flammes plates CH_4/air Φ = 0,9 et 1,1	0,1-6	A-X (0,0) $P_1(23.5)$, $Q_1+P_{21}(14.5)$, $Q_2+R_{21}(20.5)$	3 fenêtres spectrales (nm) 254 - 280 - 340
Naïk et Laurendeau (2008)	Flammes à contre-courants de diffusion CH_4/air	0,1-6	A-X (0,0) $Q_2(27)$ - $P_1(23.5)$, $Q_1+P_{21}(14.5)$, $Q_2+R_{21}(20.5)$	A-X (0,1)

Tableau A-2 : tableau récapitulatif des études sur les mesures de NO par Fluorescence Induite par Laser réalisées dans des flammes stabilisées à haute pression.

Annexe III

Compositions initiales des flammes $CH_4/O_2/N_2$ et $CH_4/H_2/O_2/N_2$

	Φ_C	Φ_{CH}	Pression (MPa)	Dilution	XCH_4	XO_2	XN_2	XH_2	Débit total (NL/min) (1)
$CH_4/O_2/N_2$	0,70	x	0,1	3,77	0,0685	0,1952	0,7363	x	1,57
	0,70	x	0,3	3,77	0,0685	0,1952	0,7363	x	2,51
	0,70	x	0,5	3,77	0,0685	0,1952	0,7363	x	2,98
	0,70	x	0,7	3,77	0,0685	0,1952	0,7363	x	4,01
	1,00	x	0,1	3,77	0,0947	0,1896	0,7157	x	2,75
	1,00	x	0,3	3,77	0,0947	0,1896	0,7157	x	7,56
	1,20	x	0,1	3,85	0,1100	0,1835	0,7065	x	2,21
	1,20	x	0,3	3,85	0,1100	0,1835	0,7065	x	6,07
	1,20	x	0,5	3,85	0,1100	0,1835	0,7065	x	7,36
$CH_4/H_2/O_2/N_2$	0,70	0,74	0,1	3,77	0,0672	0,1922	0,7235	0,0171	1,86
	0,70	0,74	0,3	3,77	0,0672	0,1922	0,7235	0,0171	3,71
	0,70	0,74	0,5	3,77	0,0672	0,1922	0,7235	0,0171	4,29
	0,70	0,74	0,7	3,77	0,0672	0,1922	0,7235	0,0171	4,96
	0,66	0,70	0,1	3,76	0,0638	0,1933	0,7270	0,0160	1,58
	0,66	0,70	0,3	3,76	0,0638	0,1933	0,7270	0,0160	2,79
	0,66	0,70	0,5	3,76	0,0638	0,1933	0,7270	0,0160	3,47
	0,66	0,70	0,7	3,76	0,0638	0,1933	0,7270	0,0160	3,99
	0,61	0,65	0,1	3,76	0,0592	0,1945	0,7315	0,0148	1,26
	0,61	0,65	0,3	3,76	0,0592	0,1945	0,7315	0,0148	2,02
	0,61	0,65	0,5	3,76	0,0592	0,1945	0,7315	0,0148	2,62
	0,57	0,6	0,3	3,77	0,0555	0,1952	0,7354	0,0139	1,51

