
Analyse des espèces aromatiques et des suies mesurées dans les flammes de méthane

Ce chapitre a pour objectif de présenter les principaux résultats obtenus dans ce travail pour la mesure d'espèces aromatiques et des particules de suie formées dans les flammes de méthane à basse pression. A partir de l'analyse qualitative des profils d'espèces mesurées, l'influence de la pression et de la richesse sur la formation des HAP et des particules de suie a pu être extraite.

I Synthèse des résultats expérimentaux

Dans le cadre de cette étude, nous avons mesuré les profils de fraction molaire de benzène, de naphthalène et de pyrène pour quatre conditions de pression ($P = 140, 160, 180$ et 200 Torr) à $\phi = 2,32$ et pour quatre richesses de mélange ($\phi = 1,82, 2,05, 2,15$ et $2,32$) à $P = 200$ Torr. Outre les profils mesurés par LIF en jet froid, nous avons également réalisé la mesure de profils de fraction volumique de suie par LII in situ pour ces mêmes conditions de flamme.

Les Figure VII.1 et Figure VII.2 présentent l'ensemble des profils pour l'analyse en pression et en richesse obtenus au cours de ce travail. Nous y avons également incorporé les profils de température obtenus grâce à la technique de fluorescence à deux couleurs (Two Line Absorption Fluorescence (TLAF)) dans le cadre d'une collaboration avec Ian Burns [Burns2011] dont le principe repose sur l'excitation laser de deux transitions de l'atome d'indium injecté sous forme de chlorure d'indium dans la flamme.

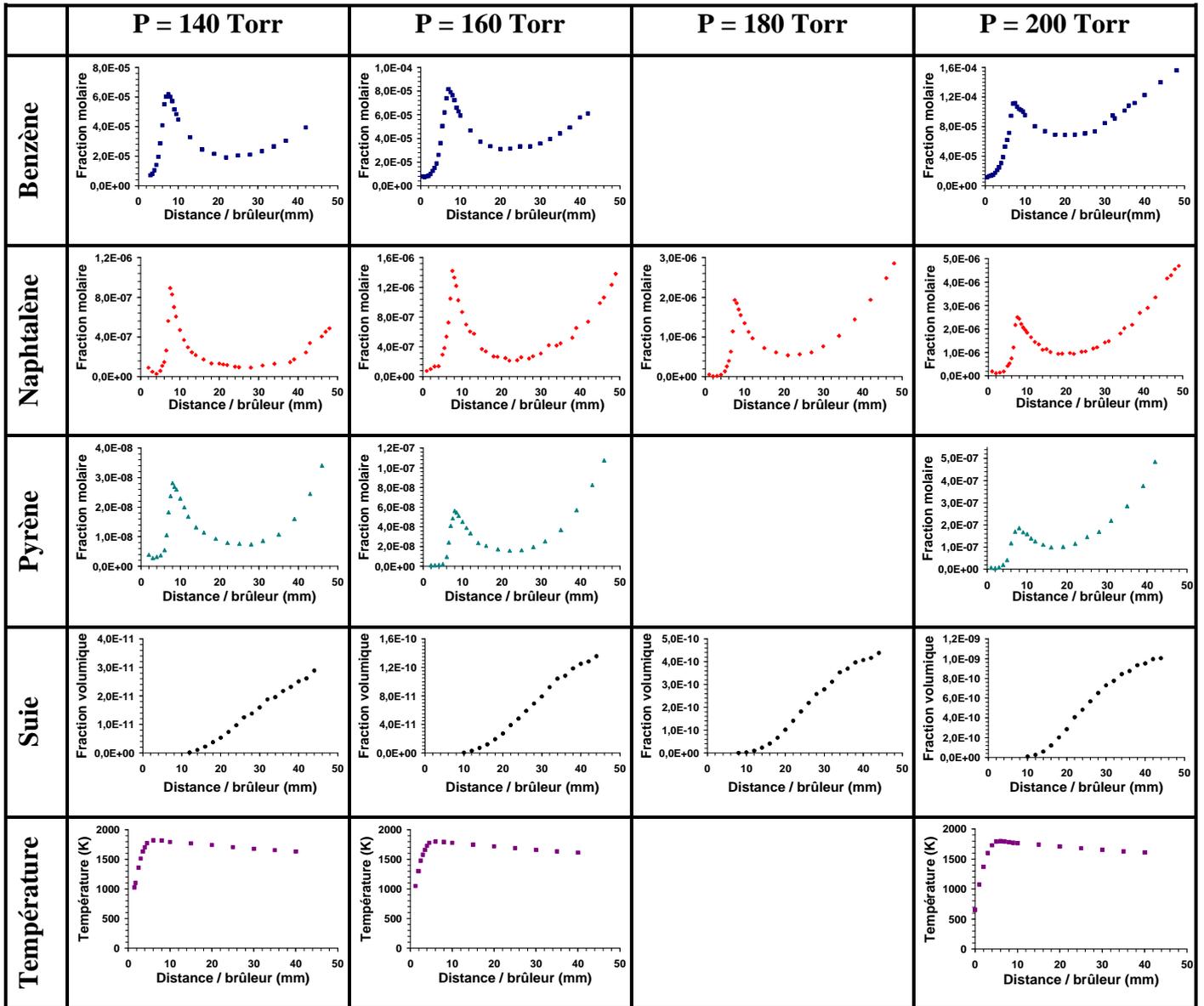


Figure VII.1 : Profils de fraction molaire des espèces aromatiques, profils de fraction volumique de suie et profils de température mesurés pour différentes pressions à $\phi = 2,32$.

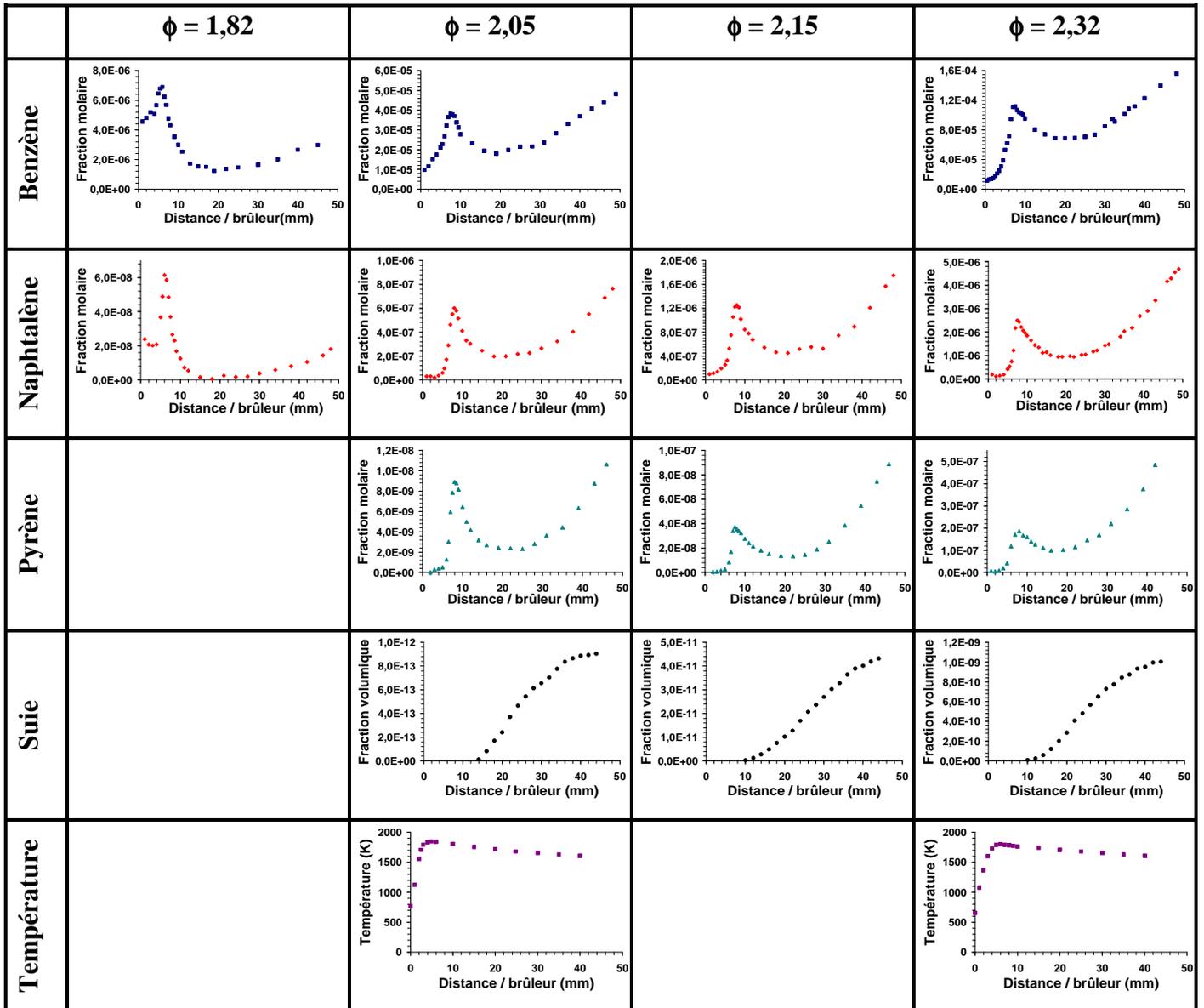


Figure VII.2 : Profils de fraction molaire des espèces aromatiques, profils de fraction volumique de suie et profils de température mesurés pour différentes richesses de mélange à $P = 200$ Torr.

