



**HAL**  
open science

# Mesures 1D mono-coups multi-espèces de température et de concentration par ajustement de spectres de diffusion Raman spontanée : application dans les flammes aérobies et les oxyflammes turbulentes

Florestan Guichard

► **To cite this version:**

Florestan Guichard. Mesures 1D mono-coups multi-espèces de température et de concentration par ajustement de spectres de diffusion Raman spontanée : application dans les flammes aérobies et les oxyflammes turbulentes. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMR114 . tel-02023198

**HAL Id: tel-02023198**

**<https://theses.hal.science/tel-02023198>**

Submitted on 18 Feb 2019

**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.



Normandie Université

## THÈSE

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité** Énergétique

**Préparée au sein de l'Université de Rouen**

**Mesures 1D mono-coups multi-espèces  
de température et de concentration par ajustement de spectres de  
diffusion Raman spontanée:  
Application dans les flammes aérobies et les oxyflammes turbulentes**

**Présentée et soutenue par  
Florestan GUICHARD**

**Thèse soutenue publiquement le 19 décembre 2018  
devant le jury composé de**

Mme Pascale DESGROUX	Directrice de Recherche CNRS / PC2A / Université Lille1	Rapporteur
Mme Christine ROUSSELLE	Professeur / PRISME / Université d'Orléans	Rapporteur
M. Benoît FIORINA	Professeur / EM2C / CentraleSupélec	Examineur
M. Mario DITARANTO	Senior Reseacher / SINTEF / Trondheim (Norvège)	Examineur
M. Pascal BOUBERT	Maître de conférence / CORIA / Université de Rouen	Co-Encadrant de thèse
M. David HONORÉ	Professeur / CORIA / INSA de Rouen	Co-Encadrant de thèse
Mme Armelle CESSOU	Directrice de Recherche CNRS / CORIA / Université de Rouen	Directrice de thèse

**Thèse dirigée par Armelle CESSOU, Directrice de Recherche CNRS, Laboratoire CORIA**







## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie mes deux rapporteurs, Pascale Desgroux et Christine Rousselle, pour l'évaluation de mon manuscrit ainsi que pour l'intérêt qu'elles ont pu porter à mes travaux. Je remercie également Benoit Fiorina d'avoir présidé le jury de cette thèse, au caractère pourtant très expérimental.

Je tiens à adresser des remerciements particuliers à Mario Ditaranto, déjà pour avoir accepté d'être examinateur lors de la soutenance, mais surtout pour m'avoir accueilli durant huit semaines au sein du SINTEF à Trondheim. En plus de m'avoir donné carte blanche pour monter un dispositif de mesure sur une installation complexe dont il est responsable, il m'a aussi fait découvrir la vie à la norvégienne à travers ses différentes recommandations et anecdotes. Merci encore pour cette expérience inoubliable.

Je remercie mes deux encadrants, Pascal Boubert et David Honoré. Merci pour toutes les suggestions que vous avez pu me faire tout au long de ces trois années, ainsi que pour votre disponibilité lorsque j'avais besoin de vos conseils.

J'adresse de sincères remerciements à ma directrice de thèse, Armelle Cessou. Je la remercie pour la confiance qu'elle m'a accordé durant ces trois ans pour poursuivre le développement d'une technique de mesures originale, projet qu'elle porte depuis plus d'une dizaine d'années maintenant et dont je suis heureux d'avoir pu apporter ma contribution. Malgré son emploi du temps de directrice du CORIA plus que chargé, elle a toujours su trouver le temps de me conseiller, de m'encourager et de me rassurer tout au long de la thèse. J'ai beaucoup appris sur le plan professionnel et humain grâce à elle, et pour tout cela je suis aujourd'hui extrêmement reconnaissant.

Je remercie également Vincent Boudon et Badr Amyay de l'Insitut Carnot de Bourgogne, pour m'avoir fourni la table de données spectroscopiques pour la simulation du spectre Raman du méthane à haute température.

Je remercie les différents services du CORIA, pour leur aide et leur professionnalisme à chaque fois que j'en ai eu besoin durant la thèse : merci à l'administration, à l'atelier, au service informatique ainsi qu'au pôle métrologie. Plus particulièrement, merci à Said Idlahcen pour tous les conseils qu'il m'a donnés pour le montage optique de la chaîne Raman. Je remercie également Franck Lefebvre pour sa gentillesse ainsi que pour sa grande capacité d'écoute durant tous ces repas partagés ensemble.

Merci à tous les doctorants que j'ai eu la chance de rencontrer durant ces trois années et avec qui j'ai pu partager de bons moments. Je remercie Petra Daher pour la bonne humeur qu'elle mettait quotidiennement dans le bureau. Je remercie également Nelson Valdez pour son sérieux et lui souhaite de très belles de campagnes de mesures pour sa thèse.

Sur un plan plus personnel, je remercie du fond du cœur mes parents, pour le soutien qu'ils m'ont toujours apporté. Je sais que j'ai toujours pu compter sur vous, même lorsque vous deviez supporter ma mauvaise humeur lorsque je ramenaient mes soucis le week-end. J'ai beaucoup de chance de vous avoir.

Enfin, je ne remercierai jamais assez Auriane, ma compagne, pour sa douceur, sa patience et sa compréhension tout au long de la thèse. Tu m'as appris à ne jamais rien lâcher et à toujours me battre pour aller plus loin, et je sais que si j'en suis là aujourd'hui, c'est aussi grâce à toi.

# TABLE DES MATIERES

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>v</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1. La diffusion Raman Spontanée pour l'étude de la combustion turbulente</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Introduction à la diffusion Raman spontanée</b>	<b>5</b>
1.1.1 Principe physique	5
1.1.2 Spectre Raman	7
1.1.3 Avantages et inconvénient de la diffusion Raman spontanée	11
<b>1.2 Etat de l'art des mesures Raman en combustion turbulente</b>	<b>11</b>
1.2.1 Chaines de mesures Raman mono-coups	12
1.2.2 Méthode de mesures quantitatives de concentration	21
1.2.3 Applications en flammes turbulentes	24
<b>CHAPITRE 2. Chaine de mesures mono-coups et modélisation des spectres Raman</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Système d'excitation</b>	<b>29</b>
2.1.1 Laser Agile	29
2.1.2 Alignement du faisceau	31
<b>2.2 Système de collection et de détection</b>	<b>33</b>
2.2.1 Chaîne de collection	33
2.2.2 Spectrographe imageur	35
2.2.3 Système de détection	37
2.2.4 Système d'obturation électro-optique	38
<b>2.3 Librairie de spectres synthétiques Raman</b>	<b>41</b>
2.3.1 Molécules diatomiques	42
2.3.2 Molécules polyatomiques	44
2.3.3 Procédure d'extraction de la fonction d'appareil	57
<b>CHAPITRE 3. Mesures multi-scalaires dans les flammes aérobies</b>	<b>61</b>
<b>3.1 Flamme de bec Bunsen méthane/air</b>	<b>61</b>
3.1.1 Description du brûleur bec Bunsen et de la flamme étudiée	61
3.1.2 Analyse qualitative des spectres des gaz frais aux gaz brûlés	66
3.1.3 Mesures de température à partir du signal de N <sub>2</sub>	68
3.1.3.1 Thermométrie par ajustement de spectres	68
3.1.3.2 Cas particulier : basse température	71
3.1.3.3 Profil de température au sein du front de flamme	74
3.1.4 Mesures mono-coups et simultanées de concentrations	78
3.1.4.1 Principe de la méthode	78
3.1.4.2 Azote	80
3.1.4.3 Espèces réactives (CH <sub>4</sub> et O <sub>2</sub> )	83
3.1.4.4 Produits majoritaires de combustion: CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O	87
3.1.4.5 Espèce intermédiaire: CO	91
3.1.5 Synthèse des résultats	93
<b>3.2 Flamme turbulente d'un brûleur bluff-body</b>	<b>96</b>
3.2.1 Présentation de l'expérience	96
3.2.1.1 Description du brûleur bluff-body	96

3.2.1.2	Contraintes d'acquisition pour une cartographie complète	98
3.2.1.3	Analyse des spectres mono-coups collectés à $z=12\text{mm}$	101
3.2.2	Innovations apportées pour le traitement des spectres	105
3.2.2.1	Thermométrie par ajustement du spectre du méthane	105
3.2.2.2	Traitement des interférences de $\text{C}_2$	109
3.2.3	Mesures multi-scalaires Raman dans la flamme bluff-body ( $z=12\text{ mm}$ )	114
<b>3.3</b>	<b>Mesures dans une flamme diphasique</b>	<b>126</b>
3.3.1	Description du brûleur diphasique	126
3.3.2	Contraintes expérimentales en milieu diphasique	128
3.3.3	Spectre Raman de l'éthanol	131
3.3.4	Analyse des spectres collectés dans le nuage de gouttes de la flamme diphasique	136
3.3.5	Profil de température au sein de la flamme diphasique	140
<b>CHAPITRE 4.</b>	<b>Mesures multi-scalaires dans les oxyflammes</b>	<b>143</b>
<b>4.1</b>	<b>Thermométrie à partir du spectre Raman de <math>\text{CO}_2</math></b>	<b>144</b>
4.1.1	Sensibilité du spectre	145
4.1.2	Analyse de la qualité de la modélisation et justesse de mesure	148
4.1.3	Températures mono-coups dans les gaz chauds et dans la flamme $\text{CH}_4/\text{air}$	153
<b>4.2</b>	<b>Mesures multi-scalaires dans une oxyflamme laminaire</b>	<b>157</b>
4.2.1	Description de l'oxyflamme	157
4.2.2	Profil de température	161
4.2.3	Profils multi-espèces de densité moléculaire	165
<b>4.3</b>	<b>Vers l'échelle semi-industrielle : HIPROX</b>	<b>169</b>
4.3.1	Description de HIPROX	171
4.3.2	Chaine de mesures Raman pour HIPROX	177
4.3.3	Mesures Raman mono-coups en oxyflamme turbulente	187
4.3.4	Perspectives d'amélioration	194
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>201</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>207</b>

# NOMENCLATURE

## Constantes

$c$	Célérité de la lumière dans le vide	$2,9979.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
$h$	Constante de Planck	$6,626. 10^{-34} \text{ J.s}$
$k$	Constante de Boltzmann	$1,38065. 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
$\epsilon_0$	Permittivité du vide	$8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

## Lettres latines

$A$	Profil de fonction d'appareil	
$c_{ij}$	Élément de matrice	
$d$	Diamètre de lentille ou de faisceau laser	mm
$\vec{E}$	Champ électrique	$\text{V.m}^{-1}$
$E$	Énergie d'un état quantique de la molécule	$\text{cm}^{-1}$
$\langle E''   \alpha   E' \rangle$	Moment de transition d'un niveau $E''$ vers un niveau $E'$	$\text{C.V}^{-1}.\text{m}^2$
$f$	Distance focale	mm
$f_d$	Ouverture optique	
$f_{E''}$	Distribution de population sur l'état $E''$	
$g$	Dégénérescence d'un état quantique de la molécule	
$I(\lambda)$	Intensité collectée par un pixel à la longueur d'onde $\lambda$	$\text{W.nm}^{-1}$

$i_{ij}$	Intensité d'une raie Raman synthétique	$\text{m}^2.\text{sr}^{-1}$
$I_0$	Irradiance du rayonnement incident	$\text{W}.\text{m}^{-2}$
$I$	Moment d'inertie	
$J$	Nombre quantique de rotation	
$L$	Longueur mesurée	mm
$N^i$	Densité moléculaire d'une espèce i	$\text{molécules}.\text{m}^{-3}$
$P$	Amplitude du moment dipolaire induit	C.m
$q_v$	Coordonnées normales de vibration	
$r$	Position radiale	mm
$S$	Signal collecté	W
$V$	Volume de mesure	$\text{m}^{-3}$
$v$	Nombre quantique de vibration	
$X_i$	Fraction molaire d'une espèce i	
$z$	Hauteur par rapport aux lèvres du brûleur	mm
$Z$	Fonction de partition	

### **Lettres grecques**

$\alpha$	Polarisabilité	$\text{C}.\text{V}^{-1}.\text{m}^2$
$\alpha_e$	Constante d'interaction vibration-rotation	$\text{cm}^{-1}$
$\delta$	Épaisseur thermique de flamme	mm
$\lambda$	Longueur d'onde	nm

$A$	Efficacité du système de collection	
$\nu$	Nombre d'onde	$\text{cm}^{-1}$
$\Omega$	Angle solide de collection	sr
$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{E''\rightarrow E'}$	Section efficace Raman différentielle	$\text{m}^2.\text{sr}^{-1}$



# INTRODUCTION GENERALE

Les réactions de combustion, de par leur potentiel énergétique conséquent, se situent au cœur de la plupart des activités industrielles de notre société. La raréfaction des combustibles d'origine fossile, ainsi que l'impact des systèmes de combustion sur l'environnement poussent à développer de nouveaux modes de combustion afin d'accroître l'efficacité énergétique des installations industrielles. L'utilisation de biocarburants en alternative aux ressources fossiles et le développement de l'oxycombustion pour la capture et la séquestration du CO<sub>2</sub> font partie des voies technologiques actuellement explorées pour répondre au besoin de neutralité carbone des activités humaines. Dans ces flammes de composition chimique particulière, plusieurs paramètres de la combustion sont modifiés, tels que les transferts thermiques, la production d'espèces polluantes ou la stabilité des flammes. Il est donc nécessaire de mieux caractériser les mécanismes intervenant dans ces nouveaux modes de combustion, afin d'assurer leur maîtrise pour l'optimisation de brûleurs et de systèmes de combustion innovants. Cette meilleure compréhension de la combustion s'effectue aujourd'hui à partir de l'analyse approfondie des flammes turbulentes par voie expérimentale. Les données issues des expériences servent d'abord à décrire directement les mécanismes de combustion de manière fine et détaillée, mais sont également exploitées pour valider les modèles théoriques utilisés dans la simulation numérique de la combustion, dont les codes de calculs sont de plus en plus utilisés pour la conception d'installations plus économiques et écologiques.

Les flammes, à cause de leur forte réactivité et de leur température élevée, constituent des milieux particulièrement hostiles aux instruments de mesures conventionnels. Non-intrusives, les techniques de diagnostic optique se sont imposées comme un moyen efficace pour une description expérimentale précise et in-situ des phénomènes multi-physiques régissant la combustion. Ainsi au cours de ces trente dernières années, les diagnostics lasers et d'imagerie se sont diversifiés et sophistiqués, permettant d'accéder à des informations instantanées variées telles que des champs de vitesses, des cartographies de températures ou des concentrations d'espèces chimiques au sein des flammes, à des résolutions temporelles et spatiales adaptées à la description d'écoulements réactifs turbulents.

Parmi les techniques de diagnostic optique disponibles pour l'analyse expérimentale de la combustion, celle fondée sur la diffusion Raman spontanée est une des seules à pouvoir fournir simultanément des mesures quantitatives de température et de concentrations des espèces majoritaires au sein d'une flamme. Ces informations multi-scalaires représentent pour les numériciens des données

précieuses pour le développement et la validation des modèles d'interactions entre la chimie et la turbulence des flammes. Pourtant, malgré ce potentiel considérable de mesures pour une description détaillée de la combustion, il existe aujourd'hui dans le monde peu de chaînes de mesures par diffusion Raman spontanée qui soient adaptées à l'étude de la combustion turbulente.

Cette rareté métrologique s'explique par la section efficace de la diffusion Raman spontanée, très faible en comparaison de celles d'autres phénomènes optiques. Cette faiblesse d'intensité devient particulièrement pénalisante pour l'analyse des milieux peu denses et fortement émissifs que constituent les flammes. Ces difficultés pour la réalisation des mesures sont encore accrues par les fortes résolutions spatio-temporelles requises pour une description correcte des flammes turbulentes, forçant les expérimentateurs à utiliser des systèmes d'excitation très énergétiques associés à des dispositifs de détection ultra-sensible et avec des temps d'exposition très courts pour des mesures Raman instantanées en flamme.

Pour compenser la faible intensité du signal Raman des espèces en mono-coup, la méthode la plus usuelle consiste à intégrer dans des fenêtres spectrales la diffusion Raman spontanée de chaque espèce sondée, afin de rendre la détection de celle-ci moins sensible au bruit de lecture des caméras. L'information spectrale étant perdue, les mesures quantitatives de température et de densités moléculaires multi-espèces sont extraites des signaux intégrés à l'aide d'une procédure itérative reposant sur une série complexe d'étalonnages. Ce protocole expérimental, efficace pour des mesures dans les flammes monophasiques, peu lumineuses et non-confinées, est rapidement mis en défaut lors de l'étude de cas de combustions plus spécifiques, comme les flammes diphasiques, les flammes fuligineuses, ou encore les flammes haute pression. Ces flammes étant omniprésentes en industrie, il est capital de mettre en œuvre des méthodes alternatives pour la résolution des spectres Raman collectés pour des mesures quantitatives de température et de concentrations multi-espèces.

Une autre méthode pour extraire ces informations de la diffusion Raman spontanée des espèces consiste à ajuster les spectres expérimentaux à l'aide de spectres synthétiques. Cette stratégie de post-traitement dispose de tout le potentiel pour effectuer des mesures dans les cas de flammes habituellement défavorables aux mesures par étalonnage. Néanmoins, la mise en œuvre de cette méthode pour l'analyse de la combustion turbulente reste aujourd'hui assez marginale du fait de problème de détectabilité de la diffusion Raman lors des mesures mono-coups, et limité aux molécules diatomiques à cause de la difficulté à simuler correctement le spectre Raman des molécules polyatomiques comme  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CH}_4$  à haute température.

L'objectif de cette thèse est de rendre possible des mesures mono-coups multi-espèces de température et de concentrations d'espèces majoritaires dans des cas complexes de flammes turbulentes par la mise en œuvre d'une méthode fondée sur l'ajustement des spectres de diffusion Raman spontanée en s'appuyant sur les progrès technologiques des dispositifs expérimentaux ainsi que les récentes avancées pour la spectroscopie Raman des molécules à haute température.

Cette thèse a été financée par le Conseil Régional de Normandie. Les travaux s'inscrivent dans le cadre du projet BIOENGINE, projet soutenu par l'Union Européenne avec le Fond Européen de Développement Régional et par le Conseil Régional de Normandie.

Ce manuscrit se décompose en 4 chapitres.