(1) Données attribuées au brûleur du bas

Avec X : fraction molaire des réactifs

Annexe IV

Exemple de fichier input utilisé lors des simulations avec OPPDIF

```
/Flamme contre-courants thèse prémélangée CH4/O2/N2,
/                                Phi=0.8, P=1 bar, D=1cm, L=1cm
RSTR
/JJRG 41
/PCAD 0.0 ! 0.7
/RGTC 1.0
/MIX
ENRG
MULT
TDIF
/PLAT
/-----------------------------------Pression-------------------------
PRES  1.00
/---------Température de sortie/Coef de pente/Vitesse de sortie Fuel--
TFUE  300.000
AFUE    0.000
VFUE  65.00
/---------Température de sortie/Coef de pente/Vitesse de sortie Oxi---
TOXI  300.000
AOXI    0.000
VOXI  65.00
/-------------------------Température Max pour convergence-----------
TMAX  2400.00
/--------------------Distance brûleur/Centre/Largeur de réaction-----
XEND  1.0
XCEN  0.500
WMIX  0.500
/--------------------------------Mech points--------------------
GRID  0.000000
GRID  0.100000
GRID  0.150000
GRID  0.200000
GRID  0.250000
GRID  0.300000
GRID  0.350000
GRID  0.400000
GRID  0.450000
GRID  0.500000
GRID  0.525000
GRID  0.550000
GRID  0.575000
GRID  0.600000
GRID  0.625000
GRID  0.650000
GRID  0.675000
GRID  0.700000
GRID  0.725000
GRID  0.750000
GRID  0.775000
GRID  0.800000
GRID  0.825000
GRID  0.850000
GRID  0.875000
```

```
GRID  0.900000
GRID  0.925000
GRID  0.950000
GRID  0.975000
GRID  1.000000
/-----------------------------Composition FUEL--------------------
FUEL  CH4  0.07743
FUEL  O2   0.19405
FUEL  N2   0.72852
/------------------------ ----Composition Oxidant------------------
OXID  CH4  0.07743
OXID  O2   0.19405
OXID  N2   0.72852
/----------------------------------Produits------------------------
PROD  O2    1.00E-05
PROD  CH4   1.00E-01
PROD  H2O   8.00E-02
PROD  CO    4.00E-02
PROD  CO2   9.00E-02
PROD  H2    2.00E-02
PROD  N2    6.60E-01
PROD  OH    5.20E-03
PROD  O     2.00E-03
PROD  H     8.00E-03
/
IRET  50
UFAC  2.
SFLR  -1.E-6
PRNT   11
TIME 50 1.E-6
TIM2 50 1.E-6
/--------------------------------GRAD & CURV----------------------
GRAD 0.2
CURV 0.2
/
/
RTOL  1.E-4
ATOL  1.E-9
ATIM  1.E-9
RTIM  1.E-4
/Skip fixed temperature
NOFT
END
```

Annexe V

Courbes de calibrage

Cette annexe présente l'ensemble des courbes de calibrage issues de la méthode par dopage en NO pour l'ensemble des flammes de cette étude. Les figures A-1 à A-3 représentent les calibrages pour les mélanges de CH_4/air où le NO a été excité selon les raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{21}(21)$.