Les profils de fraction molaire des trois espèces aromatiques sondées, quelles que soient les conditions de pression et de richesse, ont une forme globale complexe comportant deux zones de formation et une zone de consommation. La forme complexe de ces profils a déjà été observée (mais de manière moins prononcée au niveau du pic dans la zone réactionnelle) dans d'autres travaux de la littérature notamment [Bockhorn1983], [Homann1985], [Harris1988], [Ciajolo1994], [Ciajolo1996], [Melton2000] ou [Wu2006b] (cf. chapitre II). Globalement, les profils obtenus se divisent en trois régions principales, présentées sur la Figure VII.3 :

- Une première zone (région I) de formation rapide dans laquelle la concentration augmente très rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale formant un pic de concentration. Nous pouvons noter que la position du maximum a tendance à se déplacer vers les gaz brûlés lorsque la taille de l'espèce aromatique augmente, conformément au mécanisme HACA évoqué dans le premier chapitre régissant la formation des HAP dans la flamme.
- Une deuxième zone (région II) correspondant à la consommation de ces espèces jusqu'à un seuil minimum formant un équilibre en fin de zone réactive. Les deux premières zones évoquent donc plutôt un profil d'espèce intermédiaire où le benzène, le naphthalène et le pyrène semblent consommés au profit d'autres espèces. Notons que cette zone de consommation d'espèces aromatiques coïncide avec la zone de formation des premières particules de suie (cf. Figure VII.3).
- Une troisième zone (région III) caractérisée par une réaugmentation de la concentration de ces trois espèces dans la zone des gaz brûlés. Cette troisième région caractérise bien un profil de formation de produit de réaction. Étant données les très faibles concentrations en espèces oxydantes telles que O_2 et OH (cf. Figure VII.10) dans cette zone, celle-ci peut être considérée comme une zone de pyrolyse des hydrocarbures imbrûlés dont l'acétylène, supposé présent en grande quantité dans cette région de la flamme.

Notons également que l'ordre de grandeur de la fraction molaire mesurée varie sensiblement selon l'espèce étudiée. En effet, l'observation de l'évolution de la fraction molaire de ces espèces au niveau du pic dans la première zone met en évidence que la fraction molaire du pyrène est trois ordres de grandeur plus faible que celle du benzène et un ordre de grandeur plus faible que celle du naphthalène.

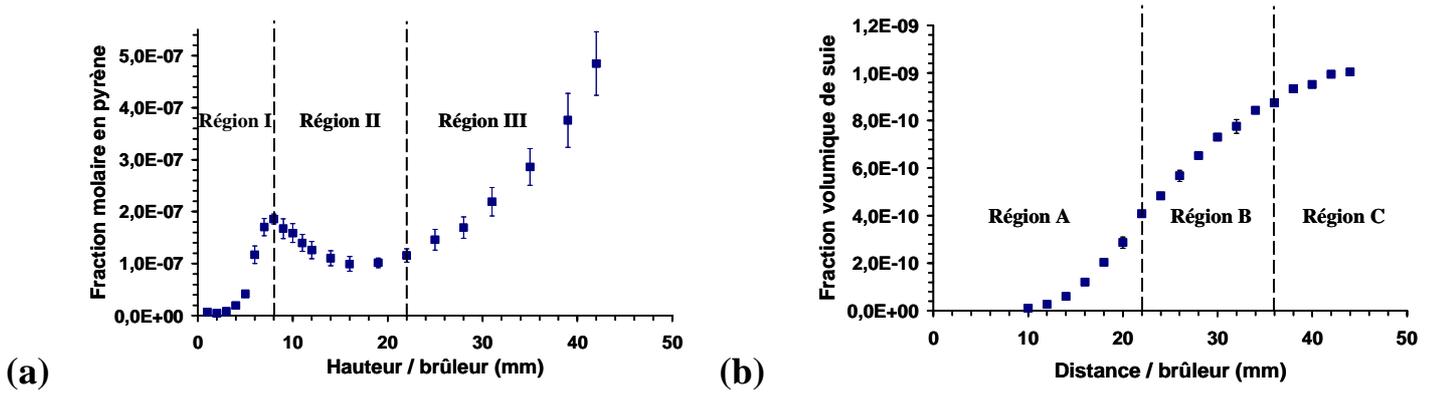
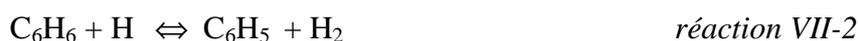


Figure VII.3 : Profil de fraction molaire en pyrène (a) et de fraction volumique de suie (b) de la flamme de référence ($\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr)

Concernant les particules de suie, le profil de fraction volumique a une forme globale également constituée de trois zones principales (cf. Figure VII.3), décrite plus précisément dans le paragraphe III. Une première zone (région A) d'apparition des particules de suie autour de 10-12 mm avec une augmentation très intense correspondant à la phase de nucléation évoquée dans le premier chapitre. Cette zone de nucléation des suies est décrite avec une très bonne résolution spatiale dans nos flammes à basse pression contrairement aux études en flammes atmosphériques caractérisées par une zone réactionnelle plus fine. Notons que l'optimisation de la collecte de l'émission d'incandescence a également contribué à décrire finement les premiers instants de nucléation ($h \cong 10$ mm). Les deux autres zones du profil de fraction volumique de suie ont une forme analogue à celles observées dans d'autres études de flamme à basse pression [Bockhorn1984], [Appel1996], et à pression atmosphérique [Ciajolo1996], [Xu1997], [Melton2000], [Hadeef2010]. La deuxième zone (région B) se caractérise par une augmentation quasi-linéaire de f_v avec la hauteur que nous attribuons à la phase de croissance des particules de suie. Aux alentours de 36 mm (dans la flamme de référence), l'augmentation de f_v devient de plus en plus faible jusqu'à tendre vers une valeur seuil. Cette zone (région C) caractérise la dernière étape de formation des suies qui est une phase de coagulation/agrégation des particules de suie dans laquelle les particules primaires ayant atteint une certaine taille vont s'agglomérer entre-elles pour former des agrégats de suie.

La réaugmentation de la fraction molaire d'espèces aromatiques dans la zone de postcombustion a été analysée d'un point de vue cinétique et il apparaît que la remontée en

concentration des espèces aromatiques est très liée aux conditions de température. Ainsi, Harris et al. [Harris1988] ont montré que le profil de fraction molaire du benzène est très sensible à la température de flamme, particulièrement au niveau de la troisième zone dans laquelle la concentration réaugmente dans les gaz brûlés. Il attribue l'évolution des quantités de benzène dans la zone des gaz brûlés à un équilibre entre deux réactions :



Ces auteurs mettent en évidence que la réaction VII-2 s'inverse pour des températures inférieures à 1700 K favorisant la formation de benzène et provoquant une accumulation progressive de celui-ci dans la zone des gaz brûlés. Plus récemment, Ciajolo et al. [Ciajolo1996] corroborent cette conclusion en étudiant trois flammes d'éthylène caractérisées par trois profils de température différents mais avec un ratio C/O identique. Ils ont ainsi pu observer que le benzène et les HAP sont totalement consommés dans la zone des gaz brûlés de la flamme la plus chaude alors que pour les deux autres une réaugmentation des HAP apparaît. Ils expliquent cet effet par une oxydation des espèces aromatiques plus efficace dans la flamme la plus chaude consommant celles-ci et empêchant leur augmentation dans la zone des gaz brûlés.