Dans le premier chapitre, après une introduction à la diffusion Raman spontanée, un état de l'art des mesures Raman pour l'étude de la combustion turbulente est proposé. Les efforts fournis par les expérimentateurs depuis ces quarante dernières années pour rendre les mesures mono-coups accessibles en flamme turbulente sont d'abord présentés, puis les méthodes de mesures quantitatives sont décrites et comparées. Enfin, un récapitulatif des mesures multi-scalaires réalisées dans les flammes turbulentes est effectué afin d'identifier les opportunités qui s'offrent aujourd'hui aux méthodes de résolution par ajustement spectral.

Dans le deuxième chapitre, la plateforme développée au CORIA pour des mesures multi-scalaires par minimisation de spectres Raman est décrite. Les systèmes d'excitation et de collection de la chaîne de mesures seront d'abord introduits, puis le code de simulation des spectres Raman synthétiques est présenté en insistant sur les modélisations du spectre Raman des molécules polyatomiques qui ont été ajoutées au cours de cette thèse.

Le troisième chapitre se concentre sur les mesures multi-scalaires effectuées dans les flammes aérobies durant cette étude. Des mesures Raman réalisées dans une flamme de type bec Bunsen de méthane/air à la stœchiométrie seront d'abord analysées et comparées avec la simulation numérique, afin de valider la justesse des mesures dans un cas simple de combustion. Deux cas de combustion plus complexes, une flamme de méthane produite par un brûleur de type bluff-body et une flamme diphasique laminaire d'éthanol, sont ensuite étudiées afin d'illustrer les avantages de la méthode par ajustement de spectres pour l'analyse de flammes typiquement présentes en industrie.

Le quatrième chapitre se consacre au développement du protocole expérimental des mesures Raman du CORIA pour le rendre adapté à l'analyse de l'oxycombustion, une voie technologique

prometteuse pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Une technique de thermométrie originale fondée sur l'ajustement du spectre Raman du  $\text{CO}_2$  est d'abord mise en œuvre pour des mesures en sortie d'un réchauffeur et dans les gaz brûlés homogènes d'une flamme de type bec Bunsen méthane/air. Ces mesures de températures mono-coups sont ensuite complétées par des mesures de concentration multi-espèces dans un cas d'oxyflamme diluée au  $\text{CO}_2$ . Enfin, une étude de faisabilité pour l'intégration d'une chaîne de mesures Raman sur une installation d'échelle semi-industrielle pour l'analyse de l'oxycombustion à haute pression est réalisée.

# CHAPITRE 1. LA DIFFUSION RAMAN SPONTANEE POUR L'ETUDE DE LA COMBUSTION TURBULENTE

Les mesures non-intrusives de température et de concentrations multi-espèces constituent des informations précieuses pour la compréhension des phénomènes de combustion et la validation des modèles théoriques et numériques. Dans le cas des flammes turbulentes, la simultanéité et l'instantanéité de ces mesures sont essentielles pour décrire correctement les interactions entre la chimie et la turbulence de l'écoulement réactif. Ce chapitre montre comment une technique reposant sur la diffusion Raman spontanée est capable d'extraire ces mesures multi-scalaires en flamme. Le phénomène optique est d'abord présenté, puis un état de l'art des mesures Raman pour l'analyse de la combustion turbulente est proposé en insistant sur les difficultés rencontrées par les expérimentateurs pour des mesures monocoups.

## 1.1 Introduction à la diffusion Raman spontanée

### 1.1.1 Principe physique

La diffusion Raman spontanée est un phénomène optique reposant sur la diffusion inélastique de la lumière, c'est-à-dire que la lumière diffusée par une particule est décalée en longueur d'onde par rapport à la lumière incidente. Ce décalage Raman provient d'une interaction entre l'onde électromagnétique et les molécules rencontrées [1].

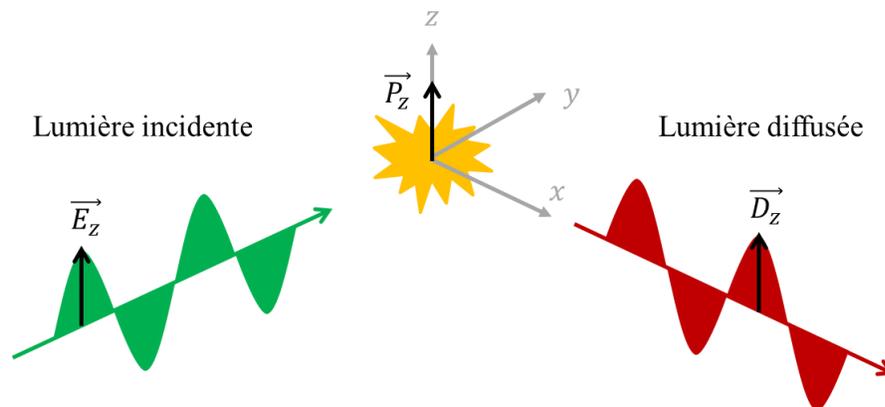


Figure 1-1 – Schéma de principe de la diffusion de la lumière

Comme illustré en Figure 1-1, lorsqu'une onde monochromatique de fréquence  $\nu_0$  rencontre une molécule, le nuage électronique de cette dernière est perturbé par le champ électrique incident  $\vec{E}_z$ . Cette perturbation du nuage électronique va donner naissance à un moment dipolaire  $\vec{P}_z$  induit dans la molécule, qui sera à son tour source d'un rayonnement  $\vec{D}_z$ . Ce moment dipolaire peut s'écrire de manière classique :

$$\vec{P}_z = \alpha \vec{E}_z \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1-1)$$

Où  $\alpha$  est la polarisabilité de la molécule. Il s'agit d'une grandeur représentant la capacité du nuage électronique à se déformer en présence d'un champ électrique. Si on suppose  $\alpha$  constant, les photons sont tous diffusés à une fréquence  $\nu_0$  c'est-à-dire la même que celle des photons incidents : le processus de diffusion est élastique. Ce processus est plus connu sous le nom de diffusion Rayleigh et représente plus de 99% de la lumière diffusée par les molécules.

Lorsque le nuage électronique est susceptible de varier en fonction des mouvements de vibration  $q_v$  qui animent la molécule, la polarisabilité de la particule se décompose en une série de Taylor. Le moment dipolaire s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \vec{P}_z = & \alpha_0 \vec{E}_z \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right) q_v \vec{E}_z \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right) q_v \vec{E}_z \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) \end{aligned} \quad (1-2)$$

Cette variation de la polarisabilité donne au moment dipolaire deux nouvelles contributions qui diffusent à une fréquence  $\nu_0 \pm \nu_v$ , c'est la diffusion Raman spontanée vibrationnelle. Ainsi, pour qu'une molécule puisse être considérée active en spectroscopie vibrationnelle Raman, elle doit être animée par des mouvements de vibration  $q_v$  satisfaisant la condition :

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right) \neq 0 \quad (1-3)$$

Par ailleurs, si  $\alpha_0$  est anisotrope, la polarisabilité de la molécule peut aussi varier en fonction des mouvements de rotation de la molécule. Ce phénomène qui décale la lumière diffusée à une fréquence  $\pm \nu_r$  a pour nom diffusion Raman spontanée rotationnelle.

Une approche fondée sur la mécanique quantique permet d'appréhender ces décalages Raman rovibrationnels. Soit une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$  rencontrant une molécule sur un état d'énergie  $E_i$ . La molécule, une fois soumise au champ électromagnétique incident, est alors caractérisée par un niveau d'énergie  $E_i + h\nu_0$ . Si ce nouvel état ne correspond pas à un état d'énergie autorisé pour la molécule, la molécule passe instantanément de cet état virtuel à un état d'énergie réel  $E_f$  plus stable en diffusant des photons suivant trois scénarii qui sont illustrés en Figure 1-2.

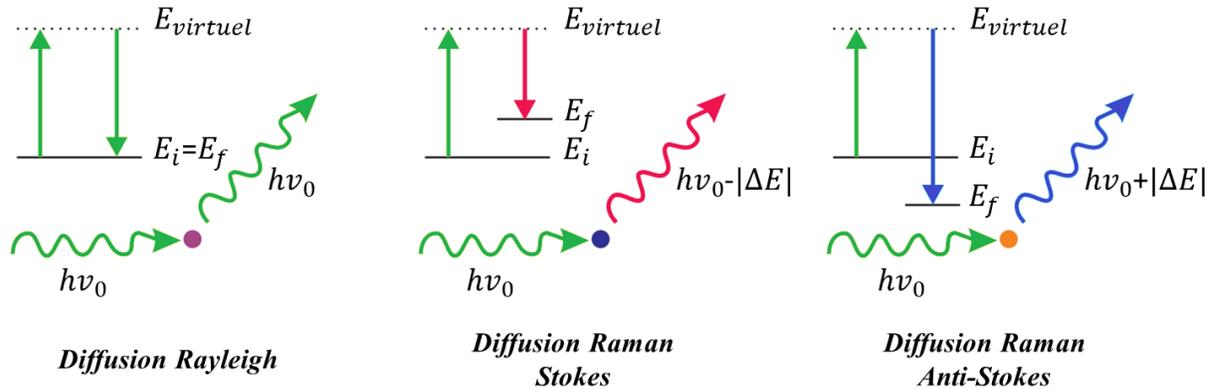


Figure 1-2 – Processus de diffusion de la lumière par une molécule

Si la molécule retourne dans le même état d'énergie  $E_i$ , le processus est élastique (diffusion Rayleigh) : il n'y a pas d'échange d'énergie entre l'onde électromagnétique et la particule. Les deux autres scénarii correspondent à la diffusion Raman spontanée. Dans ces processus inélastiques, soit la molécule gagne de l'énergie ( $\Delta E > 0$ ), et par conservation de l'énergie, la lumière est diffusée à  $h\nu_0 - |\Delta E|$  (diffusion Raman Stokes), soit la molécule perd de l'énergie ( $\Delta E < 0$ ), et la lumière est alors diffusée à  $h\nu_0 + |\Delta E|$  (diffusion Raman Anti-Stokes).

### 1.1.2 Spectre Raman

La signature Raman d'une espèce chimique prend la forme d'un spectre composé de plusieurs raies individuelles. Chacune d'elle est représentative d'une transition Raman et est caractérisée par une position et par une intensité.

- **Position des raies Raman**

En mécanique quantique, l'état thermodynamique des molécules est défini par des niveaux d'énergies qui sont calculés à partir de constantes spectroscopiques et de nombres quantiques de rotation  $J$

et de vibration  $v$ . Le décalage Raman  $\nu_{(v'',J'')\rightarrow(v',J')}$  représentatif d'un changement d'état de la molécule d'un niveau d'énergie  $E_{v'',J''}$  vers un niveau  $E_{v',J'}$  est alors :

$$\nu_{(v'',J'')\rightarrow(v',J')} = E_{v',J'} - E_{v'',J''} \quad (1-4)$$

Dans la littérature, il est courant d'exprimer le décalage Raman en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), c'est-à-dire dans une grandeur qui ne dépend pas du nombre d'onde d'excitation  $\nu_0$ . Le passage du nombre d'onde  $\nu_{v'',J''\rightarrow v',J'}$  à la longueur d'onde de la transition  $\lambda_{v'',J''\rightarrow v',J'}$  s'exprime en nanomètres tel que :

$$\lambda_{v'',J''\rightarrow v',J'} = 10^7 \times (\nu_0 \pm \nu_{(v'',J'')\rightarrow(v',J')})^{-1} \quad (1-5)$$

Pour que la transition Raman ait lieu, celle-ci doit obéir à certaines règles de sélection telles que  $\Delta v=0, \pm 1, \pm 2$ , ou  $\Delta J=0, \pm 1, \pm 2 \dots$ . Par exemple, pour les molécules diatomiques, seules les transitions Raman respectant  $\Delta v=0$  ou  $\Delta v=\pm 1$  et  $\Delta J=0$  (branche Q) ou  $\Delta J=-2$  (branche O) ou  $\Delta J=+2$  (branche S) sont autorisées. Les règles de sélection étant définies à partir des propriétés quantiques et de la géométrie de la molécule, celles-ci peuvent varier pour les molécules polyatomiques affectées par des phénomènes de résonance (type Fermi, effet Coriolis...) [2].

Les constantes spectroscopiques et les règles de sélection changeant d'une molécule à une autre, chaque espèce chimique  $k$  possède son propre décalage Raman  $\nu_k$ , la rendant facilement identifiable sur le spectre total collecté. Le Tableau 1-1 regroupe la position de la première raie vibrationnelle Raman Stokes des espèces majoritaires présentes en combustion [3].

Tableau 1-1 – Décalage Raman Stokes des espèces majoritaires en combustion [3]

Molécule	Décalage $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Position $\lambda$ (nm) ( $\lambda_0=532\text{nm}$ )
CO <sub>2</sub>	1388	574,4
O <sub>2</sub>	1556	580,0
CO	2145	600,4
N <sub>2</sub>	2330	607,3
CH <sub>4</sub>	2915	629,6
H <sub>2</sub> O	3651	660,3
H <sub>2</sub>	4160	683,0

• **Intensité des raies Raman**

Pour une molécule  $k$ , l'intensité collectée par un système de détection  $I_{v'',J'' \rightarrow v',J'}^k$  d'une transition Raman d'un niveau  $E_{v'',J''}$  vers un niveau  $E_{v',J'}$  peut s'écrire tel que :

$$I_{v'',J'' \rightarrow v',J'}^k = \Lambda V I_0 \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{(v'',J'') \rightarrow (v',J')}^k N_{v'',J''}^k d\Omega \quad (1-6)$$

Où  $\Lambda$  est l'efficacité du système optique de collection,  $V$  est le volume de mesure et  $I_0$  l'irradiance du faisceau laser. En tant que source lumineuse incohérente, la diffusion Raman spontanée détectée est également proportionnelle à l'angle solide de collection  $\Omega$ .

Le facteur  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{(v'',J'') \rightarrow (v',J')}^k$  est la section efficace différentielle de la transition Raman et se calcule selon la théorie de la polarisabilité de Placzek pour la diffusion Raman [1] tel que :

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v'',J'' \rightarrow v',J'}^k = \pi^2 (\nu_0 - \nu_{(v'',J'') \rightarrow (v',J')})^4 \langle v'',J'' | \alpha | v',J' \rangle^2 \quad (1-7)$$

Où  $\langle v'',J'' | \alpha | v',J' \rangle$  est le moment de transition de la polarisabilité de la molécule entre les deux états d'énergie impliqués.

Le facteur  $N_{v'',J''}$  est le nombre de molécules par unité de volume sur le niveau initial  $(v'',J'')$  et dépend de la distribution d'énergie rovibrationnelle de la molécule. Celle-ci est décrite en fonction de l'état thermodynamique dans lequel se trouve l'espèce chimique. En combustion, toutes les espèces chimiques sont considérées à l'équilibre thermodynamique et leur population d'énergie est décrite par une distribution de Boltzmann à une seule température [3]. Néanmoins dans les milieux hors-équilibres comme les plasmas, d'autres modèles de distribution (modèle de Treanor, distribution de Boltzmann à deux températures) peuvent être nécessaires pour décrire correctement la distribution d'énergie de certaines molécules [4] [5].

Le produit de  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v'',J'' \rightarrow v',J'}^k$  par  $N_{v'',J''}$  est représentatif de l'intensité relative de chaque raie Raman pour une molécule  $k$ . Ainsi la signature Raman d'une espèce chimique prend la forme d'un spectre composé de toutes les transitions individuelles autorisées et dont les intensités relatives varient en fonction de l'état thermodynamique de la molécule. Le spectre synthétique en Figure 1-3 montre toutes

les transitions rovibrationnelles Raman Stokes de  $N_2$ , calculées à  $T=300K$  et activées par une longueur d'onde d'excitation de 532nm.

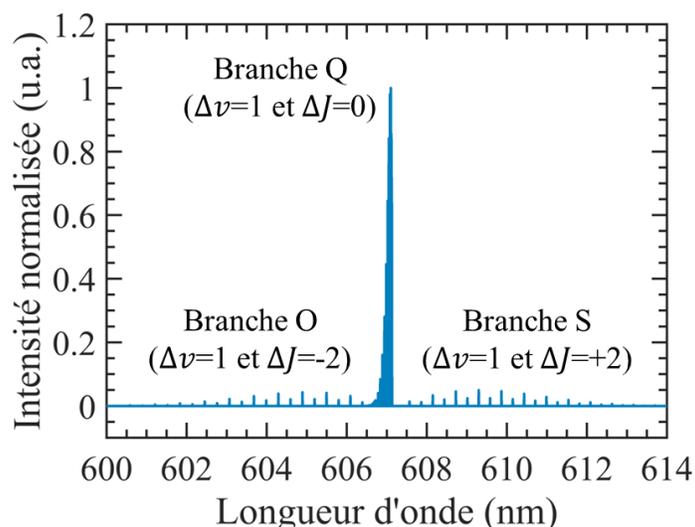


Figure 1-3 – Spectre de Raies Raman synthétiques de  $N_2$  ( $T=300K$  et  $\lambda_0=532nm$ )

Par ailleurs, comme la diffusion Raman spontanée ne repose sur aucun mécanisme de résonance, une unique source d'excitation de fréquence arbitraire  $\nu_0$  est requise pour déclencher simultanément l'activité Raman de toutes les molécules  $k$  (à la seule condition que  $\nu_0 > \nu_k$ ). Sur la Figure 1-4, un exemple de spectre moyen collecté dans l'air ambiant montre la présence simultanée de la signature Raman de  $N_2$ , de  $O_2$  et de  $H_2O$ , toutes activées à partir d'une longueur d'onde d'excitation à 532 nm.