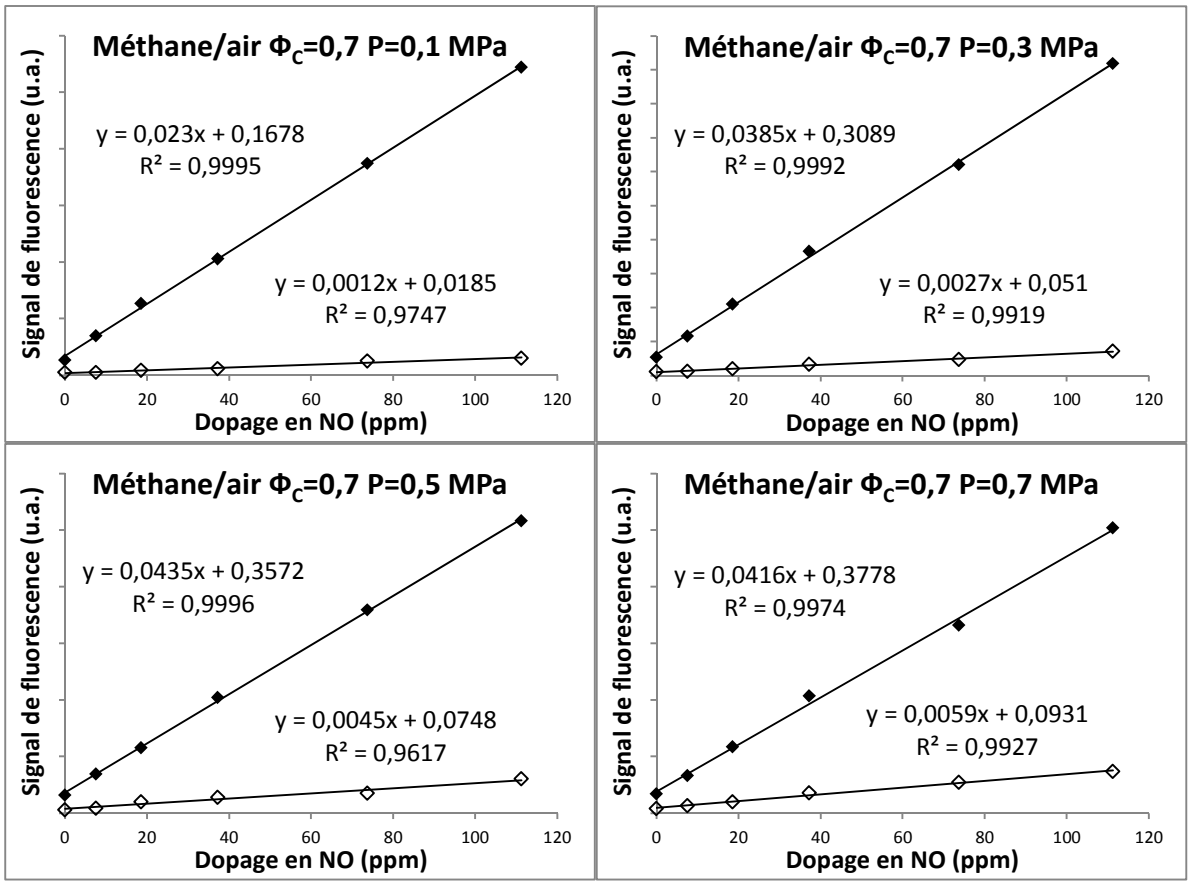


Figure A-1 : Courbe de calibrage pour les mélanges de CH_4/air à Φ_C=0,7 de 0,1 à 0,7 MPa

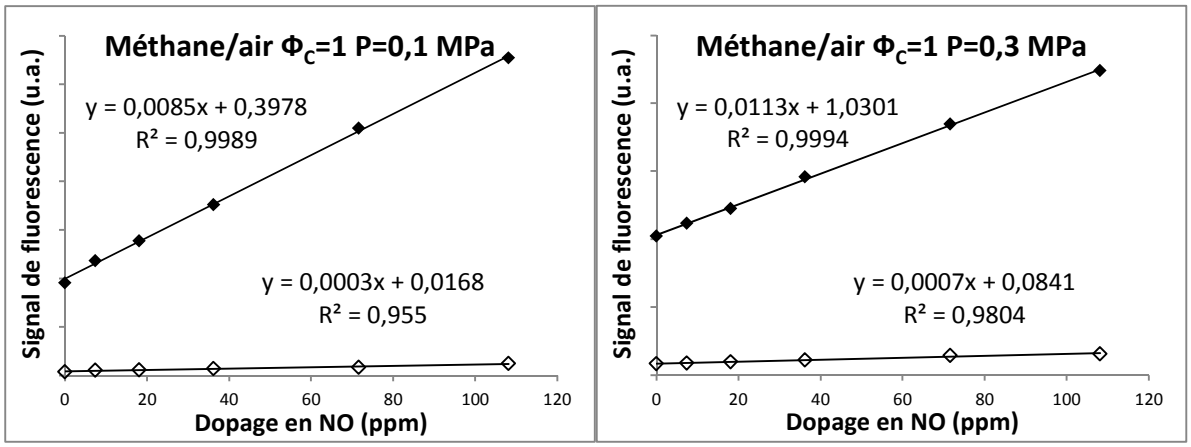


Figure A-2 : Courbe de calibrage pour les mélanges de CH_4/air à Φ_C=1 de 0,1 et 0,3 MPa