Comme il a été observé précédemment, les profils de fraction molaire du benzène, du naphthalène, du pyrène et de fraction volumique de suie présentent une certaine corrélation. En effet, nous pouvons observer que les suies apparaissent dans une région où les concentrations en espèces aromatiques diminuent jusqu'à un certain équilibre. Cela suggère donc que la formation des particules de suie dans la zone de nucléation passe par une consommation des espèces aromatiques type HAP, cohérent avec le mécanisme de formation des suies par le biais de formation de clusters de HAP évoqué dans le premier chapitre. Notons également que la réaugmentation des fractions molaires en benzène, naphthalène et pyrène débute dans une gamme de hauteurs au dessus du brûleur correspondant à la zone de croissance des particules de suie. Cela suggère donc que le mécanisme de formation des HAP se poursuit en parallèle à celui de la croissance des suies. Ces observations peuvent être complétées avec les travaux de Faccinnetto et al. [Faccinnetto2009] réalisés dans ces mêmes conditions de flamme. Par utilisation de la technique de désorption laser, d'ionisation laser et de spectrométrie de masse à temps de vol (Laser Desorption / Laser Ionization / Time of Flight Mass Spectrometer

(LD/LI/TOFMS)), il compare les spectres de masse d'échantillons prélevés par microsonde avec un filtre en borosilicate et avec un filtre de borosilicate recouvert de charbon actif à différentes hauteurs dans la flamme de référence (cf. Figure VII.4). Le filtre en borosilicate permet de collecter les particules de suie et les HAP adsorbés à leur surface alors que le filtre recouvert de charbon actif permet une collection simultanée des suies, des HAP adsorbés et des HAP en phase gaz.

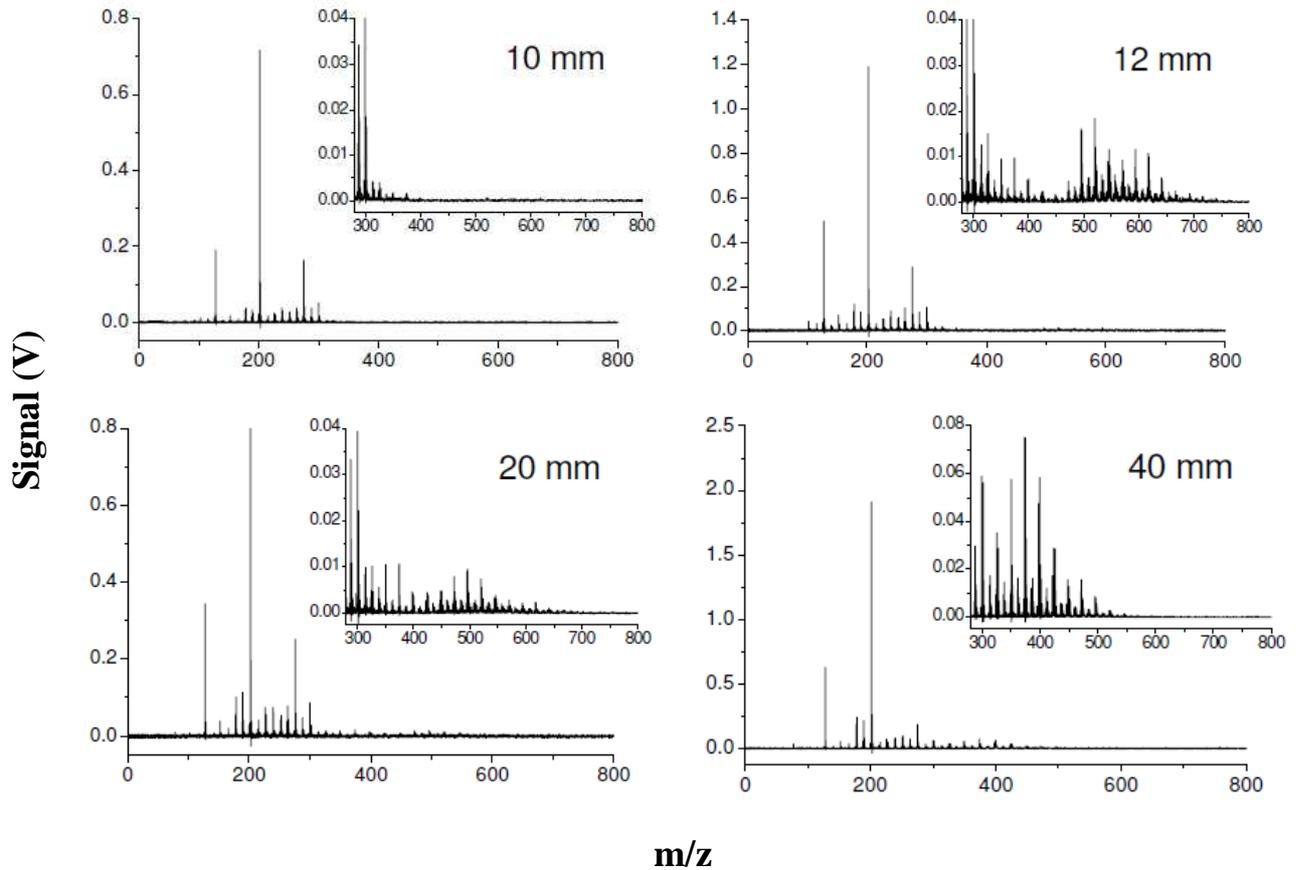


Figure VII.4 : Spectres de masse mesurés à différentes hauteurs dans la flamme de référence ($\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr) à partir de prélèvement déposé sur une filtre borosilicate recouvert de charbon [Faccinnetto2009]

Les spectres de masse issus de prélèvements collectés sur charbon actif avant la zone de formation des suies ($h \leq 10$ mm) ne montrent que la présence de HAP de faibles masses n'excédant pas 350 u.m.a (composés de 7 à 8 cycles). L'auteur met en évidence une différence notable de ces spectres en 12 et 20 mm (cf. Figure VII.4). En effet, celui-ci observe l'apparition soudaine de HAP lourds entre 450 et 792 u.m.a à partir de 12 mm et ce jusqu'à 20

mm. À partir de la comparaison avec des spectres obtenus sur les deux types de filtre, les HAP lourds sont attribués à des HAP présents dans la phase gaz [Faccineto2011]. Il met ainsi en évidence que les HAP lourds se forment dans la zone de nucléation des particules de suie (région A visualisée sur Figure VII.3) et en conclut une corrélation entre le processus de formation des HAP lourds et la formation des premiers nucléis de suie. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer l'origine de la séquence de grandes masses observée entre 12 et 20 mm. La première suppose que les HAP lourds sont formés par des réactions de surface analogues au mécanisme HACA de petites molécules et de radicaux en présence de particules de suie jeunes. La seconde suggère une réaction entre HAP de faibles masses dans laquelle les suies naissantes jouent le rôle d'intermédiaires (catalyseurs). Ces deux hypothèses mettent donc en avant le rôle des particules de suie naissantes dans le processus de croissance des HAP lourds.

Nos résultats obtenus par LIF en jet froid et LII in situ couplés aux résultats de A. Faccineto [Faccineto2011] par LD/LI/TOFMS permettent en définitif d'affiner la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la formation des particules de suie. Ces résultats semblent conforter l'hypothèse que les HAP de faibles masses (< 350 u.m.a) sont à l'origine de la formation des premiers nucléis de suie, selon probablement un processus de dimérisation des HAP évoqué dans le chapitre I et corrélé par nos profils de fraction molaire d'espèce et de fraction volumique de suie. En parallèle, les mesures par LD/LI/TOFMS mettent en évidence que la formation des premiers nucléis de suie semble être liée à celle des HAP lourds, absents avant l'apparition des premières suies. Ensuite, ces HAP lourds sont consommées lors de la phase de croissance en taille des particules de suie (région B visualisée sur Figure VII.3) et participent donc à ce mécanisme de maturation des particules de suie. En parallèle, nous observons une augmentation des concentrations en benzène, naphtalène et pyrène (région C visualisée sur la Figure VII.3) dans la zone de croissance en taille des particules de suie suggérant que ces espèces, n'étant plus oxydées et ne participant pas à la croissance en taille des suies, continuent de se former par le biais du mécanisme HACA et s'accumulent progressivement dans les gaz brûlés.