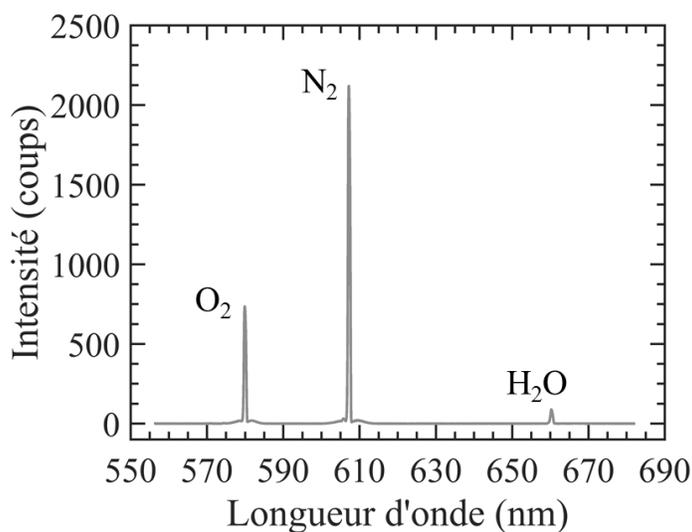


Figure 1-4 – Spectre Raman moyen collecté dans l'air ambiant ( $\lambda_0=532nm$ )

### 1.1.3 Avantages et inconvénient de la diffusion Raman spontanée

La diffusion Raman spontanée possède plusieurs avantages pour des mesures multi-scalaires en flammes. Comme l'intensité du signal Raman de chaque espèce chimique est proportionnelle à sa densité moléculaire au sein du volume de mesure, le spectre de diffusion Raman spontanée peut être utilisé avantageusement pour effectuer des mesures simultanées de concentrations multi-espèces. Ne reposant sur aucun mécanisme de résonance, ces mesures multi-espèces peuvent être effectuées à partir de n'importe quelle source d'excitation. De plus, la diffusion étant instantanée et uniquement localisée au niveau du faisceau laser, l'utilisation de laser pulsé et focalisé permet d'effectuer des mesures d'une résolution spatiale et temporelle très élevée adaptée à la description de flamme turbulente. Cette instantanéité de la diffusion Raman rend par ailleurs la précision des mesures quantitatives insensible aux sources de désexcitations collisionnelles de type « quenching » [3].

Par ces différents atouts, une technique de mesures fondée sur la diffusion Raman spontanée dispose d'un potentiel de mesures considérable pour l'étude des flammes. Toutefois la diffusion Raman spontanée souffre d'un inconvénient majeur : son intensité. En effet, la section efficace du phénomène de diffusion inélastique est particulièrement faible en comparaison d'autres phénomènes optiques. À titre d'exemple, la diffusion Raman spontanée est jusqu'à 1000 fois moins intense que la diffusion Rayleigh. Cette différence d'intensité peut devenir colossale avec la diffusion de Mie ou la fluorescence, respectivement  $10^{15}$  et  $10^{12}$  fois plus intense que la diffusion Raman spontanée [3]. Cette faiblesse de signal est particulièrement pénalisante pour l'étude des milieux peu denses et lumineux que sont les flammes. Pour cette raison, les mesures Raman ont longtemps été associées à de long temps d'exposition, limitant les mesures en combustion à des études de flammes laminaires peu lumineuses.

## 1.2 Etat de l'art des mesures Raman en combustion turbulente

Un effort constant a donc été conduit par la communauté scientifique pour adapter le potentiel de la diffusion Raman spontanée à l'analyse des flammes turbulentes. Ce paragraphe propose un état de l'art afin d'illustrer l'évolution de la métrologie Raman pour l'étude de la combustion turbulente. Cette évolution concerne les développements expérimentaux apportés pour rendre les dispositifs adaptés aux mesures mono-coups. Différentes procédures de la littérature peuvent être utilisées pour des mesures quantitatives de concentrations multi-espèces, mais leur mise en œuvre en combustion turbulente restent encore délicates. Les mesures effectuées par diffusion Raman spontanée dans les flammes turbulentes au cours de ces dernières décennies sont ainsi comparées. Cette description permettra de situer l'approche adoptée dans cette thèse par rapport à l'état de l'art.

### 1.2.1 Chaines de mesures Raman mono-coups

Les besoins d'une meilleure description des flammes turbulentes ont motivé le développement de systèmes d'excitation énergétiques et de systèmes de détection ultra-sensibles afin de relever le défi métrologique que représentent des mesures Raman mono-coups en flamme.

- **Système d'excitation**

Le système d'excitation est un élément incontournable des chaînes de mesures par diffusion Raman spontanée. Pour l'étude des flammes turbulentes, celui-ci doit être capable de générer des impulsions très énergétiques pour que le signal Raman mono-coup soit détectable malgré la faible densité moléculaire à haute température et suffisamment intense par rapport à d'autres sources lumineuses comme l'émission de la flamme.

Les premières mesures Raman mono-coups dans les flammes ont été effectuées à l'aide de lasers à colorant pompés par lampe flash car ces derniers pouvaient générer des impulsions laser d'une énergie suffisamment élevée pour compenser la faible section efficace de la diffusion Raman spontanée [6]. Cette énergie laser de l'ordre du Joule avait néanmoins l'inconvénient pratique d'accélérer le vieillissement des colorants utilisés, qui devaient alors être changés régulièrement pour que l'énergie soit conservée et que le profil spatial et la finesse spectrale du faisceau laser ne soient pas trop dégradés au cours des mesures [7]. Du début des années 1980 et jusqu'à la fin des années 1990, plusieurs longueurs d'onde d'excitation de lasers à colorant comme 444 nm [8], 488 nm [7], 510 nm [9] et 532 nm [10] ont été utilisés pour les mesures Raman mono-coups. Cependant, la plupart de ces travaux ne concernaient que l'étude de flammes d'hydrogène ou pauvre en méthane, c'est-à-dire des flammes assez peu lumineuses.

Dans les cas de flammes plus rayonnantes, les interférences provenant de l'émission de la flamme dans la partie visible du spectre étaient trop importantes pour pouvoir exploiter les signaux Raman des molécules [10]. Plus particulièrement, la chimiluminescence du radical  $C_2^*$  des flammes d'hydrocarbure riches est assez problématique pour les mesures multi-espèces. Les décalages Raman des molécules majoritaires en combustion tracés en fonction de la longueur d'onde d'excitation sur la Figure 1-5 montrent que la localisation des têtes de bandes d'émission  $A^3\Pi \rightarrow X^3\Pi$  de  $C_2$  en plusieurs endroits du spectre visible avec  $\Delta v = +1$  à 516,5 nm,  $\Delta v = -1$  à 563,5 nm et  $\Delta v = -2$  à 620 nm, rend impossible le non-chevauchement de cette émission intense (Figure 1-6) avec la diffusion Raman de toutes les molécules sondées, quelle que soit la longueur d'onde du laser dans le visible.

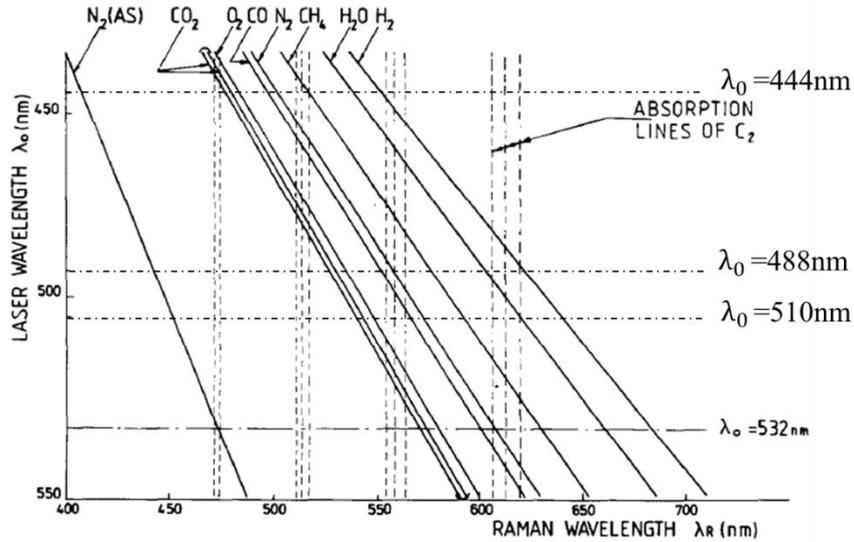


Figure 1-5 – Positions Raman des espèces chimiques en fonction de la longueur d'onde d'excitation [10] avec les longueurs d'onde d'excitation des lasers à colorant

Cette contribution du  $C_2$  sur le spectre collecté peut provenir de l'émission naturelle de la flamme mais aussi être induite par le laser comme le montre la Figure 1-6 où sont comparés des spectres collectés dans une flamme d'éthylène/air avec différentes énergies d'impulsion laser à 532 nm. Cette interférence induite par laser est d'origine fluorescente si la longueur d'onde d'excitation se situe sur une bande d'absorption du  $C_2$  mais peut également être liée à l'émission du  $C_2$  produit de la photolyse des suies et leurs précurseurs lorsque des hautes énergies lasers par impulsion sont utilisées dans le visible [11].

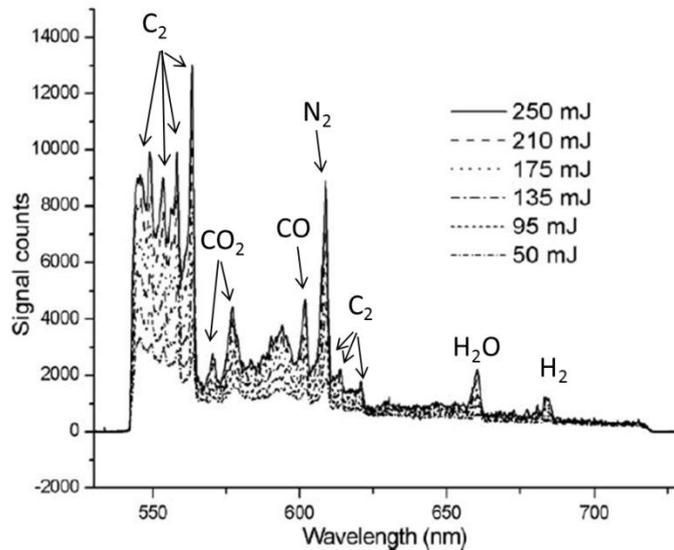


Figure 1-6 – Évolution du spectre collecté dans une flamme d'éthylène/air en fonction de l'énergie laser ( $\lambda_0=532$  nm) [11]

Pour éviter ces interférences induites par laser dans le spectre visible lors de mesures dans les flammes fuligineuses, une solution serait d'effectuer les mesures Raman à partir d'une source UV. D'ailleurs, l'intensité Raman étant inversement proportionnelle à  $\lambda_0$  à la puissance 4, recourir à des lasers de courtes longueurs d'onde constitue un moyen efficace d'obtenir un signal Raman important, même à faible énergie laser. Pour ces raisons, les lasers à excimères sont devenus très attrayants à partir des années 1990 pour les mesures Raman mono-coups dans les flammes turbulentes avec notamment les lasers KrF à 248 nm [12] [13] [14] et XeCL à 308 nm [15]. Néanmoins, d'autres problèmes d'interférences lumineuses liés à l'utilisation de ces sources UV ont été relevés. Ainsi la fluorescence du radical OH et de O<sub>2</sub> dans les flammes d'hydrogène [12] à laquelle s'ajoute la fluorescence des HAP dans le cas des flammes d'hydrocarbures riches [16] [15] [17] rendent les spectres Raman difficilement exploitables [18] [19].

Au début des années 2000, Meier et al. ont comparé les spectres Raman collectés dans une flamme d'éthylène/air riche à une longueur d'onde d'excitation à 532nm, à 489nm, à 355nm et à 266nm [16]. Leurs travaux ont montré que les interférences de C<sub>2</sub> dans le visible à 532nm étaient finalement moins pénalisantes pour les mesures Raman que ne l'était la fluorescence de OH et des HAP dans l'ultra-violet (Figure 1-7). Les auteurs préconisent ainsi pour les mesures Raman mono-coups en flammes riches d'hydrocarbures l'utilisation d'un laser Nd-YAG doublé en fréquence (532 nm) avec une énergie par impulsion de l'ordre du Joule. Ces conclusions montrent que l'usage de sources UV se limite aux mesures en flammes d'hydrogène.

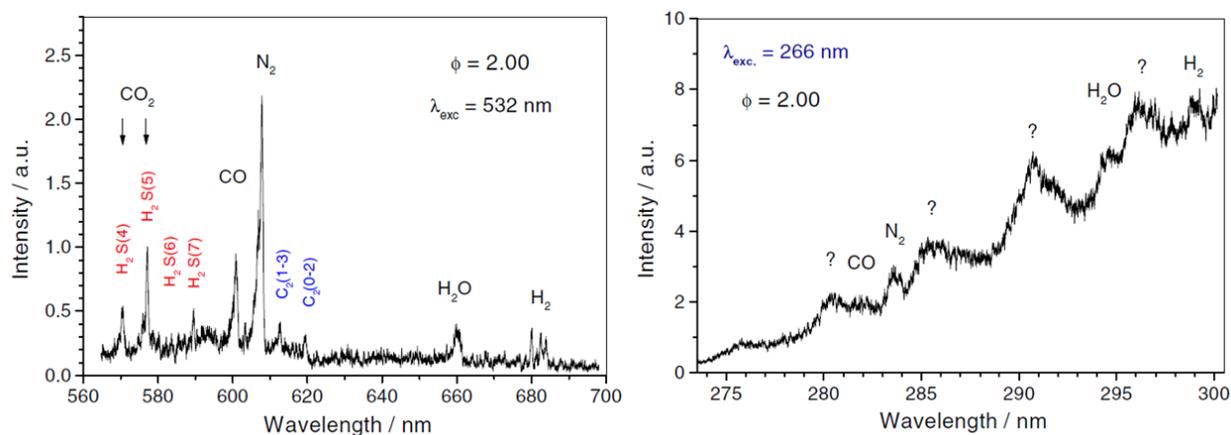


Figure 1-7 – Comparaison des spectres collectés dans une flamme éthylène/air riche à deux longueurs d'onde d'excitation [16]

Les lasers Nd-YAG doublés en fréquence sont des sources lasers très stables fournissant des impulsions lasers d'une grande finesse spectrale à 532 nm, homogènes spatialement, fortement polarisées et pour des

énergies par impulsion supérieures à plusieurs centaines de millijoules. Ces caractéristiques en font un système d'excitation particulièrement attractif pour la spectroscopie Raman. Néanmoins, sa courte durée d'impulsion empêche son utilisation lors de campagnes de mesures Raman dans les flammes turbulentes [18]. La brièveté de l'impulsion laser ( $\approx 10\text{ns}$ ) mène en effet à des irradiances très élevées au point de focalisation, provoquant l'apparition systématique de claquages optiques dès 200 mJ soit bien en dessous des énergies requises pour les mesures mono-coups ( $\approx 1\text{J}$ ).

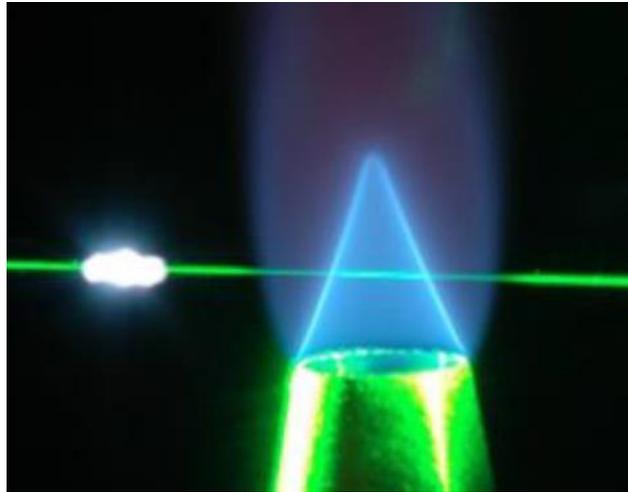


Figure 1-8 – Claquage optique par un faisceau laser 2xNd:YAG focalisé

Pour éviter ces flashes détonants qui ionisent le milieu étudié (Figure 1-8) et empêchent les mesures Raman mono-coups, des stratégies d'étirement de la durée de l'impulsion laser des lasers Nd :YAG furent développées à partir des années 2000. Une des solutions proposées consiste à recourir un dispositif extra-cavité composé de boucles de retard [20]. Dans cette méthode d'étirement, le faisceau laser est divisé en plusieurs boucles à l'aide de séparateurs. Chaque portion emprunte ensuite un chemin spécifique grâce à un jeu de plusieurs miroirs avant d'être superposée les unes aux autres à la sortie du « *stretcher* » avec un léger décalage temporel dû à leur chemin optique respectif, augmentant la durée de l'impulsion laser initial. La Figure 1-9 montre un exemple de dispositif à boucles de retard qui permet d'étirer la longueur de l'impulsion de 8,4 ns à environ 150 ns.

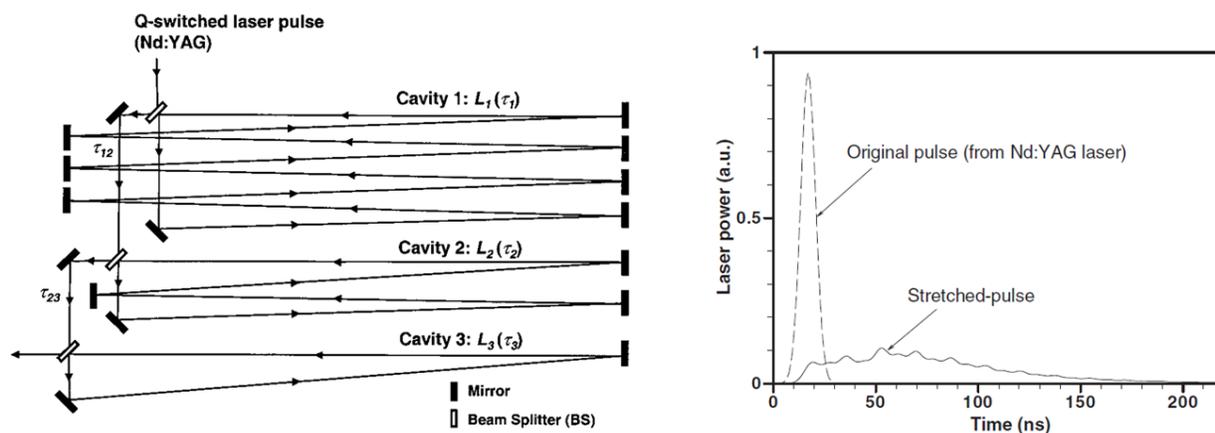


Figure 1-9 – Etirement d'une impulsion laser Nd-YAG par boucle de retard (montage expérimental à gauche [20] et profil temporel de l'impulsion à droite [21])

Ce dispositif extra-cavité bien qu'efficace présente malgré tout quelques inconvénients. À cause de la divergence intrinsèque du laser, le profil spatial est dégradé au cours de l'étirement. De plus, étant composé de nombreuses optiques, le *stretcher* est assez encombrant et nécessite d'être réaligné régulièrement. Enfin, l'étirement s'accompagne d'une baisse en énergie d'environ 20% par rapport à l'impulsion initiale [22].