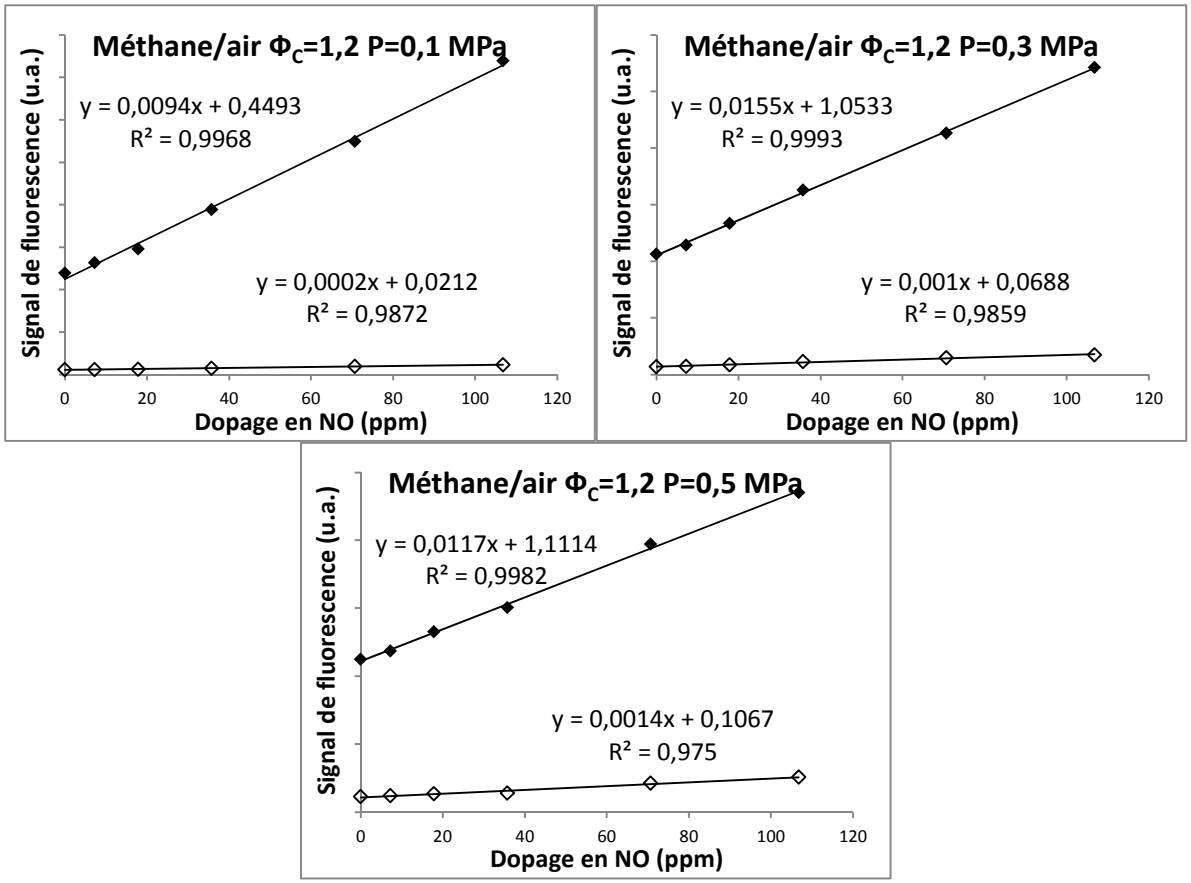


Figure A-3 : Courbe de calibrage pour les mélanges de CH_4/air à Φ_C=1,2 de 0,1 à 0,5 MPa

Les figures A-4 à A-7 représentent les calibrages pour les mélanges de CH_4/H_2/air où le NO a été excité selon les raies $P_1(23)/Q_1+P_{21}(14)/Q_2+R_{21}(21)$.