Pour conclure, notons que nous pouvons également, outre l'analyse des résultats, apprécier la qualité des profils obtenus ne montrant qu'une très faible dispersion des points expérimentaux et noter également l'excellente sensibilité des techniques mises en œuvre

capables de mesurer sélectivement des espèces aromatiques de fraction molaire inférieure au ppb et des fractions volumiques de suie inférieures au ppt.

II Influence de la pression et de la richesse sur la formation des espèces aromatiques et des particules de suie

II.1 Etudes sur l'effet de la pression

La formation des espèces aromatiques et des particules de suie est très dépendante des conditions de flamme à savoir, la nature du combustible, la richesse du mélange, et la pression. A notre connaissance, aucune étude sur les espèces aromatiques ne traite de l'influence de la pression. Cependant, l'influence de ce paramètre sur la formation des particules de suie a déjà été considérée dans d'autres travaux de la littérature. Ainsi, [Bockhorn1984] dans une étude de flammes de prémélange de propane et d'acétylène stabilisée à basse pression a mis en évidence que la fraction volumique de suie augmente avec la pression selon une loi empirique de type puissance de la forme :

$$f_v^\infty = K_i P^{m_i} \quad \text{équation VII-3}$$

avec f_v^∞ : la fraction volumique de suie maximale

K_i : un facteur de corrélation

m_i : le facteur de sensibilité des suies à la pression

A partir de ses résultats, il indique, que pour une gamme de pression comprise entre 112,5 et 400 Torr (150 à 400 mbar), la fraction volumique de suie augmente avec un facteur de sensibilité $m_i = 2$. Böhm et al. [Bohm1988] ont étudié la formation des suies à haute pression (1 à 5 bar) dans des flammes de prémélange d'éthylène et de benzène. Les auteurs ont montré que dans cette gamme de pression l'augmentation de fraction volumique de suie augmente selon cette loi de puissance avec $m_i = 2$ pour ces deux types de flamme. La même dépendance en pression de f_v^∞ est également observée dans les travaux de [Bonig1990] sur une flamme plate de prémélange d'éthylène pour des pression inférieures à 10 bars ainsi que dans les travaux de [Liu2006] dans une flamme de diffusion méthane/air entre 5 et 40 atm.

Notons enfin que [McCrain2005], étudiant la formation des suies dans les flammes de méthane et d'éthylène entre 1 et 25 bar, montre une dépendance en $m_i = 1,2$ pour la flamme de méthane entre 1 et 25 bars contre $m_i = 1,7$ dans un flamme d'éthylène entre 1 et 16 bars mettant ainsi en évidence l'effet de la structure du combustible sur cette loi de puissance.

II.2 Etudes sur l'effet de la richesse

Outre l'effet de pression, l'influence de la richesse a également fait l'objet de recherches afin de mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur la formation des suies. Ainsi, [Haynes1982], [Bockhorn1984], [Bohm1988] et [Bonig1990] montrent que la dépendance en richesse à pression constante suit également une loi empirique de type puissance de la forme :

$$f_v^\infty = [C/O - C/O_{crit}]^{n_i} \quad \text{équation VII-4}$$

avec C/O_{crit} : le ratio carbone/oxygène minimal d'apparition des particules de suie

n_i : le facteur de sensibilité à la richesse

Plus récemment, une étude de [Hade2010] sur une flamme d'éthylène à pression atmosphérique introduit une loi de puissance faisant intervenir le rapport d'équivalence :

$$f_v^\infty = [\phi - \phi_{crit}]^{n_i} \quad \text{équation VII-5}$$

Le Tableau VII.1 présente une synthèse des valeurs des facteurs de sensibilité de la fraction volumique de suie maximale en fonction des conditions de flamme issue de la littérature.

Références	flamme	Gamme de C/O	C/O _{crit}	Gamme de pression	n_i
[Haynes1982]	Ethylène/air		0,6	P = 1 atm	3,6
[Bockhorn1984]	Propane/air	0,7 - 0,85		150 < P < 200 mbar	4
[Bohm1988]	Ethylène/air	0,55 - 0,85	0,55	P = 1 atm	3,5 - 4
[Bohm1988]	Benzène/air		0,52	P = 1 atm	3
[Bonig1990]	Ethylène/air	0,5 - 0,9	≅ 0,5	1 < P < 10 bars	≅ 2,5
[Hade2010]	Ethylène/air	0,5 - 0,63	0,45	P = 1 atm	2,39

Tableau VII.1 : Valeurs des facteurs de sensibilité de la fraction volumique maximale à la richesse provenant de la littérature

Étonnamment, l'effet de la richesse sur la formation des espèces aromatiques n'a fait l'objet que de peu d'études. A notre connaissance, seuls Melton et al. ont examiné l'influence de la richesse sur la formation des HAP et des suies dans des flammes plates laminaires de prémélange CH₄/O₂/Ar [Melton1998] et C₂H₆/O₂/Ar [Melton2000] à pression atmosphérique par couplage de la technique de GC/MS et des mesures de diffusion/extinction pour les suies. Ces auteurs ont déterminé une dépendance entre la richesse et la fraction molaire maximale des HAP de la forme :

$$X_i^{\max} = A_i \phi^{m_i} \quad \text{équation VII-6}$$

et une dépendance de la fraction volumique de suie maximale de la forme :

$$f_v^{\infty} = A_i \phi^{m_i} \quad \text{équation VII-7}$$

Le Tableau VII.2 présente une synthèse des facteurs de sensibilité obtenus par ces auteurs pour les espèces étudiées dans le cadre de cette étude.

Espèces	Flamme de méthane	Flamme d'éthane
acétylène	1,8	1,66
benzène	10,2	8,17
naphtalène	10,8	8,99
pyrène	13,2	12,73
fraction volumique de suie	13,0	8,79

Tableau VII.2 : Valeurs des facteurs de sensibilité des fractions molaires et de la fraction volumique maximale à la richesse provenant des travaux de [Melton1998] et [Melton2000]

II.3 Analyse des résultats en pression et en richesse

Comme nous avons pu l'observer sur les figures VII.1 et VII.2, la forme des profils et les quantités d'espèces formées sont très dépendantes des paramètres de pression et de richesse de mélange. Le Tableau VII.3 récapitule l'ensemble des valeurs obtenues au pic de chaque profil pour les espèces aromatiques et à la valeur maximale (autours de h = 44 mm) dans les gaz brûlés pour chaque condition de flamme.

Espèce	P (Torr)	ϕ	h (mm)	X_i	h (mm)	X_i
Benzène	140	2,32	7,5	$6,17 \cdot 10^{-5}$	42	$3,94 \cdot 10^{-5}$
	160	2,32	7,0	$8,16 \cdot 10^{-5}$	42	$6,11 \cdot 10^{-5}$
	200	2,32	7,5	$1,19 \cdot 10^{-4}$	44	$1,39 \cdot 10^{-4}$
	200	2,05	7,0	$3,81 \cdot 10^{-5}$	43	$4,07 \cdot 10^{-5}$
	200	1,82	6,0	$6,90 \cdot 10^{-6}$	44	$2,98 \cdot 10^{-6}$
Naphtalène	140	2,32	7,5	$8,92 \cdot 10^{-7}$	43	$3,39 \cdot 10^{-7}$
	160	2,32	7,5	$1,42 \cdot 10^{-6}$	42	$7,38 \cdot 10^{-7}$
	180	2,32	7,5	$1,93 \cdot 10^{-6}$	42	$1,94 \cdot 10^{-6}$
	200	2,32	7,5	$2,50 \cdot 10^{-6}$	43	$3,35 \cdot 10^{-6}$
	200	2,15	8,0	$1,25 \cdot 10^{-6}$	42	$1,21 \cdot 10^{-6}$
	200	2,05	8,0	$6,02 \cdot 10^{-7}$	42	$5,52 \cdot 10^{-7}$
	200	1,82	6,5	$5,86 \cdot 10^{-8}$	42	$6,18 \cdot 10^{-8}$
Pyrène	140	2,32	8	$2,81 \cdot 10^{-8}$	43	$2,45 \cdot 10^{-8}$
	160	2,32	8	$5,62 \cdot 10^{-8}$	43	$8,25 \cdot 10^{-8}$
	200	2,32	8	$1,86 \cdot 10^{-7}$	42	$4,85 \cdot 10^{-7}$
	200	2,15	8,5	$3,38 \cdot 10^{-8}$	43	$7,47 \cdot 10^{-8}$
	200	2,05	8,5	$8,79 \cdot 10^{-9}$	43	$8,76 \cdot 10^{-9}$
Suies	140	2,32			44	$2,89 \cdot 10^{-11}$
	160	2,32			44	$1,36 \cdot 10^{-10}$
	180	2,32			44	$4,38 \cdot 10^{-10}$
	200	2,32			44	$1,00 \cdot 10^{-9}$
	200	2,15			44	$4,32 \cdot 10^{-11}$
	200	2,05			44	$9,04 \cdot 10^{-13}$