L'allongement de l'impulsion peut être envisagé dans le laser afin de conserver des propriétés optiques d'impulsion laser similaires à celles d'un Nd:YAG classique, mais alors la durée de l'impulsion doit être étendue avant les étages d'amplification du système d'excitation. Ceci peut être réalisé par un étirement intra-cavité (en plaçant une cellule de White directement dans la cavité oscillatrice du laser Nd:YAG pour augmenter le nombre d'aller-retour du faisceau [23]) ou alors par découpage temporel d'un faisceau laser continu avec un modulateur composé de deux cellules de Pockels suivie d'amplifications successives qui conservent la mise en forme temporelle de l'impulsion [24] [25]. La mise en œuvre de ces allongements avant amplification permet d'atteindre des longueurs d'impulsion comprises entre 200ns et 1 $\mu$ s pour des énergies de 1,2J à 1,8J [24] [25].

Aujourd'hui, la plupart des chaînes d'excitation Raman pour la combustion turbulente utilisent des lasers Nd-YAG doublés en fréquence à longue durée d'impulsion, étirés par *stretcher* [26] [27] [28] ou par découpage d'une source laser continue [25]. Les points de fonctionnement de ces lasers (énergie par impulsion comprise entre 600 mJ et 1,8 J pour des durées d'impulsion de 150ns à 1 $\mu$ s) permettent de focaliser le faisceau dans les flammes monophasiques tout en restant en dessous du seuil de claquage optique de l'air à pression atmosphérique, estimé à 34 GW.cm<sup>-2</sup> [23]. Toutefois, les mesures Raman avec des systèmes d'excitations aussi énergétiques restent délicates dans certains cas de combustions comme

les flammes diphasiques [11] [29] [30] ou les flammes haute pression [23] [28] [31]. En effet, le seuil de claquage optique étant plus bas dans les milieux denses, ces phénomènes parasites peuvent réapparaître lorsque le faisceau traverse un nuage de gouttes ou des hublots.

- **Système de détection**

Le système de collection constitue la deuxième partie d'une chaîne de mesures par diffusion Raman spontanée. Son principe en combustion est schématisé Figure 1-10 et peut être résumé de la manière suivante. Un jeu de lentilles placé à 90° du faisceau laser collecte d'abord la diffusion Raman spontanée au sein du volume de mesure. Ces lentilles de collection ont souvent la particularité d'avoir une grande ouverture ( $f_D \leq 2$ ) afin de maximiser le signal Raman récupéré. Une fois collecté, le faisceau est réimagé sur la fente d'entrée d'un spectrographe. Celui-ci disperse la lumière collectée en fonction de la longueur d'onde pour que les informations spectrales soient enregistrées par un système de détection placé à la sortie du spectrographe.

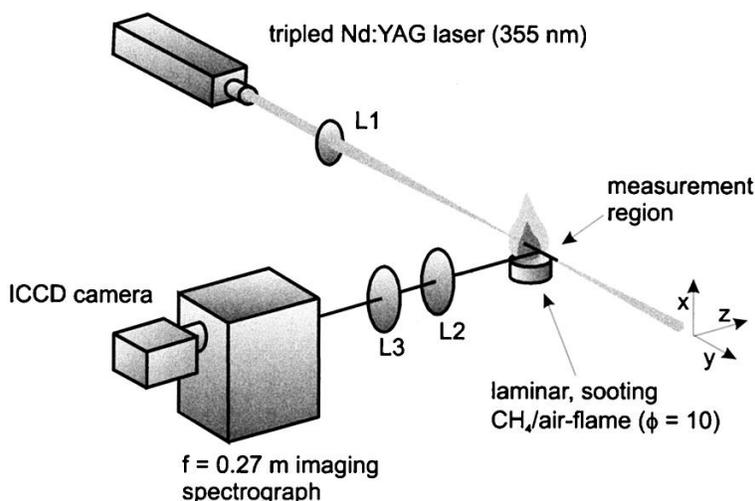


Figure 1-10 – Schéma de principe de la collection Raman [19]

Si le principe du système de collection n'a pas vraiment évolué depuis les premières mesures moyennes en flammes dans les années 1970, les éléments optiques composant les chaînes de collection se sont améliorés au rythme des avancées technologiques. Plus particulièrement, le système de détection a adopté plusieurs formes ces dernières décennies pour les mesures Raman en combustion turbulente.

Lors des premières campagnes de mesures mono-coups dans les années 1980, le système de détection consistait en un ensemble de photomultiplicateurs (PM) placés en sortie du spectrographe de sorte à couvrir la fenêtre spectrale de la diffusion Raman spontanée de chaque espèce à sonder [6] [32].

Le spectre Raman de chaque espèce était donc intégré sur la fenêtre définie par la taille du PM. Les mesures multi-espèces étaient ainsi simultanées, et caractérisées par un niveau de signal convenable pour des mesures mono-coups grâce au processus d'amplification des PM et à l'intégration spectrale du signal Raman. Néanmoins, avec ce système de détection, les chevauchements de l'émission de la flamme avec la diffusion Raman des espèces étaient particulièrement difficiles à estimer puisque l'information spectrale n'était pas conservée par les photomultiplicateurs [10]. De plus, ces mesures se limitaient à des mesures ponctuelles.

Les mesures Raman peuvent être résolues dans l'espace si le système de détection utilisé est une caméra. En effet, à l'aide d'un capteur bidimensionnel, l'information est enregistrée simultanément spectralement et spatialement sur une dimension le long du faisceau laser. C'est au début des années 1990 que l'usage des caméras intensifiées ICCD (pour Intensified Charge Coupled Device) s'est répandu pour les mesures Raman mono-coups 1D en flammes turbulentes [3]. L'utilisation d'un intensificateur est particulièrement intéressante en diagnostic optique puisque celui-ci amplifie le signal Raman reçu mais sert aussi de système d'obturation ultra-rapide jusqu'à 200 ps ce qui est très utile pour des mesures mono-coups dans des milieux fortement émissifs comme les flammes. En effet, comme la diffusion Raman ne dure que le temps de l'impulsion laser, il est plus qu'avantageux d'avoir des temps d'exposition courts pour limiter l'impact de l'émission continue de la flamme sur le spectre collecté. L'intensificateur offrant une efficacité quantique (c'est-à-dire le nombre de photons convertis en signal électrique) similaire à celle des photomultiplicateurs dans l'UV, les caméras ICCD furent couramment utilisées pour les mesures Raman avec des lasers à excimères [13] [15] [18]. Toutefois, le bruit de photon (*shot-noise*) associé au processus d'amplification de ces caméras intensifiées ainsi que la dégradation de la résolution spatiale des mesures par l'intensificateur constituent de sérieux inconvénients pour des mesures Raman mono-coups en flammes turbulentes.

Le retour des mesures Raman dans le spectre visible à partir des années 2000 a poussé les expérimentateurs à choisir des systèmes de détection plus adaptés à ces longueurs d'onde. Plus particulièrement, les caméras rétroéclairées Bi-CCD (pour Back-Illuminated Charge Coupled Device) ont suscité un vif intérêt [33]. Dans ses travaux [34], Miles a comparé les performances d'une caméra ICCD avec celles d'une Bi-CCD pour des mesures Raman mono-coups 1D à 532nm dans un moteur à combustion interne et en a conclu que le système rétroéclairé était finalement plus profitable grâce à sa haute efficacité quantique de l'ordre de 90% dans le visible (contre 40% pour les caméras ICCD) et l'absence de bruit induit par l'amplification des photons. La Figure 1-11 montre ainsi que pour un même nombre de photons collectés, le rapport signal sur bruit est bien plus important pour la caméra non-intensifiée que celle intensifiée, ce qui rend la caméra rétroéclairée particulièrement attrayante pour la détection de signaux de faibles intensités comme ceux de diffusion Raman spontanée.

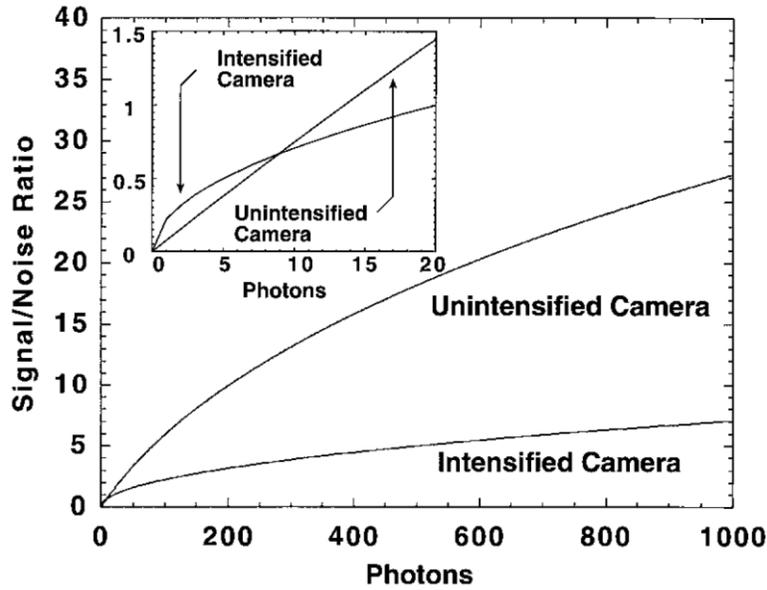


Figure 1-11 – Comparaison des performances de détection entre une caméra intensifiée et non-intensifiée [34]

Le principal désavantage des caméras non-intensifiées est que ces dernières ne disposent pas de leur propre système d'obturation, ce qui peut s'avérer très problématique pour les mesures dans un milieu fortement émissif, comme en combustion. En effet, dans le cas des capteurs *full-frame* requis pour une dynamique adaptée, si le capteur est continuellement exposé, les spectres de diffusion Raman des espèces sont rapidement noyés par l'émission continue de la flamme au cours de l'acquisition. Pour pallier cet inconvénient, des expérimentateurs ont donc mis au point des dispositifs d'obturations ultra-rapides [35] [36], dont deux exemples sont affichés en Figure 1-12. Leur principe de fonctionnement repose sur la rotation synchronisée de disques percés.

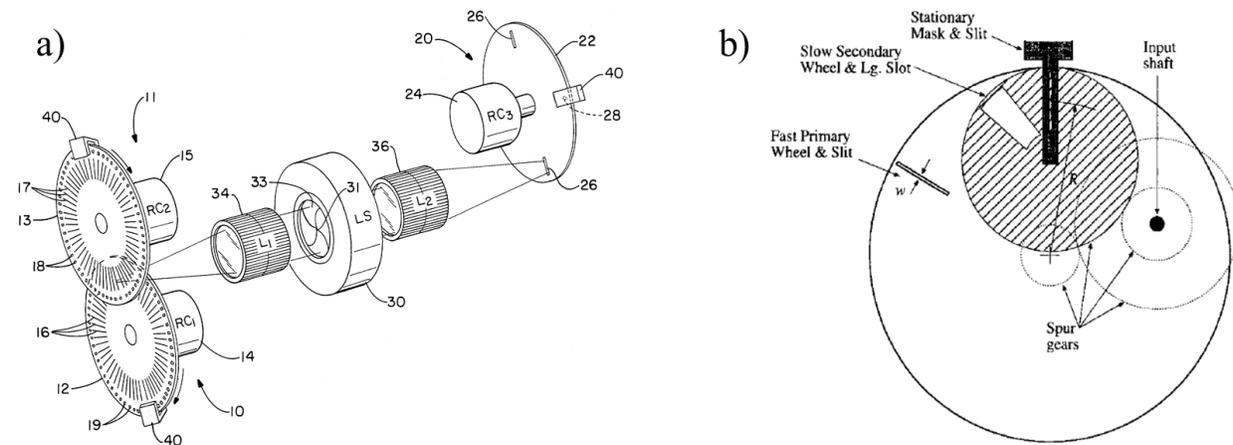


Figure 1-12 – Exemples de système d'obturation ultra-rapide pour l'utilisation de caméra rétro-éclairées (a : [35] et b : [36])

Au prix d'une diminution de la résolution spectrale des mesures due à la largeur des fentes sur les disques rotatifs (environ 800  $\mu\text{m}$ ), ces obturateurs sur-mesure permettent de réduire le temps d'exposition des caméras Bi-CCD à environ 10 microsecondes, limitant ainsi l'impact de l'émission de flamme sur les mesures. Cette courte durée reste néanmoins plus longue que celle de l'impulsion laser classique pour les mesures mono-coups (de 150 ns à 1  $\mu\text{s}$ ). Une stratégie pour avoir un temps d'exposition ajusté à la durée de l'impulsion laser consiste à recourir à un obturateur électro-optique ultra-rapide [37]. Plus de détails sur ce système composé d'une cellule de Pockels entre deux polariseurs croisés et qui tire profit de la forte polarisation de la diffusion Raman sont présentées en partie 2.2 de ce manuscrit.

Il est à noter que les interférences lumineuses induites par laser restent problématiques pour les mesures Raman quel que soit le système d'obturation utilisé. En effet, si un temps d'exposition court limite la contribution de l'émission continue de la flamme sur les spectres collectés, celui-ci n'a aucun impact sur la fluorescence induite par laser puisqu'elle est concomitante à la diffusion Raman des espèces. Ces interférences induites par laser étant complètement dépolarisées, une stratégie pour réduire leur contribution consiste à mettre au point un système de double détection afin de retirer la part non-polarisée à la part polarisée du spectre pour ne conserver que le signal Raman. En Figure 1-13, un exemple de spectre moyen collecté dans une zone fortement émissive d'une flamme de méthane montre que la soustraction de deux polarisations du spectre permet d'isoler convenablement la diffusion Raman polarisée des espèces majoritaires de combustion. Cette méthode de soustraction a été développée dans les années 1990 en spectroscopie Raman UV à cause des nombreuses sources de fluorescence induite par laser dans cette gamme de longueur d'onde [38] [39] et a récemment été appliquée par Magnotti et al. pour des mesures Raman dans le visible pour l'étude des flammes d'hydrocarbures fuligineuses turbulentes [40].

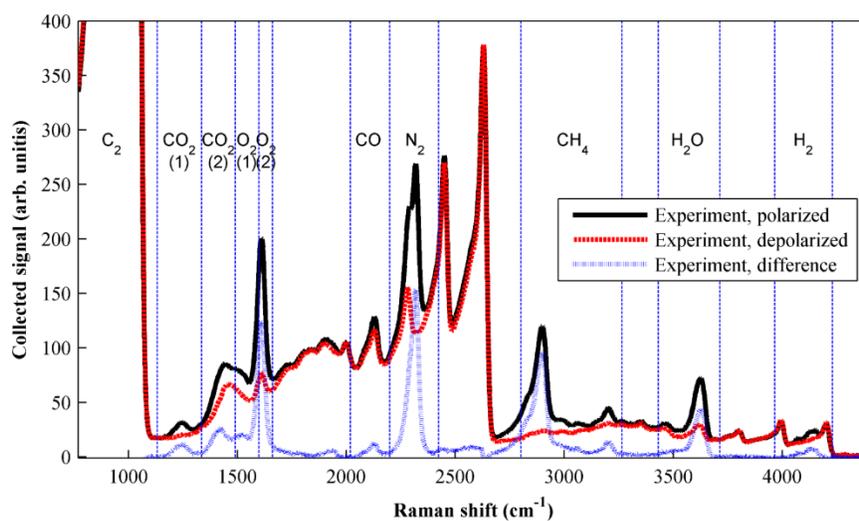


Figure 1-13 – Exemple de soustraction du spectre non-polarisé au spectre polarisé collecté dans une flamme fortement émissive [40]

En flamme turbulente, cette soustraction doit être faite à partir de deux mesures simultanées. Un double système de détection représentant un certain coût et alourdissant de manière non-négligeable le protocole expérimental, sa mise en place n'est pas systématique et est donc limitée à l'étude de milieux fortement émissifs.

Aujourd'hui, la plupart des chaînes des mesures Raman mono-coups disposent d'une caméra rétroéclairée associée à un obturateur ultra-rapide sur-mesure pour leur système de détection [21] [25] [26]. Néanmoins devant la difficulté à concevoir un système d'obturation efficace, les caméras ICCD sont encore utilisées par certains expérimentateurs pour des mesures Raman mono-coups en flammes turbulentes [22] [31].

### **1.2.2 Méthode de mesures quantitatives de concentration**

Si détecter des spectres Raman mono-coups en flammes représente déjà un vrai défi métrologique, extraire les informations multi-scalaires des spectres collectés pose aussi certaines difficultés. En effet, pour effectuer des mesures quantitatives d'une bonne précision, le calcul correct des sections efficaces Raman de chaque espèce chimique est essentiel. Celles-ci pouvant considérablement varier en fonction de la température, ce point est particulièrement critique pour les mesures en flammes. Les trois méthodes de mesures utilisées en diagnostic optique de combustion pour calculer les sections efficaces Raman et extraire les densités moléculaires des spectres Raman multi-espèces sont présentées dans ce paragraphe, dans l'objectif de comparer leur application pour des mesures en flammes turbulentes.

- **Méthode par ajustement de spectres**

La méthode par ajustement de spectre a été proposée au début des années 1970 par Lapp et al. pour la résolution des spectres Raman collectés dans les flammes [41]. Elle consiste à directement simuler les spectres Raman de chaque molécule sondée pour ensuite les ajuster aux spectres expérimentaux afin d'en extraire des mesures quantitatives de température et de densité.

Cette manière de procéder possède plusieurs avantages. Tout d'abord, la variation de la section efficace en fonction de la température pour les mesures de concentration est directement prise en compte par la modélisation du spectre. Ainsi, seule la mesure d'un spectre dans un milieu connu (l'air ambiant par exemple) est nécessaire pour étalonner toutes les mesures quantitatives de densités moléculaires. De plus, l'information spectrale étant conservée avec cette méthode, les éventuels chevauchements de signal Raman entre des molécules diffusant à des longueurs d'onde voisines (comme  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$  ou  $\text{CO}$  et  $\text{N}_2$ ) sont traités de manière rigoureuse. Les interférences lumineuses provenant d'émission de flamme ou de

fluorescence induite par laser peuvent également être identifiées puis corrigées si celles-ci se superposent à la diffusion Raman des molécules. Enfin, la distribution de population de la molécule peut également être extraite par minimisation du spectre synthétique pour des mesures de température absolue dans les flammes [42] ou dans les milieux hors-équilibre [4].