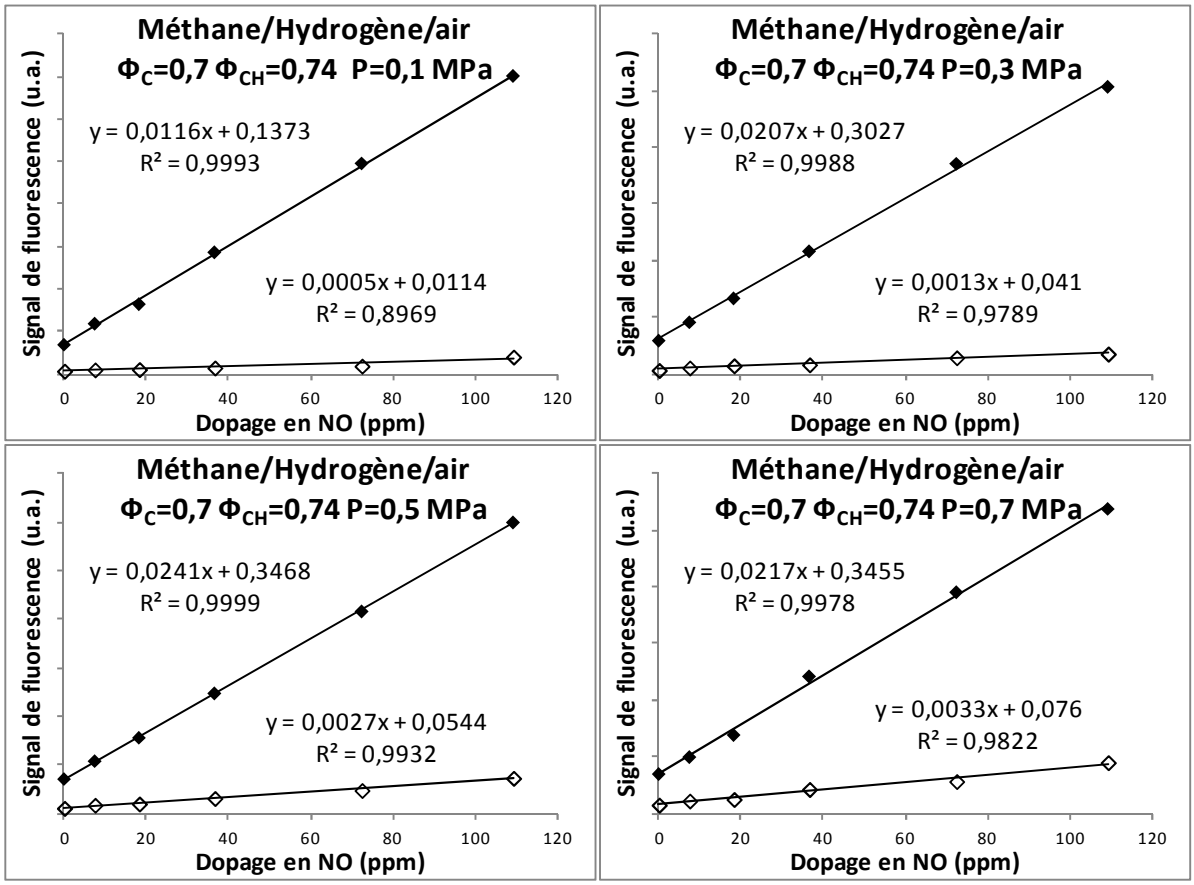


Figure A-4 : Courbe de calibrage pour les mélanges de CH_4/H_2/air à Φ_C=0,7 / Φ_{CH}=0,74 de 0,1 à 0,7 MPa