Tableau VII.3 : Fractions molaires maximales atteintes au niveau du pic du benzène, du naphtalène et du pyrène ainsi que des fractions molaires et volumiques autour de $h = 44$ mm pour chaque condition de flamme étudiées

Concernant l'effet de la pression sur les profils d'espèces, les observations sont les suivantes :

- Les fractions molaires et volumiques mesurées sont sensibles à la variation de pression, des pressions plus grandes engendrant une forte hausse des concentrations en ces espèces. Ainsi, nous observons que la fraction molaire maximale au niveau du pic augmente d'un facteur 2 pour le benzène, d'un facteur 3 pour le naphtalène et d'un facteur 7 pour le pyrène dans la gamme de pression 140 - 200 Torr. La fraction volumique de suie augmente de deux ordres de grandeur dans cette même gamme de pression. L'effet de pression observé sur la formation des suies dans le cadre de nos mesures est en accord avec l'étude antérieure de [Desgroux2008] mettant en évidence que, pour une hauteur au dessus du brûleur de 30 mm, la fraction volumique de suie

augmente d'un facteur 12,2 entre 140 et 200 Torr contre 10,8 dans notre étude dans ces mêmes conditions.

- La position des pics de fraction molaire des trois espèces aromatiques étudiées ne varie pas avec l'augmentation de pression. De même, le seuil d'apparition des suies ne varie pas avec la pression, ni la position du maximum de température.
- L'augmentation de pression induit un élargissement des profils de fraction molaire des espèces aromatiques. Nous observons une consommation des espèces en aval de la zone réactive de plus en plus faible avec l'augmentation de pression. Ceci pourrait jouer un rôle dans la croissance de plus en plus importante des quantités de ces espèces formées dans la zone des gaz brûlés.

Outre l'effet de pression, ces espèces sont également extrêmement sensibles à la richesse du mélange. Le premier point important est que notre gamme de richesse sondée permet la génération de deux types de flamme distincts : les flammes non suitées et suitées. La limite entre ces deux types de flamme a été fixée à $\phi = 2,05$, condition de richesse limite pour laquelle nous n'observons pas de particules de suie, que ce soit visuellement (pas de couleur jaune caractéristique de l'émission naturelle d'incandescence des suies à haute température) ou expérimentalement (par l'absence de réponse LII). Notons que, compte tenu de la sensibilité de notre dispositif de mesure (limite de détection de l'ordre de la centaine de ppt), nous ne sommes pas parvenus à mettre en évidence la présence de pyrène pour des richesses inférieures à $\phi = 2,05$. La mise en évidence de la présence des suies est donc corrélée à celle de l'apparition du pyrène, sous réserve de la sensibilité respective des deux techniques de mesure.

Les quantités d'espèces aromatiques formées augmentent avec la richesse. Ainsi, nous observons une hausse de deux ordres de grandeur pour ces espèces lorsque la richesse passe de 1,82 à 2,32. Cette tendance est encore plus accentuée pour les particules de suie où la fraction volumique de suie augmente de quatre ordres de grandeur. Ceci peut être relié au fait que la richesse détermine la quantité de carbone disponible pour la formation de ces espèces. En effet, une augmentation de la richesse diminue l'apport en espèce oxydante limitant les réactions d'oxydation déplaçant l'équilibre en faveur de la formation de HAP et de suie. L'augmentation de richesse a également pour effet d'élargir le profil des espèces aromatiques

(au même titre que la pression). La diminution des quantités après le pic est plus faible et la réaugmentation dans les gaz brûlés plus intense quand la richesse augmente.

Contrairement à l'effet de la pression, la variation de richesse induit un décalage de la position du maximum de fraction molaire des espèces aromatiques et du seuil d'apparition des particules de suie. Ainsi, nous observons sur la gamme de richesse 2,05 - 2,32 que le pic apparaît plus tôt lorsque la richesse augmente, signe d'une réactivité plus importante. Ceci est d'ailleurs coïncidant avec le décalage du maximum de température et du seuil d'apparition des suies qui suivent dans ce sens. Cependant, pour le cas des flammes non suitées, la variation de position du pic varie dans le sens inverse, c'est-à-dire que la diminution de richesse induit une formation plus rapide de benzène et de naphthalène.

Sur la base des études en pression et en richesse présentées précédemment, nous avons cherché à établir dans nos conditions d'expériences une possible corrélation entre les fractions molaires de benzène, de naphthalène et de pyrène ainsi que la fraction volumique de suie avec la pression et la richesse. Pour cela, nous avons reporté sur la Figure VII.5 l'évolution de la fraction molaire maximale de ces trois espèces aromatiques et la fraction volumique de suie maximale aux alentours de $h = 44$ mm en fonction de la pression à richesse constante de 2,32 et en fonction de la richesse à une pression constante de 200 Torr.

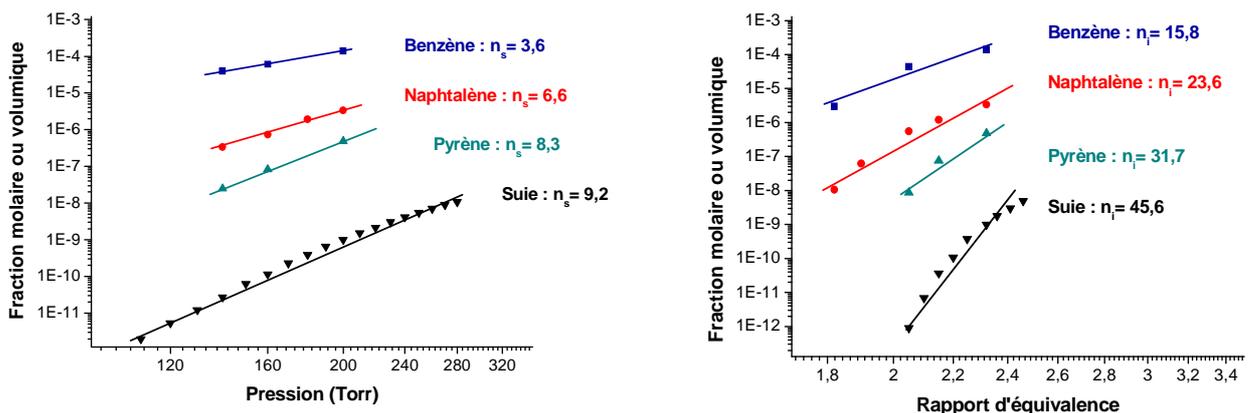


Figure VII.5 : Evolution de la fraction molaire maximale de benzène, de naphthalène, de pyrène et de la fraction volumique de suie maximale en fonction des conditions de flamme. (A gauche) Etude en fonction de la pression à $\phi = 2,32$. (A droite) Etude en fonction de la richesse du mélange à $P = 200$ Torr

D'après nos résultats, nous mettons en évidence que les fractions molaires des espèces aromatiques et la fraction volumique de suie augmentent avec la pression suivant une loi en P^m . Ainsi, nous mesurons sur la base de l'équation VII-3 que les facteurs de sensibilité du benzène, du naphthalène et du pyrène sont respectivement de 3,6, 6,6 et 8,3 alors que pour la fraction volumique de suie, celui-ci est de 9,2. Nos résultats mettent en évidence une sensibilité des particules de suie à la pression bien plus importante comparativement aux études de la littérature que ce soit à basse pression [Bockhorn1984] ou à plus haute pression [Bohm1988], [Bonig1990], [Liu2006], [McCrain2005] où les valeurs convergent vers un facteur de sensibilité de 2.