Cette stratégie de post-traitement a toutefois quelques désavantages qui peuvent limiter son application dans les flammes. Le premier inconvénient de la méthode est que sa précision est fortement dépendante de la fiabilité des données spectroscopiques utilisées pour la simulation des spectres. Si les modèles Raman des molécules diatomiques comme  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  ou  $CO$  sont aujourd'hui assez bien établis, la modélisation Raman des molécules polyatomiques comme  $CO_2$  et  $H_2O$  restent encore difficiles à mettre en œuvre pour les hautes températures rencontrées en combustion [27] [43]. Cette difficulté pour la simulation des spectres est encore accrue pour les hydrocarbures ou pour les alcools du fait du nombre important de modes de vibration animant ces molécules réactives de taille importante. Par ailleurs, le temps de post-traitement relativement long nécessaire à la minimisation des spectres expérimentaux peut constituer aussi un désavantage, notamment lorsque le nombre de transitions Raman nécessaire à la simulation du spectre est élevé. Enfin, puisqu'avec cette méthode ce sont des spectres brutes qui sont collectés, la minimisation de spectres trop bruités mène à une dispersion des mesures mono-coups qui peut s'avérer pénalisante pour l'étude des flammes turbulentes.

- **Méthode par inversion de matrice ou méthode par étalonnage**

Un moyen d'obtenir plus de signal en mesures mono-coups consiste à intégrer l'intensité Raman des molécules sur des fenêtres spectrales directement sur le détecteur, comme avec un photomultiplicateur. Les informations quantitatives de densités moléculaires sont ensuite extraites de ces signaux intégrés à l'aide d'étalonnages préalablement effectués dans des milieux de température et de composition connues. Néanmoins dans le cas des flammes, la diversité des densités moléculaires, des variations de section efficace Raman avec la température, ainsi que les éventuels chevauchements des émissions parasites rendent cette procédure d'étalonnage particulièrement délicate. En 1990, Dibble et al. ont défini un protocole expérimental qui systématise cette procédure d'étalonnage pour des mesures quantitatives multi-espèces en flamme [32].

Le principe de leur méthode consiste à calculer chaque densité moléculaire  $N_j$  telle que :

$$S_i = c_{ij}(T).N_j \quad (1-8)$$

Où  $S_i$  est égal à l'intensité du signal intégrée entre des bornes spectrales fixes du système de détection. Les coefficients  $c_{ii}$  correspondent à la réponse Raman de la molécule dans les bornes spectrales de  $S_i$  (*bandwidth factor*) tandis que les coefficients  $c_{ij}$  sont les facteurs de chevauchement représentatifs de chaque contribution lumineuse dans les bornes spectrales de  $S_i$  (*cross-talk factors*). Ces coefficients, qui évoluent avec la température selon un polynôme d'ordre 5, sont déterminés à travers une série d'étalonnages dans l'air ambiant, dans des gaz chauffés, ainsi que dans des flammes plates laminaires à plusieurs conditions de richesses. Finalement, les densités multi-espèces sont obtenues en inversant une matrice du type suivant :

$$\begin{bmatrix} N_{CO2} \\ N_{O2} \\ N_{CO} \\ N_{N2} \\ N_{CH4} \\ N_{H2O} \\ N_{H2} \\ \tilde{S}_{560} \\ \tilde{S}_{bck} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & & & & & & & & \\ & c_{21} & c_{22} & & & & & & & \\ & & & c_{33} & c_{34} & & & & & \\ & & & c_{43} & c_{44} & & & & & \\ & & & & & c_{55} & c_{56} & & & \\ & & & & & & c_{66} & c_{67} & c_{68} & c_{69} \\ & & & & & & & c_{76} & c_{77} & c_{78} & c_{79} \\ & & & & & & & & & c_{85} & c_{87} & c_{88} & c_{89} \\ & & & & & & & & & & & & c_{99} \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} S_{CO2} \\ S_{O2} \\ S_{CO} \\ S_{N2} \\ S_{CH4} \\ S_{H2O} \\ S_{H2} \\ S_{560} \\ S_{bck} \end{bmatrix} \quad (1-9)$$

La température dans le volume de mesures est requise pour calculer correctement les coefficients  $c_{ij}$  de la matrice. Plusieurs méthodes de thermométrie peuvent être utilisées [44] mais la méthode la plus usuelle consiste à coupler les mesures Raman à des mesures de diffusion Rayleigh afin de recourir à la thermométrie issue de ce signal de diffusion élastique. Celui-ci étant proportionnel à la température mais aussi à la composition du volume de mesure, l'inversion de matrice est alors résolue de manière itérative afin d'extraire simultanément la température et les densités moléculaires multi-espèces.

La méthode par inversion de matrice dispose de plusieurs atouts pour les mesures Raman en flamme. Tout d'abord, l'intégration spectrale des signaux Raman repousse le seuil de détectabilité des espèces chimiques, ce qui rend la technique particulièrement attrayante pour des mesures mono-coups en flammes turbulentes. De plus, l'utilisation de spectres intégrés limite également l'impact du bruit de lecture sur les mesures, réduisant ainsi les incertitudes sur les mesures de concentrations. Enfin, la précision des mesures quantitatives n'étant fondée que sur des étalonnages, aucune information sur la spectroscopie des molécules n'est nécessaire pour résoudre les spectres Raman des molécules même les plus complexes.

Toutefois, si l'intégration des fenêtres spectrales permet d'avoir des mesures avec un meilleur rapport signal sur bruit, cet avantage a une contrepartie puisque l'information spectrale n'est plus

conservée. La prise en compte des chevauchements des signaux Raman avec des interférences lumineuses devient alors très délicate et nécessite l'application de corrections bien définies. L'élaboration de la matrice de coefficients nécessite alors un étalonnage minutieux de toutes les espèces sur une gamme étendue de températures, et en différentes proportions moléculaires et conditions de combustion qui doivent être représentatives des flammes analysées. Cette procédure d'étalonnage demeure assez longue et doit être répétée une voire plusieurs fois par jour, ce qui rend le protocole expérimental de la méthode par inversion de matrice relativement lourd.

- **Méthode hybride**

La méthode hybride est une stratégie de post-traitement des mesures Raman qui a été proposée par Fuest et al. aux débuts des années 2010 afin de combiner les avantages de la méthode par inversion de matrice avec ceux de l'ajustement spectral [45]. Cette méthode consiste à utiliser une librairie de spectres synthétiques Raman plutôt qu'une série d'étalonnage pour déterminer la dépendance en température des coefficients  $c_{ij}$  de la matrice. Cette stratégie rend la précision des mesures de concentrations moins dépendante de la procédure d'étalonnage, qui se voit ainsi allégée. Toutefois, la mise en œuvre de cette méthode ne permet pas de complètement s'affranchir des mesures d'étalonnages pour les espèces non-modélisées (typiquement les hydrocarbures). De plus, puisque dans cette méthode les signaux Raman sont encore intégrés spectralement, les cas de chevauchements restent assez délicats à traiter et nécessitent souvent des corrections [46]. Il est à noter que puisqu'aucun ajustement spectral n'est effectué dans cette méthode de post-traitement, celle-ci correspond plus à une amélioration de la méthode par inversion de matrice qu'à une méthode rigoureusement hybride.

### 1.2.3 Applications en flammes turbulentes

Dans la partie précédente, les deux méthodes de post-traitements des spectres Raman ont été introduites. L'une est fondée sur la simulation et l'ajustement de spectres synthétiques tandis que l'autre repose sur une procédure itérative d'inversion de matrice construite à partir d'une série d'étalonnages et parfois de spectres simulés. Ce paragraphe récapitule la mise en œuvre de ces deux méthodes pour les mesures multi-scalaires en flamme turbulente depuis les années 1970.

- **Prééminence historique de la méthode par inversion de matrice**

Introduite dès 1972, la méthode par ajustement des spectres Raman a permis d'effectuer des mesures de température et de concentration d'espèces diatomiques comme  $H_2$  ou  $N_2$  dans les flammes [42] [47]. Le développement de cette méthode s'est poursuivi jusqu'au début des années 1980 avec des

premières simulations du spectre Raman à haute température de molécules polyatomiques comme H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> [48] [49] [50]. Cependant, les dispositifs expérimentaux de l'époque ayant des capacités d'excitation et de détection limitées, de longs temps d'exposition étaient nécessaires pour collecter les spectres. Pour cette raison, les mesures par ajustement de spectres se limitèrent d'abord à l'étude de flammes laminaires.

À cause de la faible section efficace de la diffusion Raman, les premières mesures en flammes turbulentes en 1981 ont imposé l'utilisation de photomultiplicateurs comme système de détection. Ces derniers offraient en effet une bonne sensibilité et l'intégration spectrale du signal collecté permettait de détecter le signal de diffusion Raman des espèces en flamme, même en mono-coup. La méthode par ajustement des spectres étant rendu impossible par la perte de l'information spectrale, les mesures quantitatives instantanées furent alors exclusivement effectuées à l'aide d'étalonnages. Plusieurs procédures se sont succédé au cours des années 1980, permettant de caractériser des flammes de diffusion turbulentes d'hydrogènes [6] ou de méthane [10] pour finalement converger vers la procédure par inversion de matrice proposée par Dibble et al. en 1990 [32].

Les informations multi-scalaires apportées par cette méthode par inversion de matrice ont rencontré un vif succès à partir des années 1990 pour développer et éprouver les modèles pour la combustion turbulente [51]. Plus particulièrement, les mesures Raman multi-espèces ont présenté un grand intérêt pour l'étude de la structure des flammes turbulentes non-prémélangées [52] puisque la fraction de mélange telle que définie par Bilger et al. est directement calculée à partir de la fraction massique atomique de carbone, d'oxygène et d'hydrogène de chaque espèce majoritaire mesurée [53]. Ces mesures mono-coups de fraction de mélange ont mis en évidence des phénomènes de diffusions préférentielles des molécules dans la flamme dans plusieurs configurations de combustion turbulente d'hydrogène [6] [54] [55] [56] ou de méthane [7] [57]. Ces informations multi-scalaires mono-coups pouvaient également être complétées par des mesures quantitatives et instantanées de OH [56] ou de NO [58] [59] en couplant les mesures Raman avec des mesures de fluorescence induite par laser.

L'intégration sur les chaînes de mesures au cours des années 1990 de capteurs bidimensionnels aurait pu marquer un retour de la méthode par ajustement spectral. Néanmoins, celle-ci restant pénalisée par la faible intensité des spectres mono-coups collectés, c'est la méthode par inversion de matrice qui continua d'être privilégiée : en regroupant les pixels de la caméra dans des fenêtres spectrales avant la conversion analogique/numérique (*on-chip binning*), le signal Raman intégré des molécules devenait satisfaisant pour des mesures 1D mono-coups [18]. Les informations multi-espèces résolues dans l'espace par la diffusion Raman spontanée ont ainsi trouvé un nouvel intérêt pour les modèles de combustion : la mesure du gradient de fraction de mélange dans la direction de propagation du faisceau laser a permis

d'extraire des informations de dissipations scalaires des flammes d'hydrogène [14] ou de méthane [60] [61] [62] mettant en évidence les interactions entre la chimie et la turbulence des flammes.

Au milieu des années 2000, la méthode par ajustement de spectres fut appliquée par D. Geyer pour résoudre les spectres Raman mono-coups collectés dans une flamme turbulente à jets opposés verticalement, dans une configuration où les mesures d'étalonnages dans une flamme plate nécessaires à la méthode par inversion de matrice étaient impossibles à mettre en œuvre [22]. Le système d'excitation utilisé (une impulsion de 720 mJ à 532 nm produit par un laser 2xNd:YAG et étirée à 150 ns par *stretcher*) ainsi que le système de détection (une caméra ICCD à environ 40% d'efficacité quantique) apportaient un niveau de signal suffisant pour des mesures mono-coups résolues spectralement. Ainsi, au cours de ses travaux [27], D. Geyer ajouta la modélisation du spectre Raman de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O à RAMSES, une librairie de spectres synthétiques initiée en 1996 pour la simulation des molécules diatomiques à haute température [63]. Ce regain d'intérêt pour la méthode par ajustement spectral fut néanmoins de courte durée [64] puisque les avantages de la simulation des spectres furent finalement absorbés quelques années plus tard par l'intégration de la librairie RAMSES dans les calculs par inversion de matrice qui donna naissance à la méthode hybride [45].

Si depuis la mise en œuvre de la méthode hybride à partir des années 2010, les cas de combustion étudiés se sont de plus en plus diversifiés avec des mesures en flammes stratifiées [65] [66] ou dans les oxyflammes [67], les avancées les plus importantes portent sur l'extension des mesures Raman à de nouvelles molécules, notamment combustibles. En effet, les campagnes de mesures Raman mono-coups portant majoritairement sur l'analyse de flammes turbulentes d'hydrogène ou de méthane depuis les années 1980, des efforts particuliers ont été fournis ces dernières années par Fuest et al. pour l'analyse de flammes de diméthylether (DME) [68] [69] et par Magnotti et al. pour l'élaboration de librairies empiriques des spectres de molécules hydrocarbures (méthane, éthylène, éthane, DME, formaldéhyde et propane) [70] [71].

Cette synthèse des mesures Raman pour l'analyse de la combustion turbulente montre que depuis les premières mesures en 1981, la méthode par inversion de matrice a été de manière quasi-systématique privilégiée pour les mesures mono-coups, principalement pour des raisons historiques d'efficacité des systèmes de collection. Cette méthode est devenue au fil des années un outil de référence pour la description locale et instantanée de l'état thermo-chimique d'une grande variété de flammes turbulentes, fournissant ainsi des informations précieuses pour la compréhension et la modélisation des interactions entre la chimie et la turbulence des flammes [72] [71]. Toutefois, si la méthode par inversion de matrice offre des mesures multi-scalaires d'une grande précision pour l'étude de flammes turbulentes gazeuses,

peu lumineuses et non-confinées, ses performances se voient limitées dans des cas de combustion moins favorables.

- **De nouvelles opportunités pour la méthode par ajustement spectral**

Le développement de systèmes d'excitation très énergétiques et d'appareils de détection ultrasensibles donne aujourd'hui un nouveau souffle aux méthodes de résolution par ajustement spectral dont le développement fut jusqu'à présent limité par l'intensité des spectres collectés en mono-coup. Plus particulièrement, cette stratégie de post-traitement des mesures dispose d'un potentiel de mesures considérable pour explorer des cas de combustion habituellement hostiles aux mesures Raman effectuées par inversion de matrice.

Les flammes fuligineuses ont toujours représenté un challenge pour les mesures Raman mono-coups puisque le signal Raman des molécules est souvent noyé par les interférences lumineuses générées dans la flamme, notamment avec le spectre d'émission de  $C_2$  d'origine naturelle ou induit par laser et l'incandescence induite par laser. Dans la méthode par inversion de matrice, des mesures d'étalonnage préalablement effectuées dans une flamme fuligineuse connue permettent d'estimer ce chevauchement pour retirer sa contribution au signal Raman des molécules. Néanmoins, cette correction obtenue à partir de flammes laminares s'avère parfois trop approximative pour les spectres collectés en flammes turbulentes. Pour effectuer des mesures Raman correctes dans ces flammes lumineuses, les expérimentateurs doivent alors recourir à des systèmes de double détection [40] voire à d'autres techniques de mesures comme la LIF à deux photons pour les espèces très impactées par les interférences, comme CO [73]. Dans la méthode par ajustement de spectre, l'information spectrale étant conservée, les interférences lumineuses sont facilement identifiables pour chacun des spectres mono-coups collectés. En ajustant des modèles empiriques ou synthétiques d'émission pour soustraire de manière rigoureuse et automatique les interférences lumineuses, des mesures Raman quantitatives précises pourraient être obtenues dans les flammes turbulentes même fuligineuses.

L'analyse par spectroscopie Raman des flammes haute pression pose aussi certaines difficultés, notamment à cause de la présence de parois limitant l'angle solide de collection et de l'endommagement des hublots par la forte irradiance laser requise pour les mesures mono-coups [28]. Dans le cas des mesures par inversion de matrice, s'ajoute à ces difficultés pratiques le fait que la procédure d'étalonnage est grandement complexifiée par l'ajout du paramètre de pression. Par ailleurs, l'étalonnage peut s'avérer très contraignant si un brûleur standard est difficile voire impossible à mettre en place dans la chambre haute pression. Avec l'ajustement spectral, la justesse des mesures de concentration ne dépend que d'un

étalonnage dans l'air ambiant. Un protocole expérimental fondé sur une méthode de minimisation des spectres possède alors un solide avantage pour s'intégrer facilement sur n'importe quelle installation haute pression de laboratoire ou semi-industrielle pour l'étude de flammes en milieu confiné.

Bien que les flammes diphasiques soient omniprésentes en propulsion, seuls quelques travaux datant des années 1990 rapportent des analyses de flammes diphasiques par spectroscopie Raman [17] [74] [30]. Cette rareté s'explique par le fait que la thermométrie Rayleigh classiquement utilisée en Raman se voit systématiquement biaisée par la diffusion de Mie intense des gouttes, faussant la procédure itérative d'inversion de matrice pour les mesures de concentrations multi-espèces. Une technique de thermométrie uniquement fondée sur l'ajustement des spectres Raman mono-coups constitue alors une solution alternative et efficace pour contourner ces problèmes d'interférences liés à la présence des gouttes dans l'écoulement, pour accéder aux informations multi-scalaires des flammes diphasiques.

En thermométrie Raman, les mesures mono-coups sont habituellement extraites par minimisation des spectres Raman de  $N_2$  [24] [25], c'est-à-dire une molécule diatomique dont les propriétés spectroscopiques sont assez bien établies dans la littérature. Or dans certains cas de combustion, cette molécule thermomètre peut être absente. C'est notamment le cas pour les flammes d'hydrocarbures non-prémélangées ou les oxyflammes, poussant à devoir extraire la température à partir du spectre Raman d'autres molécules comme  $CH_4$  ou  $CO_2$ . La modélisation Raman de ces molécules polyatomiques est cependant particulièrement complexe du fait du nombre important de transitions Raman à haute température. Pour cette raison, les mesures effectuées par minimisation du spectre de ces molécules sont assez rares et limitées en précision dans la littérature [43]. Toutefois, les spectroscopistes ayant fourni des efforts importants ces dernières années pour améliorer la modélisation Raman à haute température de ces molécules polyatomiques [75] [76], l'ajustement de leurs spectres mono-coups prend un tout nouvel intérêt pour la mise en place de thermométries alternatives dans les flammes turbulentes.