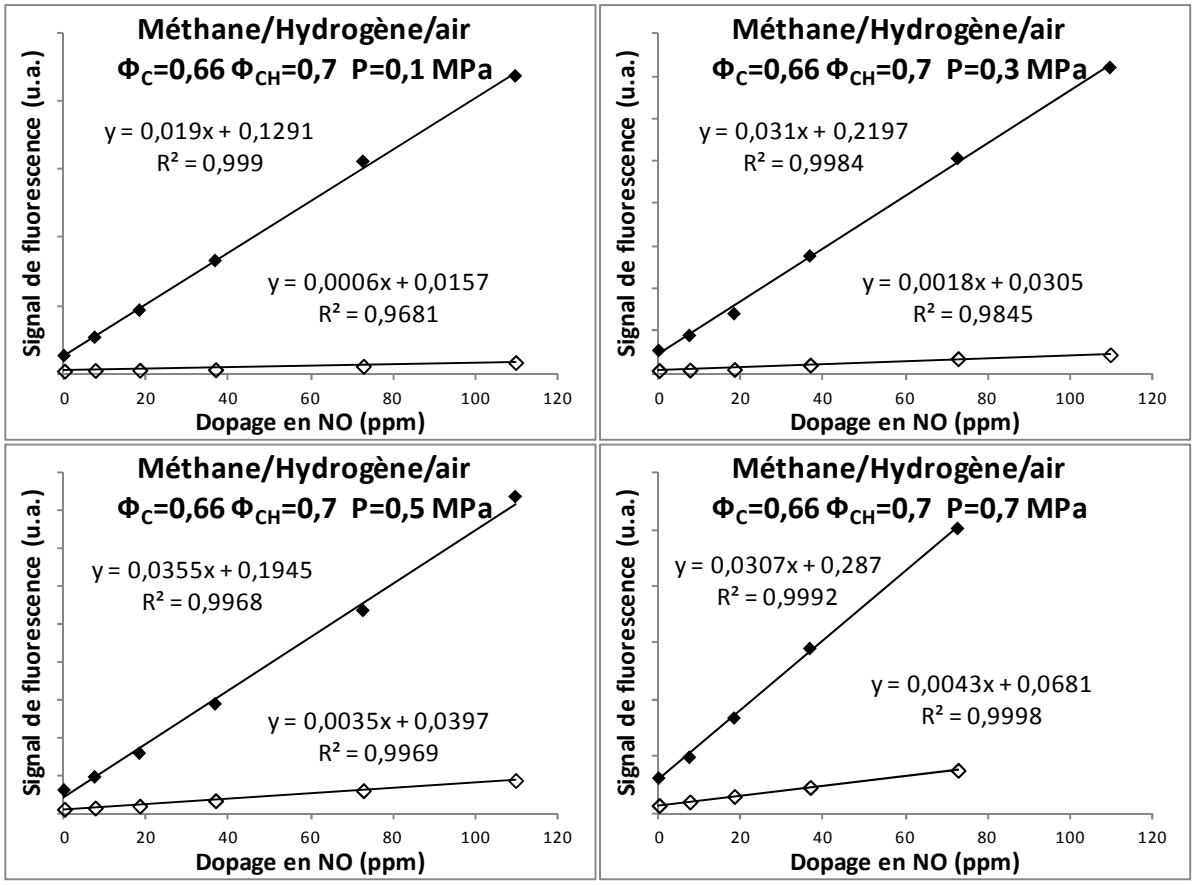


Figure A-5 : Courbe de calibrage pour les mélanges de CH_4/H_2/air à Φ_C=0,66 / Φ_{CH}=0,7 de 0,1 à 0,7 MPa