En ce qui concerne la richesse, plusieurs lois de puissance peuvent être utilisées (équations VII-4, VII-5, VII-6 et VII-7). Les facteurs de sensibilité obtenus sont dépendants de la zone de la flamme où ils sont déterminés. Ainsi, au niveau du pic de fraction molaire, nous trouvons expérimentalement des valeurs respectives de 11,5, 14,5 et 23,3 pour le benzène, le naphthalène et le pyrène et des valeurs de 15,8, 23,6 et 31,7 pour ces mêmes espèces dans les gaz brûlés aux alentours de 44 mm (cf. Figure VII.5). Dans ce dernier cas, notons que les valeurs sont très sensibles à la température de flamme. La dépendance de la fraction volumique de suie en fonction de la richesse est quant à elle de 45,6 à $h = 44$ mm. Les valeurs de ces facteurs, que ce soit pour les espèces aromatiques ou pour les suies, sont bien supérieures à celles observées par Melton et al. pour ces mêmes espèces à pression atmosphérique (cf. Tableau VII.2). Cependant, si nous nous basons sur l'équation VII-5 pour caractériser l'évolution de la fraction volumique de suie en fonction de la richesse nous mettons en évidence un facteur de sensibilité de 3,2 (en considérant $\phi_{crit} = 2,05$), valeur analogue à celles observées dans la littérature quelles que soient les conditions de pression et la nature du combustible (cf. Tableau VII.3).

Un des résultats importants de cette étude est que le facteur de sensibilité des espèces aromatiques à la pression et à la richesse augmente graduellement avec la taille de l'espèce et semble tendre vers les facteurs de sensibilité correspondants des particules de suie. Notons qu'il faudrait confirmer cette tendance par dosage de HAP comportant plus de 4 cycles aromatiques afin d'étudier l'évolution des facteurs de sensibilité avec la taille du HAP. Nos résultats sont en accord avec les conclusions de [Melton1998], [Melton2000] qui privilégie les espèces aromatiques type HAP, plutôt que l'acétylène, comme étant les molécules à l'origine de la formation des suies du fait de facteurs de sensibilité plus proches.

III Analyse des processus de formation des particules de suie à partir des mesures par incandescence induite par laser

III.1 Détermination de la constante de croissance des particules de suie

Nous avons vu au premier chapitre que plusieurs auteurs [Haynes1982], [Bockhorn1984], [Homann1985], [Bockhorn1986], [Kellerer2000] ont mis en évidence que la phase de croissance des suies par réaction de surface pouvait être interprétée de manière phénoménologique en considérant que l'augmentation de la fraction volumique de suie suit une loi cinétique de premier ordre de la forme :

$$\frac{df_v}{dt} = k_{SG} \cdot (f_v^\infty - f_v) \quad \text{équation VII-8}$$

avec k_{SG} : la constante de croissance de surface des suies (s^{-1})

f_v^∞ : la fraction volumique de suie maximale

Ainsi, Bockhorn et al. [Bockhorn1984] ont déterminé les valeurs de k_{SG} à partir de l'évolution de df_v/dt en fonction de f_v pour des flammes de propane et d'acétylène stabilisées à basse pression pour différentes conditions de pression, de richesse et de vitesse des gaz. Les auteurs mettent en évidence une cinétique de premier ordre conformément au processus de croissance des particules de suie décrit par l'équation VII-8 (cf. Figure VII.6). Cependant, pour des faibles valeurs de f_v ($< 30\%$ de f_v^∞), une déviation de cette tendance apparaît. Les auteurs mettent en lien ces écarts avec les grandes incertitudes sur les mesures d'extinction et une possible caractérisation de la formation des premières particules de suie lors de la phase de nucléation.

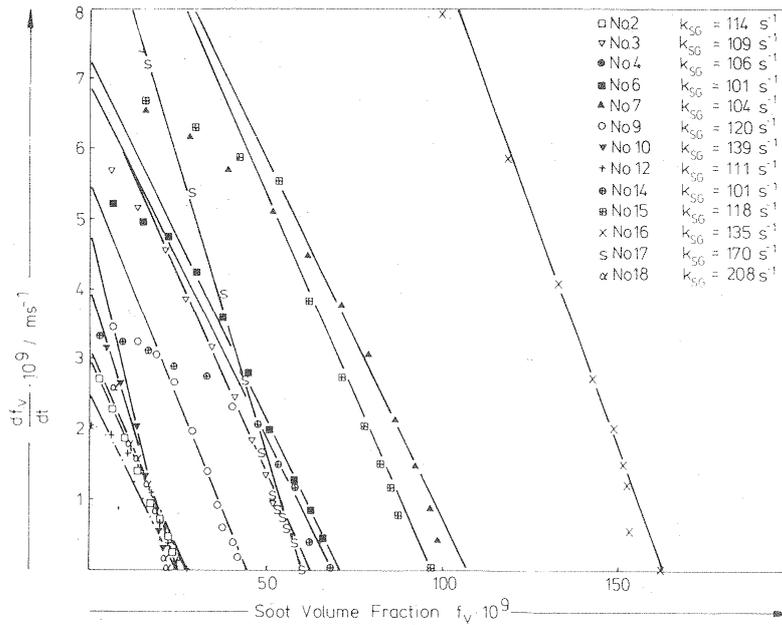


Figure VII.6 : Evolution de la dérivée df_v/dt en fonction de la fraction volumique de suie pour différentes flammes de propane et d'acétylène stabilisées à basse pression [Bockhorn1984].

Nous nous sommes inspirés de cette étude pour calculer la variation de la fraction volumique de suie en fonction du temps pour deux conditions de richesse $\phi = 2,05$ et $\phi = 2,32$ afin d'estimer le domaine spatial où les différentes étapes de formation des suies se produisent. Pour déterminer la variation temporelle de f_v , nous avons considéré les points suivants :

- L'origine des temps a été choisie comme étant le temps pour lequel apparaissent les premières particules de suie dans la phase de nucléation.
- Le temps est dérivé de l'équation $t = h/v_g$ où h est la hauteur au dessus du brûleur (m) et v_g la vitesse des gaz à la distance h ($m.s^{-1}$).
- La vitesse des gaz est dérivée de l'équation $v_g = Q_f/S_f$ où Q_f est le débit des gaz à la distance h ($m^3.s^{-1}$) et S_f la section de la flamme à la distance h (m^2).
- Le débit des gaz est calculé en considérant les conditions de pression et les variations de température dans la flamme

Les variations de section de la flamme ont été déterminées d'après des mesures d'émission propre de la flamme obtenues par des techniques d'imagerie. Les variations de température ont été prises en compte à partir des profils de température obtenus par la technique d'absorption de fluorescence à deux couleurs (Two Line Absorption Fluorescence

(TLAF)) dans le cadre d'une campagne de mesure en collaboration avec Ian Burns [Burns2011]. Les valeurs de fraction volumique utilisées pour le calcul de df_v/dt ont été lissées par une fonction polynomiale de 4^{ème} ordre (cf. Figure VII.7) et recalculées pour obtenir avec plus de clarté la courbe d'évolution de df_v/dt en fonction de f_v .

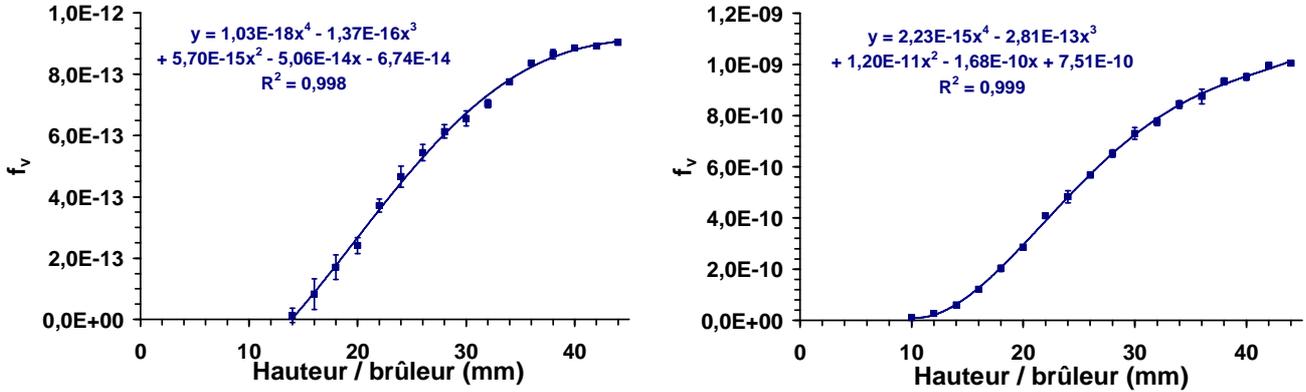


Figure VII.7 : Comparaison des profils de fraction volumique de suie expérimentaux et simulés par une fonction polynomiale d'ordre 4. (A gauche) flamme $\phi = 2,05$, $P = 200$ Torr. (A droite) flamme $\phi = 2,32$, $P = 200$ Torr.