Dans ce nouveau contexte, l'objectif de cette thèse est d'exploiter pleinement le potentiel de la mesure par ajustement de spectres en développant la chaîne de mesures Raman mono-coups et le code de simulation de spectres du CORIA et ainsi montrer que cette stratégie de post-traitement constitue non seulement une alternative sérieuse à la méthode par inversion de matrice pour des mesures Raman mono-coups en combustion, mais également une solution pertinente pour des mesures innovantes dans les flammes ordinairement hostiles aux procédures par étalonnage.

## **CHAPITRE 2. CHAÎNE DE MESURES MONO-COUPS ET MODELISATION DES SPECTRES RAMAN**

Cette thèse s'inscrit dans le projet de développement d'une plateforme de métrologie laser pour la mesure instantanée et simultanée de température et de concentrations multi-espèces dans les écoulements réactifs. Depuis 2007, une chaîne de mesures fondée sur l'ajustement de spectres de diffusion Raman spontanée est développée au CORIA pour le diagnostic de la combustion turbulente [23] [25] et des milieux hors-équilibre [24]. Le protocole du CORIA repose ainsi à la fois sur le développement d'une chaîne de mesures expérimentale et d'un code numérique pour la simulation multi-espèces des spectres Raman. Dans ce chapitre, ces deux aspects de la plateforme sont exposés. Le dispositif expérimental pour les mesures mono-coups 1D est d'abord décrit avec son système d'excitation et son système de collection puis la librairie du CORIA pour la simulation de spectre Raman est présentée.

### **2.1 Système d'excitation**

Comme expliqué dans le chapitre 1, les mesures Raman mono-coups en flamme nécessitent des impulsions laser très énergétiques pour compenser la faible section efficace de la diffusion inélastique, et d'une durée suffisamment longue pour éviter l'apparition de phénomènes optiques non-linéaires au point de focalisation. La plateforme Raman du CORIA dispose d'un système d'excitation répondant à ces deux critères.

#### **2.1.1 Laser Agilite**

Le système d'excitation utilisé est un laser Nd-YAG Agilite, développé par Continuum, générant des impulsions laser à haute énergie et à durée d'impulsion variable par allongement en intra-cavité par découpage d'un laser continu. Le CORIA dispose d'une version sur-mesure depuis 2012 pour des impulsions lasers à 532 nm avec une énergie de l'ordre du joule pour une durée de 200 ns à 1  $\mu$ s (Figure 2-1). Ce système laser a été mis à niveau au cours de la thèse et est maintenant capable de fournir des impulsions laser pour une énergie de l'ordre de 1,8 J sur 1  $\mu$ s.

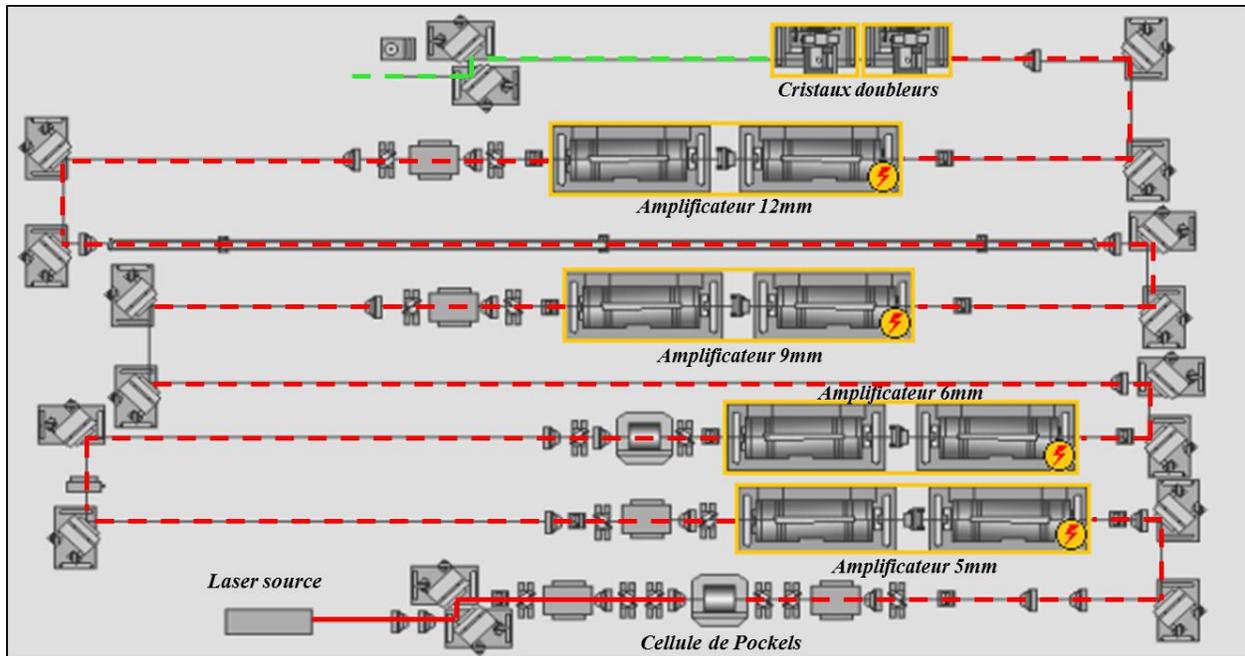


Figure 2-1 – Schéma de fonctionnement de la version sur-mesure du laser Agilite (Continuum)

Le laser débute avec une source lumineuse pompée par diode SLM à 1064 nm d'une puissance d'environ 750 mW. Ce faisceau laser continu traverse ensuite un modulateur pour y être découpé temporellement. Le modulateur est composé de deux cellules de Pockels, dont les ouvertures dépendent du signal électrique envoyé par un générateur de forme arbitraire (AWG). Le profil de l'impulsion électrique générée par le AWG peut être ajusté par ordinateur pour optimiser la durée et la forme de l'impulsion laser. Dans cette étude, le profil temporel de l'impulsion laser a la forme d'un créneau de 1  $\mu$ s afin d'éviter les irradiances trop élevées au point de focalisation (mesuré par photodiode en Figure 2-2).

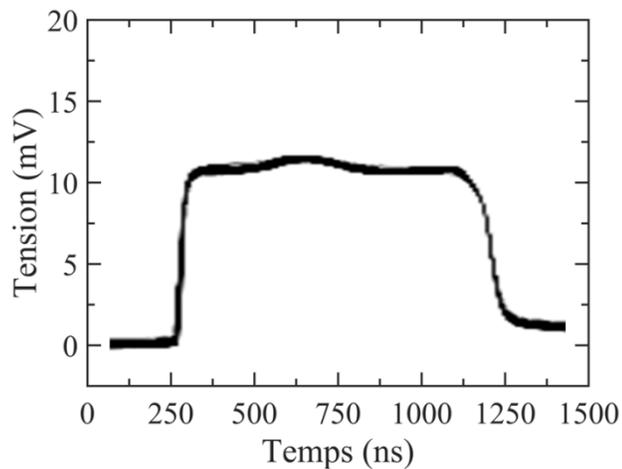


Figure 2-2 – Profil temporel de l'impulsion laser (durée d'impulsion  $\approx$  1000ns)

L'impulsion laser est ensuite amplifiée à travers quatre étages d'amplification composés de barreaux Nd-YAG de 5 mm, 6 mm, 9 mm et 12 mm de diamètre respectivement, pompés à 10 Hz par lampes flash. Juste avant la sortie du bloc laser, deux cristaux doubleurs KTP convertissent le faisceau infra-rouge. Avec un accord de phase optimisé des deux cristaux, des impulsions laser d'environ 1,8 J sont obtenues à 532 nm (Tableau 2-1).

Tableau 2-1 – Énergie mesurée en fonction de la position dans le laser Agilite

Position	Énergie (mJ)
Sortie de l'amplificateur de 5 mm ( $\lambda=1064\text{nm}$ )	< 0,1
Sortie de l'amplificateur de 6 mm ( $\lambda=1064\text{nm}$ )	10
Sortie de l'amplificateur de 9 mm ( $\lambda=1064\text{nm}$ )	720
Sortie de l'amplificateur de 12 mm ( $\lambda=1064\text{nm}$ )	2900
Sortie des deux cristaux doubleurs ( $\lambda=532\text{nm}$ )	1820

En sortie de bloc laser, le faisceau fait 12 mm de diamètre avec un profil spatial homogène grâce à la ré-imagerie entre toutes les paires d'amplificateurs pour limiter la création d'anneaux de diffraction qui pourraient être source de claquage optique (Figure 2-3).

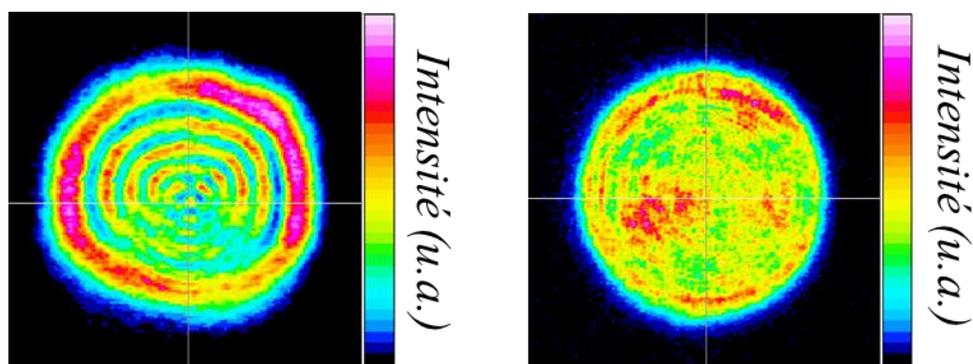


Figure 2-3 – Profil spatial du faisceau laser sans ré-imagerie (à gauche) et avec ré-imagerie des amplificateurs (à droite)

### 2.1.2 Alignement du faisceau

En sortie du bloc laser, un périscope composé de deux miroirs à haute tenue aux flux ( $20 \text{ J.cm}^{-2}$  à 1064 nm) et à haute réflectivité (supérieur à 99,5%) oriente et aligne le faisceau laser par rapport au

brûleur. Le pointé du laser est estimé à  $\pm 40$   $\mu\text{rad}$ . Une lame demi-onde traitée antireflet à 532 nm oriente la polarisation de telle sorte que le champ électrique soit perpendiculaire au plan de diffusion. L'impulsion laser traverse ensuite un séparateur de faisceau HBS-532-100-1C-10 qui dévie 1% de l'impulsion laser à  $10^\circ$  pour des mesures d'énergie avec un joulemètre Gentec EO (modèle SOLO 2 QE25LP-S-MB). Dans les expériences, les fluctuations d'énergie tir-à-tir calculées sur plus de 500 impulsions laser sont de l'ordre de 0,7%.

Le faisceau laser quasiment gaussien ( $M^2=1,55$ ) est ensuite focalisé par une lentille convergente traitée antireflet de 1000 mm de distance focale. Grâce à cette longue focale, le diamètre du faisceau est de l'ordre de 120  $\mu\text{m}$  sur plusieurs mm autour du point de focalisation, conduisant à une irradiance d'environ  $18 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , c'est-à-dire en dessous du seuil d'apparition des phénomènes optiques non-linéaires (estimé  $34 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$  [23]). Enfin, le faisceau est stoppé par un piège à lumière refroidi à l'eau (10BDWC01-2 de la marque Standa).

## 2.2 Système de collection et de détection

Une fois le laser focalisé dans la flamme, la diffusion Raman spontanée des espèces chimiques doit être collectée. L'ensemble de la chaîne de collection Raman du CORIA est visible en Figure 2-4 et les différents éléments optiques la composant sont décrits dans les prochains paragraphes.

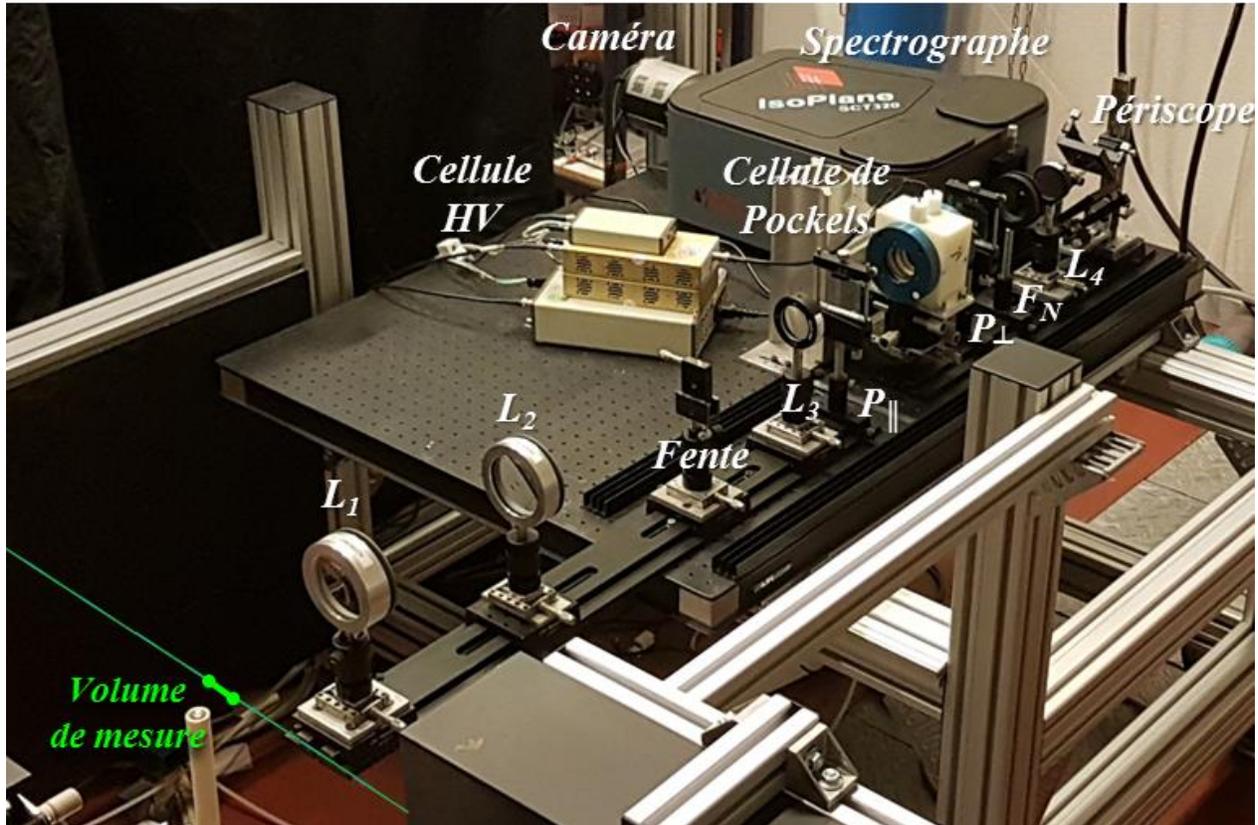


Figure 2-4 – Photographie de la chaîne de collection Raman du CORIA

### 2.2.1 Chaîne de collection

La lumière provenant du volume de mesure est collectée par un premier télescope illustré en Figure 2-5. Celui-ci est composé de deux lentilles convergentes  $L_1$  et  $L_2$  de 75 mm de diamètre, achromates pour limiter les aberrations chromatiques et traitées antireflet pour maximiser la transmission. La distance focale de la lentille  $L_1$  est de 150 mm, garantissant un angle solide de collection important ( $f_D$  égal à 2) pour la diffusion Raman spontanée. Une fois collimatée par  $L_1$ , l'image du faisceau laser est focalisée sur une fente avec un grandissement de 2 grâce à une lentille  $L_2$  de 300 mm de distance focale. La fente, ouverte à environ 300  $\mu\text{m}$ , élimine les sources lumineuses qui émettent en dehors du plan du faisceau laser.

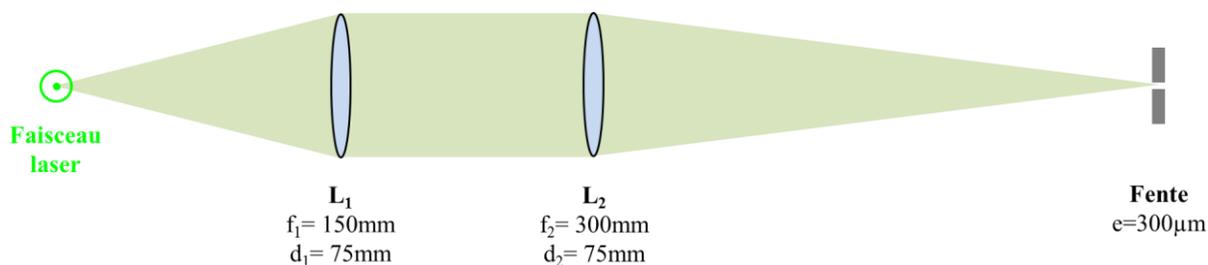


Figure 2-5 – Premier télescope de la chaîne de collection

Après avoir traversé ce filtre spatial, la lumière collectée est réimagée par un second télescope illustré en Figure 2-6. Celui-ci est composé de deux lentilles convergentes  $L_3$  et  $L_4$  de 50mm de diamètre, également achromates et traitées antireflet. La distance focale de  $L_3$  est égale à 200mm pour conserver l'ouverture de  $L_2$  ( $f_D$  égal à 4). Dans la zone collimatée du télescope se trouve une cellule de Pockels de 50mm de diamètre entre deux polariseurs croisés. Cet ensemble joue le rôle d'obturateur électro-optique et son fonctionnement est décrit plus loin dans ce chapitre.