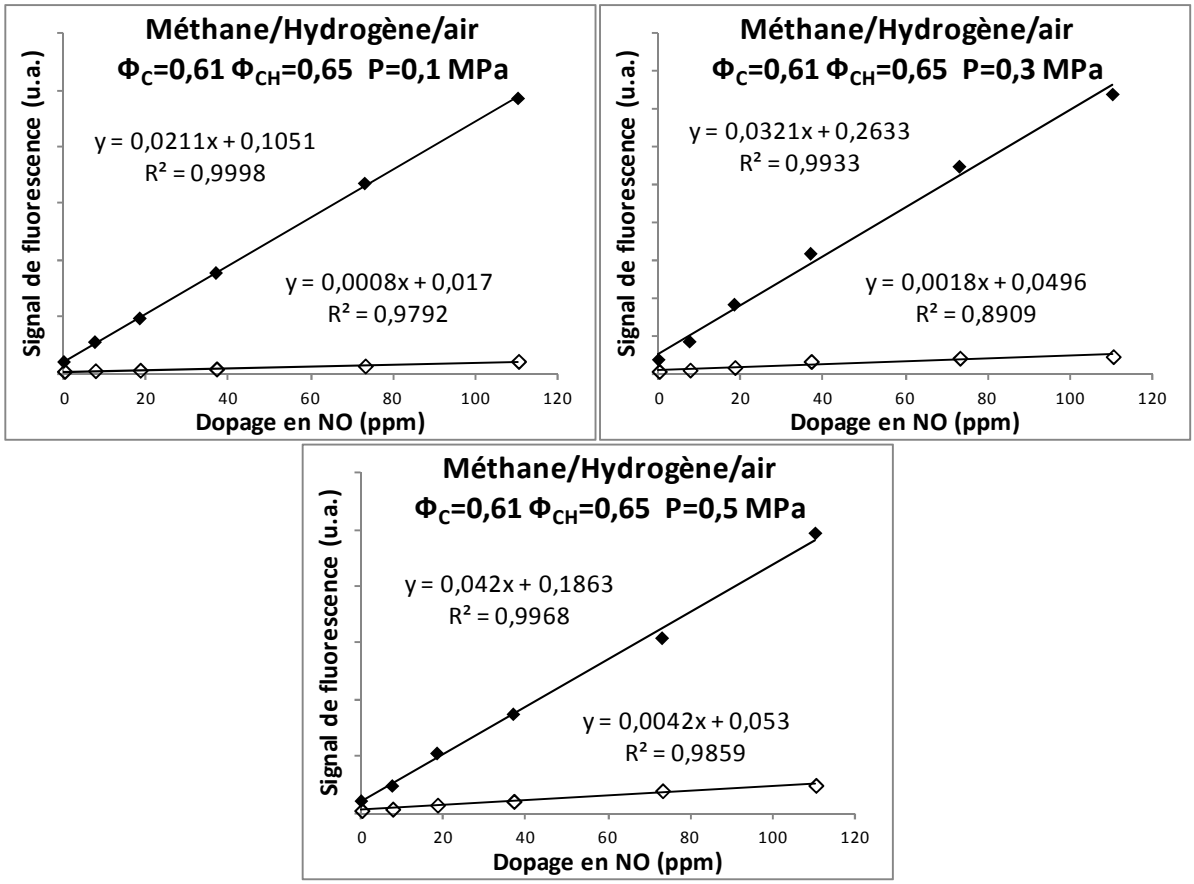


Figure A-6 : Courbe de calibrage pour les mélanges de CH_4/H_2/air à Φ_C=0,61 / Φ_{CH}=0,65 de 0,1 à 0,5 MPa

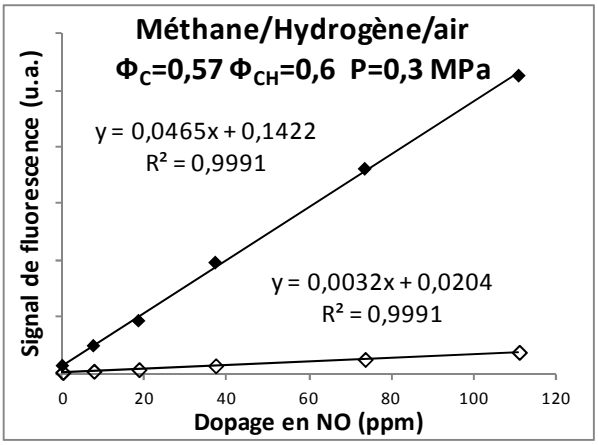


Figure A-7 : Courbe de calibrage pour les mélanges de CH_4/H_2/air à Φ_C=0,57 / Φ_{CH}=0,6 à 0,3 MPa