Nous avons ensuite retracé les courbes d'évolution de la fonction dérivée df_v/dt en fonction de f_v pour ces deux conditions de flamme, représentée sur la Figure VII.8.

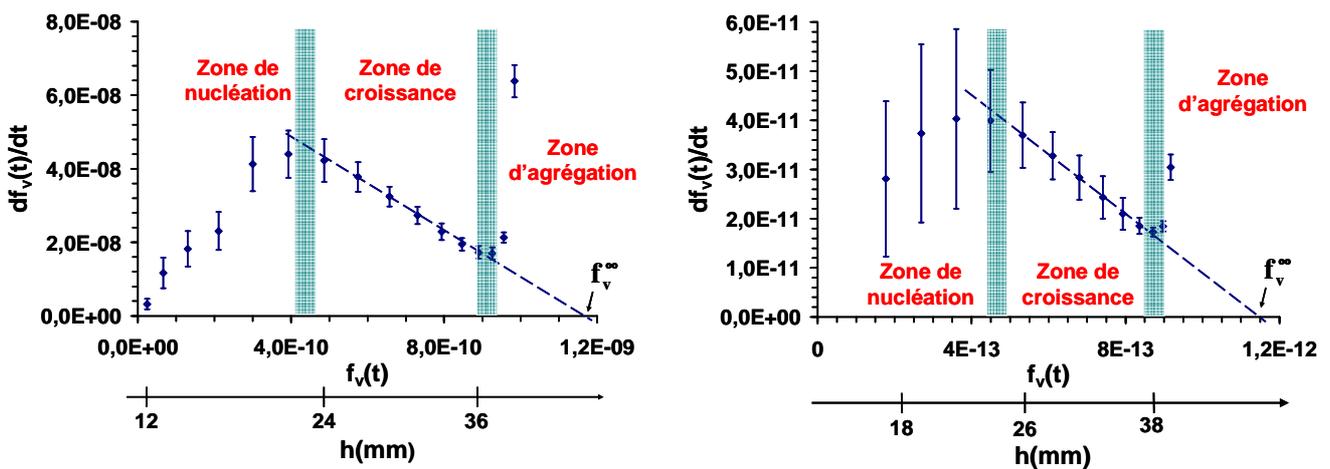


Figure VII.8 : Evolution de la dérivée df_v/dt en fonction de la fraction volumique de suie. (A gauche) flamme $\phi = 2,32$, $P = 200$ Torr. (A droite) flamme $\phi = 2,05$, $P = 200$ Torr.

Les barres d'incertitude sur la dérivée de la fraction volumique de suie ont été calculées en considérant l'écart type sur la mesure du signal LII, l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées de f_v , l'incertitude sur la mesure de température par TLAF (± 41 K) et l'incertitude sur la position relative h (± 100 μm). Les évolutions de la dérivée df_v/dt en fonction de f_v obtenus dans le cadre de cette étude sont proches de celles mesurées antérieurement [Desgroux2008] dans les mêmes conditions de flamme, mais sont étendues ici à des hauteurs au dessus du brûleur supérieures à 33 mm. Ceci permet d'affiner les conclusions quant à l'attribution des étapes de formation des suies dans la flamme. Ainsi, il est possible de distinguer les différentes zones caractéristiques des mécanismes de formation des suies correspondant aux changements de pente de la fonction dérivée. Cette fonction présente trois comportements différents en fonction de la fraction volumique de suie. La première zone est caractérisée par une pente positive pour les faibles valeurs de f_v (c'est-à-dire près du poreux) jusqu'à une hauteur au dessus du brûleur proche de 22 mm. Cette zone correspond à la phase de nucléation des suies (région A de la Figure VII.3). Au cours des premiers instants de formation des suies, la Figure VII.8 indique donc que l'évolution de f_v est de type exponentiel : $f_v = A \exp[k_N t]$ où k_N peut être assimilée à une constante de nucléation des suies. Sa détermination pour la flamme de référence ($\phi = 2,32$, $P = 200$ Torr) donne une valeur de $k_N = (122 \pm 50) \text{ s}^{-1}$. La deuxième zone caractérisée par une pente négative caractéristique d'une loi cinétique de premier ordre détermine la position de la zone de croissance des suies (région B de la Figure VII.3). Celle-ci se situerait donc entre 24 et 36 mm au dessus du brûleur. La deuxième rupture de pente est attribuée au passage progressif de la zone de croissance à la zone de coagulation et d'agglomération des particules de suie (région C de la Figure VII.3). La valeur de la constante de croissance des suies a été évaluée pour nos deux conditions de flamme à respectivement $k_{SG} = (61 \pm 33) \text{ s}^{-1}$ et $k_{SG} = (64 \pm 21) \text{ s}^{-1}$ pour $\phi = 2,05$ et 2,32. La constante de croissance des suies apparaît donc peu sensible à la variation de richesse dans nos conditions expérimentales, en accord avec les résultats de [Bockhorn1984] sur différentes flammes de propane et d'acétylène stabilisées à basse pression. Les valeurs de k_{SG} obtenues sont concordantes avec celles issues des travaux de Haynes et al [Haynes1982] dans une étude des suies dans une flamme éthylène/air à pression atmosphérique ($k_{SG} = 60 \text{ s}^{-1}$) ou de [Bockhorn1984] ($101 < k_{SG} < 208 \text{ s}^{-1}$).

Notons que l'extrapolation des droites df_v/dt en fonction de f_v pour $df_v/dt = 0$ conduit à la détermination des valeurs de f_v^∞ respectivement égales à $1,2 \cdot 10^{-12}$ pour $\phi = 2,05$ et $1,2 \cdot 10^{-9}$ pour $\phi = 2,32$. Ces valeurs sont proches de celles issues du calibrage des signaux LII par CRDS étant respectivement égales à $9,0 \cdot 10^{-13}$ et $1,0 \cdot 10^{-9}$. Ceci donne du crédit à la détermination expérimentale des constantes de vitesse de croissance de surface des suies.

III.2 Analyse des signaux d'incandescence induite par laser

Nous avons vu dans le chapitre V que la réponse d'incandescence induite par laser est dépendante à la fois des propriétés optiques des suies (valeur de $E(m)$) et de la fraction volumique de suie qui est fonction du nombre de particules (N_p) et de leur taille (d_p). Par ailleurs, le temps de décroissance du signal LII caractérise le temps de refroidissement des particules de suie après échauffement sous l'effet d'une impulsion laser. De ce fait, le temps de vie de décroissance du signal LII permet de caractériser la taille de particules de suie détectées à partir de la modélisation des processus de transfert s'effectuant lors de l'échauffement laser et lors du refroidissement [Lehre2003]. Dans le cadre de ce travail, cette modélisation n'a pas été réalisée. Cependant, nous pouvons caractériser qualitativement l'évolution du diamètre moyen des particules de suie le long de la flamme en suivant l'évolution des signaux de décroissance LII. Notons que cette description repose sur l'hypothèse d'une valeur constante de $E(m)$ tout le long de la hauteur de la flamme. La Figure VII.9 représente les décroissances temporelles du signal LII pour différentes hauteurs par rapport au brûleur dans la flamme de référence. Toutes les courbes sont normalisées par rapport au pic d'intensité et sont décalées temporellement pour que chaque pic d'intensité se situe à la même valeur en abscisse fixée à l'origine.