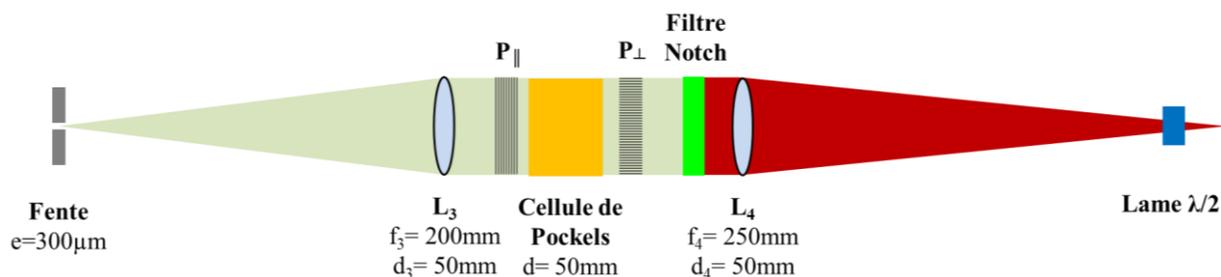


Figure 2-6 – Second télescope de la chaîne de collection

Sur ce montage optique, la lumière provenant de la diffusion élastique est absorbée par un filtre Notch NF03-532E (Semrock) placé dans la zone collimatée du télescope afin de conserver des performances de coupure optimale. Grâce à ses bonnes propriétés optiques (Figure 2-7) le filtre coupe la diffusion Rayleigh de manière efficace (densité optique supérieure à 6 à 532 nm) et raide (largeur de coupure d'environ 17 nm) tout en offrant une transmission stable et supérieure à 95 % dans le reste du spectre visible pour collecter la diffusion Raman des espèces. Aucune perte de signal n'est à déplorer dans cette zone collimatée de grande ouverture (50 mm de diamètre) grâce au diamètre sur-mesure du filtre (ouverture supérieure à 50 mm, monture comprise).

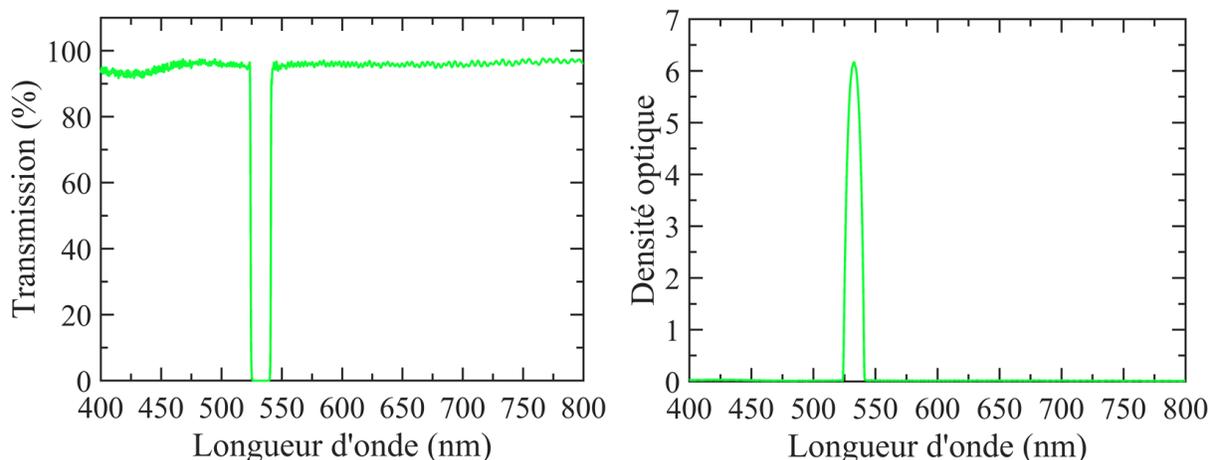


Figure 2-7 – Performances du Filtre Notch NF03-532E (Semrock)

L'image du faisceau laser est de nouveau focalisée par une lentille  $L_4$  de 250 mm de focale pour atteindre l'entrée du spectrographe-imageur. Un périscope composé de deux miroirs d'une réflectivité supérieure à 99% et de 50 mm de diamètre tourne à  $90^\circ$  l'image horizontale du faisceau et l'aligne sur la fente verticale du spectrographe. Une lame demi-onde située juste avant la fente ajuste la polarisation de la lumière entrante pour optimiser la transmission du spectrographe.

### 2.2.2 Spectrographe imageur

Pour des mesures 1D résolues spectralement, la chaîne de collection dispose d'un spectrographe-imageur Isoplan 320i (Princeton Instruments). Son principe de fonctionnement est résumé sur la Figure 2-8.

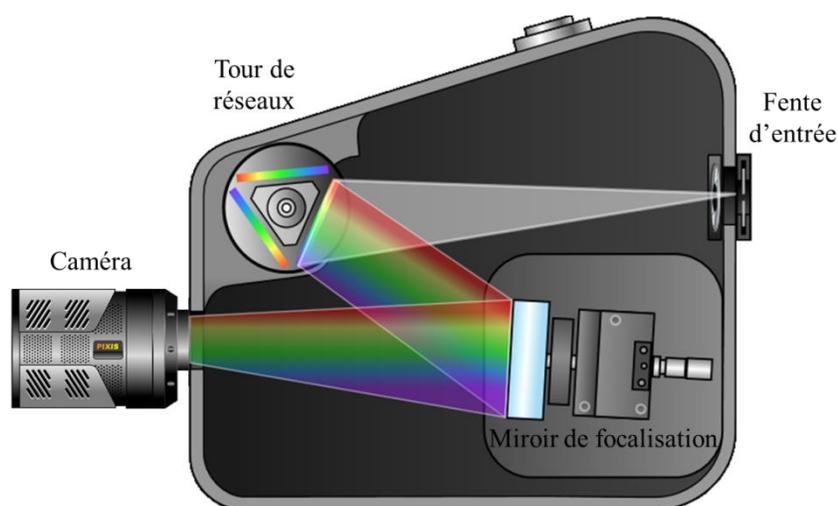


Figure 2-8 – Principe de fonctionnement du spectrographe-imageur Isoplan 320i (Princeton Instruments)

Une fois focalisée sur la fente d'entrée ouverte à  $200\mu\text{m}$ , l'image du faisceau est dispersée en longueur d'onde par un des trois réseaux disponibles (300 traits/mm, 600 traits/mm ou 1200 traits/mm, tous blazés à 500nm pour une meilleure efficacité dans le visible). Cet arc-en-ciel divergent 1D est ensuite refocalisé par un miroir dont la distance est ajustée par une vis micrométrique pour une focalisation optimale sur le capteur bidimensionnel monté en sortie du spectrographe.

Un des avantages du spectrographe-imageur Isoplan 320i est que sa technologie permet de lever les problèmes d'astigmatisme au niveau du plan focal du système de détection. Les spectres collectés sont alors plus fins et plus intenses que ceux obtenus avec un spectrographe de configuration Czerny-Turner classique. Pour l'illustrer, des spectres moyen de  $\text{N}_2$  collectés dans l'air ambiant sont comparés en Figure 2-9 pour deux spectrographes : le modèle Isoplan 320i et le modèle SpectraPro 300i (Acton Research) utilisé au début de la thèse pour des mesures en sortie de réchauffeur.

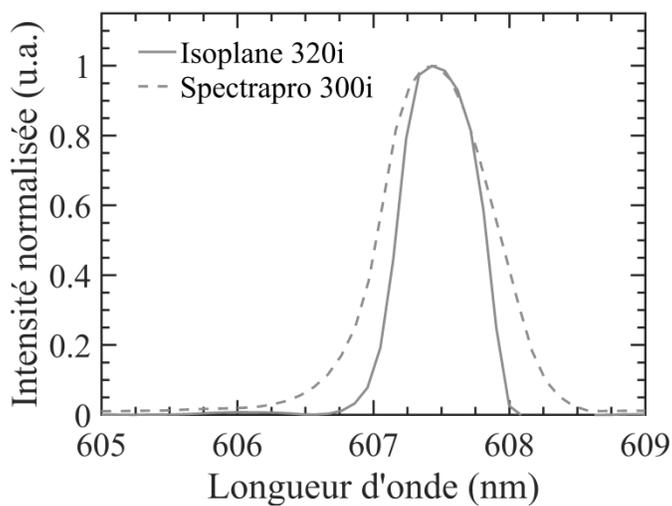


Figure 2-9 – Spectres de  $\text{N}_2$  moyen collectés dans l'air ambiant en fonction du spectrographe avec un réseau à 600 traits/mm (largeur à mi-hauteur de 0,67 nm pour le modèle Isoplan 320i et de 0,92 nm pour le modèle Spectrapro 300i)

Toutes les mesures en flammes présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'aide du Isoplan 320i. Le réseau utilisé est le 600 traits/mm pour une détection simultanée de toutes les molécules majoritaires en combustion tout en ayant une résolution spectrale satisfaisante pour des mesures par ajustement de spectre. En centrant le réseau à 621,5 nm, la gamme de longueur d'onde détectée par la caméra s'étend de 558 nm à 684 nm (étalonnée avec une lampe Ne/Ar IntelliCal de Princeton Instruments).

### 2.2.3 Système de détection

Le système de détection de la plateforme Raman est une caméra CCD rétroéclairée. Les avantages de ce type d'appareil pour la spectroscopie Raman ont été présentés dans la partie 1.2.1 de ce manuscrit. La caméra est un modèle Pixis-400B (Princeton Instruments) qui possède une efficacité quantique supérieure à 90% entre 500 et 700 nm (Figure 2-10).

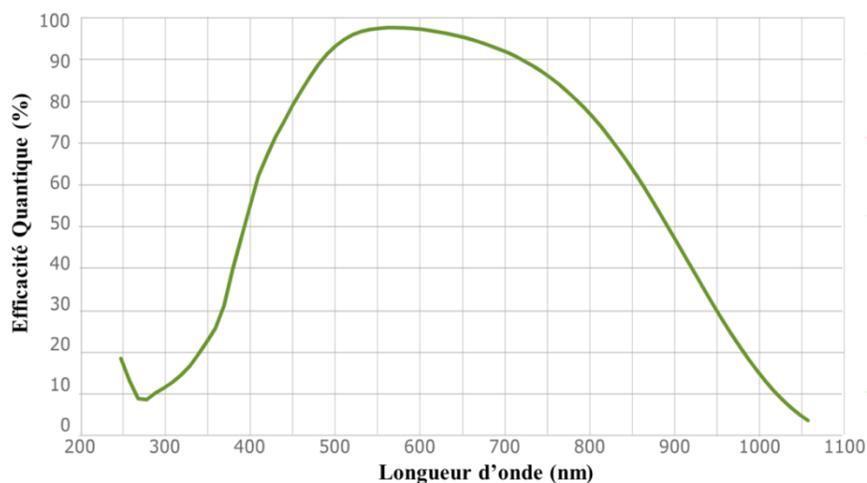


Figure 2-10 – Efficacité quantique de la caméra Pixis-400B (Princeton Instruments)

La caméra a une dynamique de 16 bits permettant de détecter les signaux lumineux d'une intensité étendue sur 65 536 niveaux, ce qui est avantageux pour la détection simultanée d'espèces Raman aux sections efficaces différentes et aux concentrations variées. Le capteur de la caméra est composé de 1340x400 pixels pour collecter l'information spectrale en fonction de la position radiale le long du faisceau laser. La résolution spatiale des mesures 1D est fixée par le regroupement des 400 pixels de la caméra (*hardware binning*).

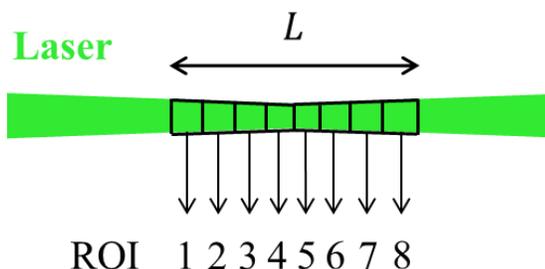


Figure 2-11 – Régions d'intérêt fixées par le *binning* de la caméra pour des mesures 1D

Durant les campagnes de mesures mono-coup en flamme, la longueur  $L$  mesurée du faisceau est divisée en 8 régions d'intérêt (*Regions Of Interest* ou ROI) de 50 pixels chacune (Figure 2-11), pour des

mesures 1D composées de 8 volumes de mesures simultanées d'une résolution spatiale de 330  $\mu\text{m}$  (Figure 2-12). Aucun *binning* n'est appliqué sur les 1340 pixels de l'autre dimension du capteur afin de conserver une bonne résolution spectrale. Pour les mesures mono-coup en flamme, la caméra est en mode faible bruit (*low noise mode*) et le gain est fixé à 3. La vitesse de conversion analogique-numérique est fixée à 100kHz au lieu de 2MHz afin de limiter l'impact du bruit de lecture sur les spectres mono-coups collectés.

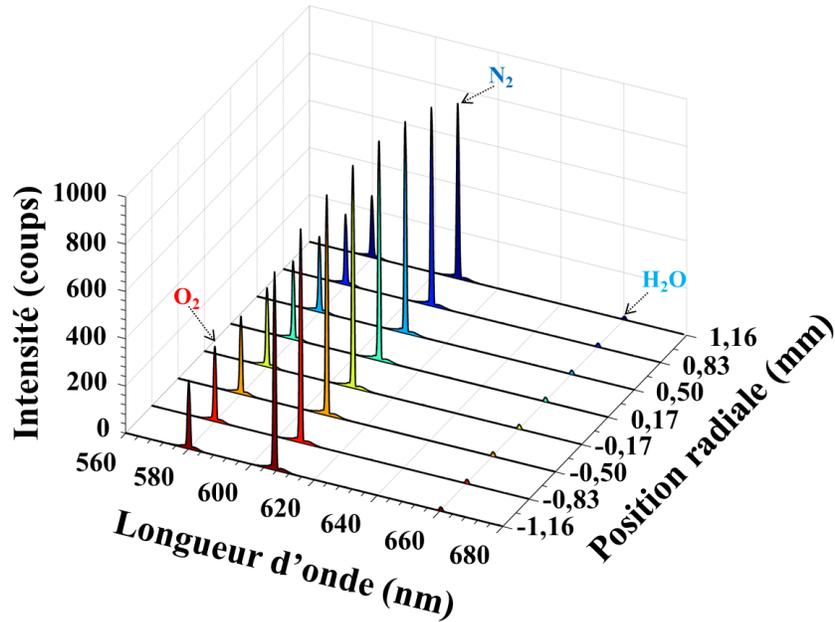


Figure 2-12 – Mesures 1D de spectre Raman collecté par la caméra dans l'air ambiant (8 ROI de 330 $\mu\text{m}$ )

### 2.2.4 Système d'obturation électro-optique

Comme évoqué en partie 1.2.1, l'absence de système d'obturation rapide constitue un des points faibles des caméras rétroéclairées. Pour pallier cet inconvénient, un système d'obturation électro-optique sur-mesure et adapté pour des mesures 1D a été développé au cours de la thèse d'Hassan Ajrouche [25]. Ce dispositif est composé d'une cellule de Pockels de grande ouverture (LAP-50 KD\*P, Quantum Technology) placée entre deux polariseurs croisés (19WG-50, Quantum Technology) et son principe de fonctionnement repose sur la polarisation de la diffusion Raman spontanée (Figure 2-13).

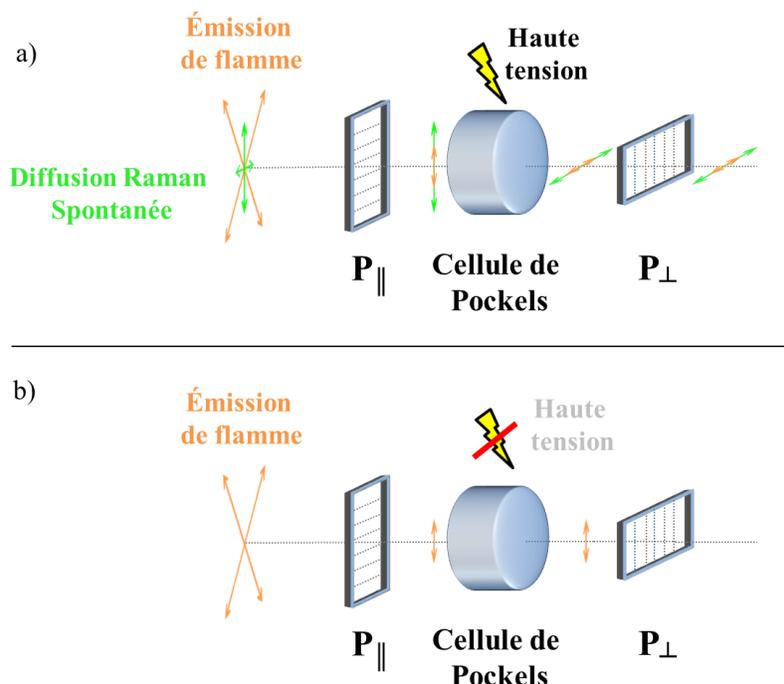


Figure 2-13 – Principe de fonctionnement de l'obturateur électro-optique (a: ouvert et b: fermé)

Le premier polariseur est orienté de telle sorte à laisser passer la polarisation parallèle de la diffusion Raman spontanée. Le temps de la diffusion Raman spontanée, une tension de 5 kV provenant d'un générateur haute tension (HVP-5LP, Quantum Technology) est appliquée sur les électrodes connectées au cristal KD\*P de la cellule de Pockels. Cette haute tension crée un champ électrique à l'intérieur du cristal qui devient alors biréfringent et modifie l'état de polarisation de la lumière le traversant. Après la cellule de Pockels, la polarisation de la diffusion Raman est tournée de  $90^\circ$  avant le polariseur perpendiculaire. Lorsque l'impulsion laser de  $1 \mu\text{s}$  est terminée, la cellule de Pockels n'est plus alimentée en haute tension : la biréfringence du cristal disparaît et l'émission de la flamme non-polarisée est coupée par les polariseurs croisés (rapport d'extinction 1000:1).

La lumière traversant la cellule de Pockels doit être parfaitement collimatée pour que l'obturateur électro-optique fonctionne de manière efficace. Cet exigence de parallélisme des faisceaux lumineux pour une bonne transmission est contraignante pour les mesures 1D, puisque la lumière collectée sur les bords de l'axe optique de la première lentille est déviée d'un angle  $\alpha$  (Figure 2-14).