Annexe VI

Table de Student

α *(bilatéral)*	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	95 %	98 %	99 %	99,5 %	99,8 %	99,9 %
$1-\gamma$ *(unilatéral)*	75 %	80 %	85 %	90 %	95 %	97,5 %	99 %	99,5 %	99,75 %	99,9 %	99,95 %
k											
1	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	127,3	318,3	636,6
2	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,09	22,33	31,60
3	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,21	12,92
4	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869
6	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,767
24	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,690
28	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,659
30	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
40	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
50	0,679	0,849	1,047	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	2,937	3,261	3,496
60	0,679	0,848	1,045	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,232	3,460
80	0,678	0,846	1,043	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	2,887	3,195	3,416
100	0,677	0,845	1,042	1,290	1,660	1,984	2,364	2,626	2,871	3,174	3,390
120	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,160	3,373
∞	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

Julien MOLET

Formation des oxydes d'azote dans les flammes haute pression : étude expérimentale par Fluorescence Induite par Laser Application aux flammes méthane/air et méthane/hydrogène/air

Le monoxyde d'azote (NO) est un polluant atmosphérique responsable d'effets nuisibles sur l'environnement et la santé. Afin de mieux contrôler ces émissions, il est indispensable de comprendre et de maîtriser leur formation, en particulier lors de la combustion à haute pression, domaine d'application industrielle (cas des turbines à gaz, des moteurs…).

On distingue quatre voies principales de formation de NO : la voie thermique, la voie du NO précoce, la voie NNH et la voie N_2O. L'objectif de cette thèse à caractère expérimentale est de compléter la base de données expérimentale déjà existante nécessaire à la compréhension et à l'identification de la contribution de chaque voie à la formation du NO à haute pression.

Dans cette thèse, un dispositif de brûleurs à contre-courants a été utilisé pour étudier la structure de flammes laminaires, prémélangées à haute pression. Les profils de concentration de NO dans les flammes $CH_4/O_2/N_2$ à différentes richesses (Φ_C =0,7-1,2) et différentes pressions (P=0,1-0,7 MPa) ont été mesurés par Fluorescence Induite par Laser. L'effet de l'ajout d'hydrogène (80%CH_4/20%H_2 : Application Hythane®) sur la formation de NO a également été étudié dans les flammes pauvres $CH_4/O_2/N_2$. Le mécanisme cinétique GDF-Kin®3.0_NCN a été comparé aux mesures de NO disponibles dans la littérature ainsi qu'aux simulations des mécanismes cinétiques du Gaz Research Institute (version 2.11 et 3.0). Ces trois mécanismes ont été ensuite comparés aux mesures expérimentales réalisées dans ces travaux de thèse.

Mots clés : Combustion, Haute pression, Structure de Flammes, Flamme laminaire de prémélange, diagnostics laser, NO.

Nitric oxide formation in high pressure flames: experimental study by Laser Induced Fluorescence Application to methane/air and methane/hydrogen/air flames

The nitric oxide (NO) is a pollutant responsible of detrimental effects on the environment and health. To better control these emissions, it's crucial to understand and to control their formation, in particular during the combustion process at high pressure, area of industrial applications (gas turbines, engines…).

There are four major routes of the NO formation: the thermal route, the prompt-NO route, the NNH route and the N_2O route. The aim of this experimental thesis is to complete the existing experimental database which is necessary to the understanding and the identification of the contribution from each route to the NO formation at high pressure.

In this thesis, a facility of two twin counter-flow burners was used to study the structure of the laminar, premixed flames at high pressure. Experimental NO concentration profiles have been measured in $CH_4/O_2/N_2$ flames for a range of equivalence ratio (from 0.7 to 1.2) and pressures (from 0.1 to 0.7 MPa) by Laser Induced Fluorescence. The effect of adding hydrogen (80%CH_4/20%H_2: Hythane® application) on the NO formation has been also studied in lean $CH_4/O_2/N_2$ flames. The GDF-Kin®3.0_NCN kinetic mechanism has been compared to experimental data from the literature and also compared to the simulations from the Gas Research Institute mechanisms (version 2.11 and 3.0). These three mechanisms have been finally compared to the experimental data from this thesis.

Keywords: Combustion, High pressure, Flame structure, Laminar premixed flame, Laser diagnostics, NO.

ICARE-CNRS-UPR 3021
1c Avenue de la Recherche Scientifique
45071 ORLEANS CEDEX 2