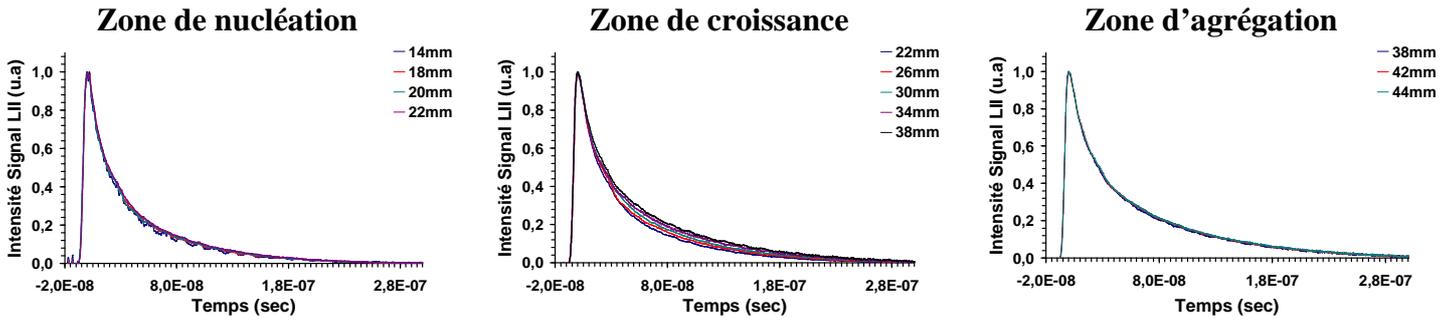


Figure VII.9 : Décroissance temporelle du signal LII à différentes hauteurs par rapport au brûleur dans la flamme de référence

Nous pouvons ainsi définir 3 zones dans la flamme caractéristiques des étapes de formation des particules de suie à partir de la description des décroissances LII. Une première région entre 14 et 22 mm au dessus du brûleur dans laquelle le temps de refroidissement ne varie pas traduisant un diamètre de particule relativement constant. Cette région peut être assimilée à la phase de nucléation des particules de suie, caractérisée par une augmentation rapide du nombre de particule (d'où l'augmentation de f_v) ayant toutes un diamètre similaire. Dans la région comprise entre 22 et 38 mm, le temps de refroidissement augmente progressivement avec la distance au brûleur suggérant un accroissement du diamètre moyen des particules de suie. Cette zone peut être attribuée à la phase de croissance en taille des particules de suie, conforme à l'équation VII.8. A partir de 38 mm, le temps de décroissance du signal LII ne varie plus indiquant la fin de croissance en taille des particules primaires de suie. Cette zone peut être assimilée à la phase d'agrégation où les particules ayant atteint une certaine taille s'agglomèrent entre-elles pour former des agrégats de suie. La cohérence des observations faites à partir des profils de fraction volumique, du calcul de la dérivée de f_v en fonction du temps et des temps de décroissance des signaux LII permet ainsi de définir spatialement les différentes étapes associées à la formation des particules de suie dans les flammes, conformément à la théorie généralement admise. A notre connaissance, cette étude est la première permettant d'identifier ces trois zones à partir de l'analyse des signaux LII.

IV Conclusion

L'ensemble de ces résultats permet d'apporter des informations qualitatives quant aux processus de formation des particules de suie et particulièrement concernant la détermination spatiale des différentes zones de la flamme concomitantes à la formation de ces espèces dans

les flammes. La Figure VII.10 présente la synthèse des profils de fraction molaire des trois espèces aromatiques étudiées et du profil de fraction volumique de suie pour la flamme de référence ($\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr). Nous avons également incorporé le profil de température effectué par TLAF [Burns2011] et le profil relatif du radical OH obtenu par LIF in situ. Notons que le profil du radical OH constitue une donnée importante en combustion puisque c'est un radical caractéristique des zones d'oxydation de la flamme. D'autre part celui-ci intervient dans les processus d'oxydation et de destruction de polluants comme les espèces aromatiques et les particules de suie.

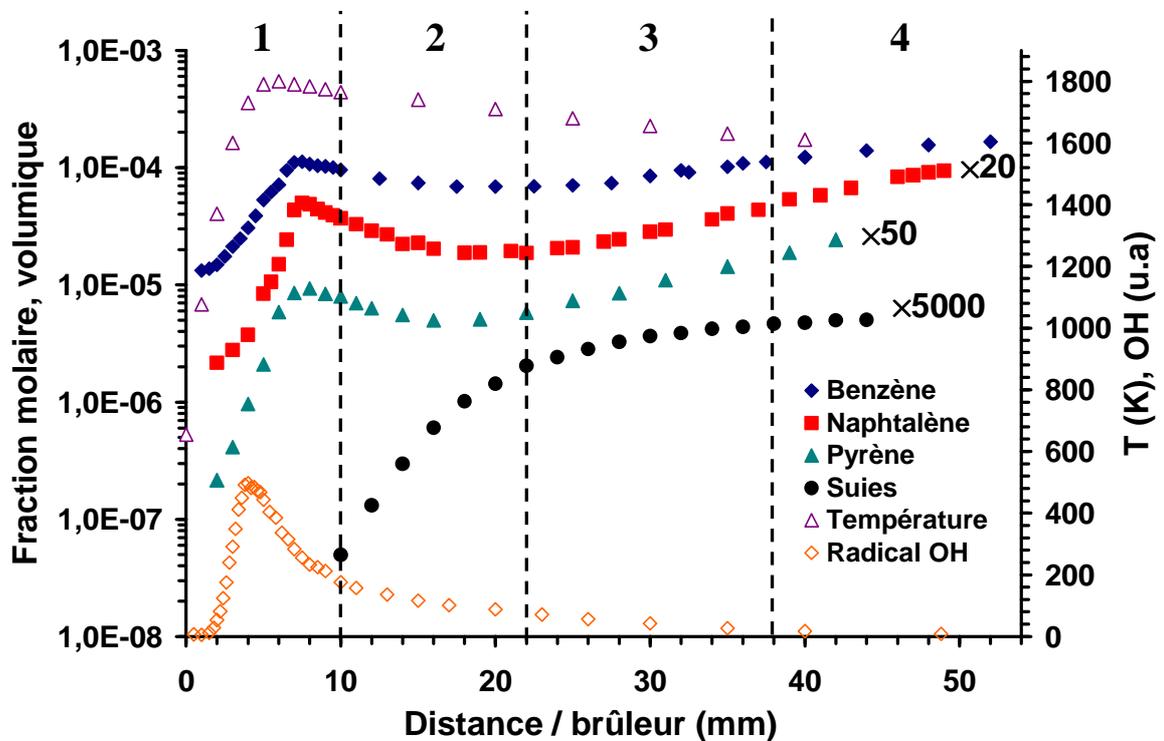


Figure VII.10 : Comparatif des profils de température et d'espèces mesurées dans le cadre de cette étude dans la flamme de référence ($P = 200$ Torr et $\phi = 2,32$)

Nous pouvons ainsi localiser précisément quatre zones réactionnelles :

- La **région 1** caractérisant la zone de formation des espèces aromatiques dans laquelle nous observons une rapide augmentation des fractions molaires en benzène, naphtalène et pyrène jusqu'à atteindre un pic de concentration en fin de zone réactive. La position du pic de fraction molaire varie selon l'espèce aromatique considérée, se

décalant progressivement vers les gaz brûlés lorsque l'on passe du benzène au pyrène, conformément au processus de formation des HAP par le mécanisme HACA.

- La **région 2** comprise entre 10 et 22 mm où les fractions molaires en espèces aromatiques diminuent sensiblement jusqu'à tendre vers un équilibre. Dans cette zone apparaissent les premières particules de suie et leur fraction volumique augmente de manière exponentielle, caractérisée par une constante de nucléation égale à 122 s^{-1} dans la flamme de référence. C'est la zone de nucléation des particules de suie où les premiers nucléis de suie se forment probablement par coagulation d'espèces aromatiques type HAP.
- La **région 3** entre 22 et 38 mm dans laquelle, la fraction volumique de suie augmente de manière plus modérée alors que les quantités de benzène, naphthalène et pyrène réaugmentent progressivement. Cette région, bien mise en évidence par le calcul de k_{SG} et l'analyse des décroissances temporelles du signal LII, caractérise la zone de croissance en taille des suies.
- La **région 4** au delà de 38 mm dans laquelle les fractions molaires des espèces aromatiques continuent d'augmenter très rapidement alors que la fraction volumique de suie tend vers une valeur limite. Ceci suggère donc une zone d'agrégation des particules de suie où les nucléis formés coalescent entre eux pour former des agrégats de suie. En conséquence, ceci pourrait, en complément de l'effet de température, expliquer une partie de la réaugmentation des concentrations en benzène, naphthalène, et pyrène qui, n'étant plus consommés par la formation des nucléis de suie, s'accumuleraient progressivement dans les gaz brûlés. Etant donné qu'à ces hauteurs, nous n'observons quasiment plus de radicaux OH, les espèces oxydantes ne sont plus présentes loin du brûleur et les HAP ne sont plus consommés par réaction d'oxydation. Cela suggère donc que les espèces aromatiques sont formées plutôt par des réactions de pyrolyse.