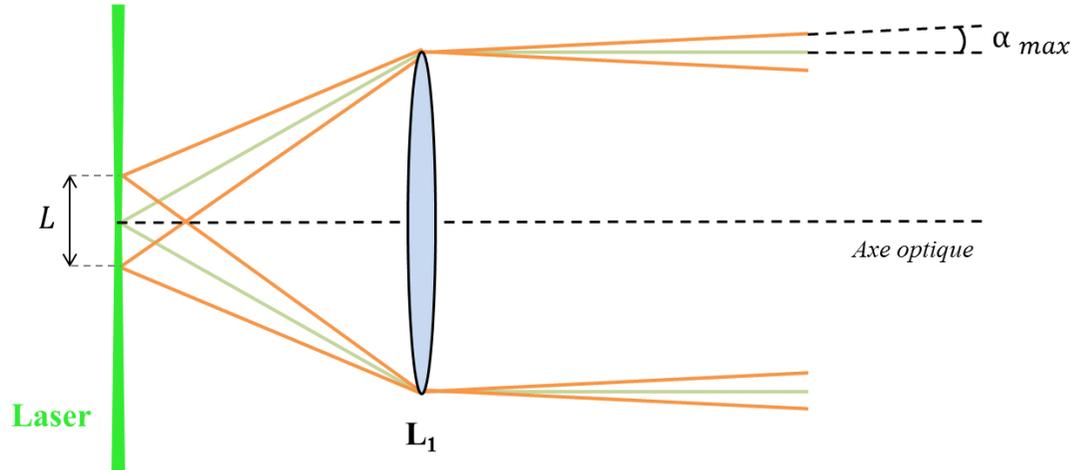


Figure 2-14 – Défauts de parallélisme lors de la collection pour les mesures 1D

L'angle d'acceptation maximale  $\alpha_{max}$  pour la cellule de Pockels utilisée est estimé à  $0,69^\circ$  [25]. La longueur maximale  $L$  du volume sondé avec une transmission homogène dépend directement de l'ouverture de la lentille  $L_1$  et du diamètre  $d_p$  de la Pockels et s'exprime telle que :

$$L = 2 \frac{f_1}{d_1} d_p \tan \alpha_{max} \quad (2-1)$$

Plus de détails sur les performances angulaires et spatiales de cet obturateur électro-optique se trouve dans la référence [37].

Ce système d'obturation ultra-rapide permet de limiter de manière importante l'impact de l'émission de flamme sur les spectres Raman collectées en diminuant le temps d'exposition de la caméra de plusieurs dizaines de millisecondes à une durée de  $1,05 \mu s$ , ajusté sur la durée d'impulsion laser de  $1 \mu s$  (chronogramme en Figure 2-15). L'ouverture de la cellule de Pockels et l'acquisition des images par la caméra sont synchronisées avec l'impulsion laser à l'aide d'un générateur de délai multivoies DG535 (Stanford Research). Celui-ci est déclenché en mode externe à l'aide d'un signal  $t_0$  émis par le système d'excitation  $155 \mu s$  avant le tir laser, avec une gigue temporelle (*jitter*) de  $3 ns$ .

Dans certains cas de flammes plus défavorables aux mesures Raman (parties 3.2 et 4.3), un obturateur mécanique fonctionnant à  $2 Hz$  et ayant une réponse temporelle de  $8 ms$  est ajouté au niveau de la fente du spectrographe afin de compléter le système d'obturation.

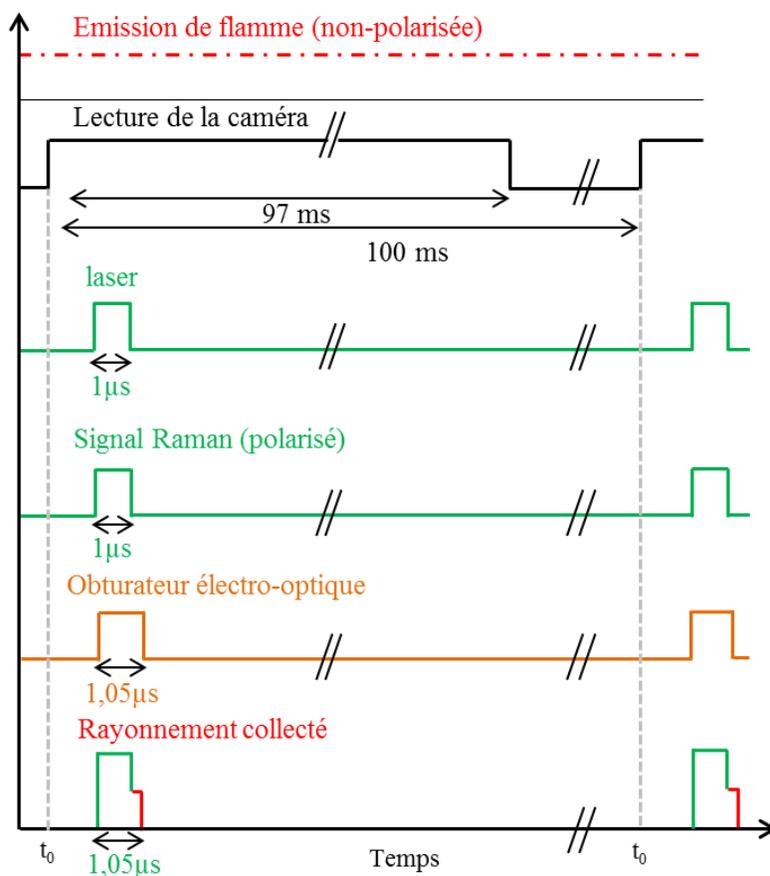


Figure 2-15 – Chronogramme pour l'acquisition des mesures Raman mono-coups en flamme

### 2.3 Librairie de spectres synthétiques Raman

En diagnostic Raman, les mesures quantitatives obtenues par ajustement de spectres reposent sur l'utilisation d'une librairie de spectres synthétiques qui, pour l'étude de la combustion, doit être fiable sur une large gamme de température. La principale librairie de spectres Raman disponible dans la littérature pour le diagnostic optique de combustion est RAMSES. Initié en 1996 avec la modélisation des molécules diatomiques ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ ) [63] et amélioré par Geyer à partir de 2004 avec l'ajout de la modélisation du  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  à haute température [27], ce code de simulation de spectres Raman à l'équilibre thermodynamique est maintenant au cœur de la méthode hybride [45] pour l'analyse de la combustion.

Dès le début du développement de la plateforme Raman en 2007, le CORIA a fait le choix de développer sa propre librairie pour la simulation des spectres Raman, ceci afin d'avoir ainsi une meilleure adaptabilité pour la simulation de molécules en milieu hors-équilibre [4] mais aussi une plus grande liberté dans l'ajout de nouvelles molécules. Limitée au début de la thèse à la modélisation de molécules

diatomiques comme H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, la simulation des spectres Raman de CO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> pour des mesures multi-espèces de concentration et de température a été introduite à la librairie du CORIA.

Dans le code de simulation du CORIA, chaque transition Raman entre un niveau  $E''$  et un niveau  $E'$  est caractérisée par une position  $\nu_{E'' \rightarrow E'}$  et une intensité  $i_{E'' \rightarrow E'}$ . L'intensité  $i_{E'' \rightarrow E'}$  est le produit de la section efficace différentielle par la fonction de distribution de population et s'exprime tel que :

$$i_{E'' \rightarrow E'} = \left( \left( \frac{\pi}{\epsilon_0} \right)^2 (\nu_0 - \nu_{E'' \rightarrow E'})^4 \langle E'' | \alpha | E' \rangle^2 \right) \times \left( \frac{g_{E''}}{Z_{vib}(T)} \exp \left( \frac{-hcE''}{kT} \right) \right) \quad (2-2)$$

Avec  $Z_{vib}(T)$  la fonction de partition de la molécule à la température T,  $h$  la constante de Planck,  $k$  la constante de Boltzmann,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Les raies synthétiques infiniment fines sont ensuite convoluées avec la fonction d'appareil pour la minimisation avec les spectres expérimentaux. L'objectif des prochains paragraphes est de présenter comment sont obtenues les positions  $\nu_{E'' \rightarrow E'}$  et les données  $g_{E''}$ ,  $E''$  et  $\langle E'' | \alpha | E' \rangle$  requises pour le calcul de  $i_{E'' \rightarrow E'}$  par le code de simulation de spectre Raman du CORIA, en fonction de chaque molécule étudiée.

### 2.3.1 Molécules diatomiques

Les modélisations Raman de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CO ayant été intégrées dans la librairie du CORIA avant la thèse, ce paragraphe ne contient que quelques rappels pour le calcul de leurs spectres synthétiques.

Les molécules diatomiques ne sont animées que par un seul mode de vibration (étirement symétrique) visible en Figure 2-16. De par leur configuration linéaire, ces molécules ne requiert qu'un seul nombre quantique de vibration  $\nu$  et de rotation  $J$  pour décrire tous leurs niveaux d'énergies.

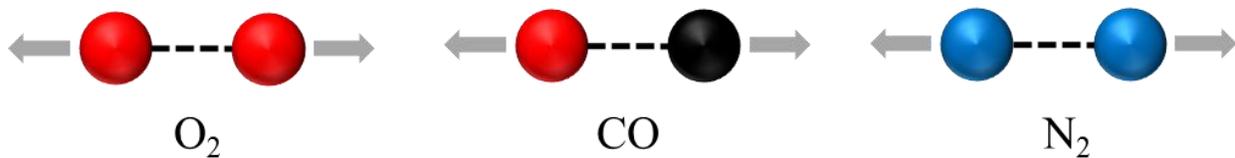


Figure 2-16 – Mode de vibration des molécules diatomiques

La spectroscopie Raman de ces molécules étant relativement simples, les énergies de ces molécules  $E_{\nu'', J''}$ , les dégénérescences  $g_{\nu'', J''}$ , et les moment de transitions  $\langle \nu'', J'' | \alpha | \nu', J' \rangle$  sont directement calculés par le code de simulation de spectres du CORIA. Une description plus détaillée de ces calculs peut être trouvée dans les travaux [24] et [25]. Ainsi, toutes les branches Q ( $\Delta\nu=+1$  et  $\Delta J=0$ ),

S ( $\Delta v=+1$  et  $\Delta J=+2$ ) et O ( $\Delta v=+1$  et  $\Delta J=-2$ ) de  $N_2$ , de  $O_2$  et de CO sont simulées jusqu'à  $v=20$  et  $J=50$ , permettant une simulation fiable du spectre Raman de ces molécules diatomiques de 300K jusqu'à des températures supérieures à 2500 K. La Figure 2-17 compare quelques spectres synthétiques calculés à plusieurs températures et où les transitions Raman sont convoluées avec une fonction d'appareil typique de la chaîne expérimentale du CORIA pour les mesures multi-espèces.

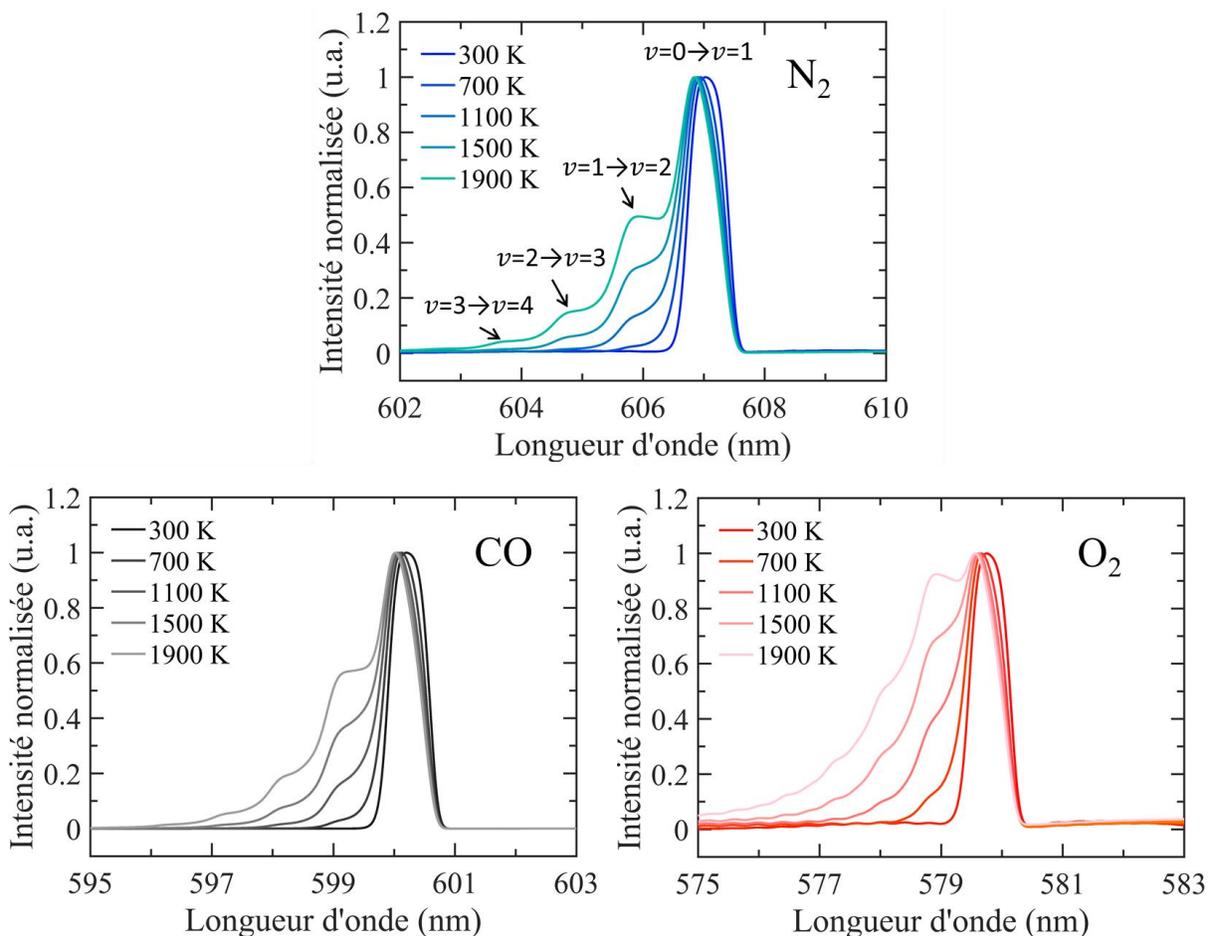


Figure 2-17 – Evolution du spectre Raman des molécules diatomiques avec la température ( $N_2$ , CO et  $O_2$ )

À cette résolution spectrale, les spectres synthétiques des molécules diatomiques se déforment d'une manière assez similaire et sont majoritairement dominés par les transitions  $\Delta v=+1$  et  $\Delta J=0$  du spectre. Le profil asymétrique de ces branches est dû à un couplage de la rotation et de la vibration qui décale la position des transitions Q avec le nombre quantique de rotation J [42].

### 2.3.2 Molécules polyatomiques

Au cours de cette thèse, les modélisations Raman du CO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> ont été ajoutées dans la librairie de spectres synthétiques du CORIA. La spectroscopie de ces molécules polyatomiques étant beaucoup plus complexe que celles des molécules diatomiques, la modélisation de l'activité Raman de ces espèces repose exclusivement sur des tables de transitions Raman préalablement calculées par des spectroscopistes pour des applications haute température. Les spécificités Raman de chaque molécule ainsi que le modèle utilisé pour la simulation du spectre sont présentés dans ce paragraphe.

- CO<sub>2</sub>

Le CO<sub>2</sub> est une molécule symétrique et linéaire composée de trois atomes. De par cette configuration géométrique, elle est animée par trois modes de vibration: un étirement symétrique  $\nu_1$  (*symmetric stretching*), un mode de flexion  $\nu_2$  (*bending*) doublement dégénéré et un étirement asymétrique  $\nu_3$  (*asymmetric stretching*). La Figure 2-18 illustre ces mouvements de vibration.

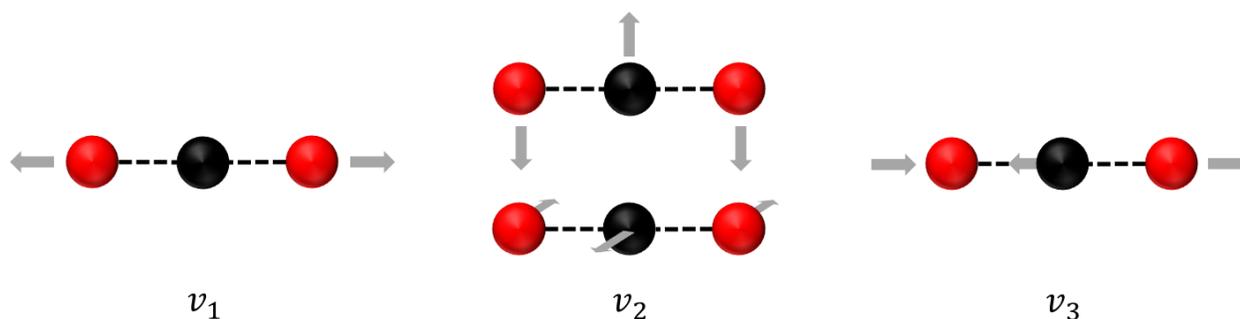


Figure 2-18 – Modes de vibration du CO<sub>2</sub>

En utilisant la nomenclature de Herzberg [2], un état d'énergie vibrationnel du CO<sub>2</sub> s'écrit  $(\nu_1, \nu_2^{l_2}, \nu_3)$ , avec  $\nu_1$  le nombre quantique correspondant à l'étirement symétrique,  $\nu_2$  au mode de flexion avec  $l_2$  son moment angulaire de vibration tel que  $-\nu_2 \leq l_2 \leq \nu_2$ , et  $\nu_3$  à l'étirement asymétrique. Les trois fréquences fondamentales associées à ces modes de vibrations sont respectivement en nombre d'onde 1335 cm<sup>-1</sup>, 667 cm<sup>-1</sup> et 2344 cm<sup>-1</sup>.

Par rapport aux molécules diatomiques, le nombre d'états vibrationnels du CO<sub>2</sub> est beaucoup plus important à cause de la combinaison des quatre nombres quantiques de vibration. De plus, le calcul de leur énergie respective est complexifié par un phénomène de résonance entre les modes de vibrations de la molécule. En effet, puisque  $\nu_1 \approx 2\nu_2$ , un mécanisme de résonance de type Fermi [77] apparaît entre  $m$  niveaux d'énergies vibrationnelles présentant la même symétrie ( $\nu_3$  et  $l_2$  identiques) et où  $m = \nu_1 +$

$\frac{\nu_2 - l_2}{2} + 1$  [78]. Ces  $m$  états vibrationnels résonants sont regroupés en polyades. Par exemple, les niveaux  $(1,0^0, 0)$  et  $(0,2^0, 0)$  forment une dyade, tandis que les niveaux  $(2,0^0, 0)$ ,  $(1,2^0, 0)$  et  $(0,4^0, 0)$  forment une triade car  $2\nu_1 \approx \nu_1 + 2\nu_2 \approx 4\nu_2$ , etc. La Figure 2-19 montre que la résonance de Fermi impacte la majorité des niveaux vibrationnels du  $\text{CO}_2$  et ceci dès les premiers niveaux excités.

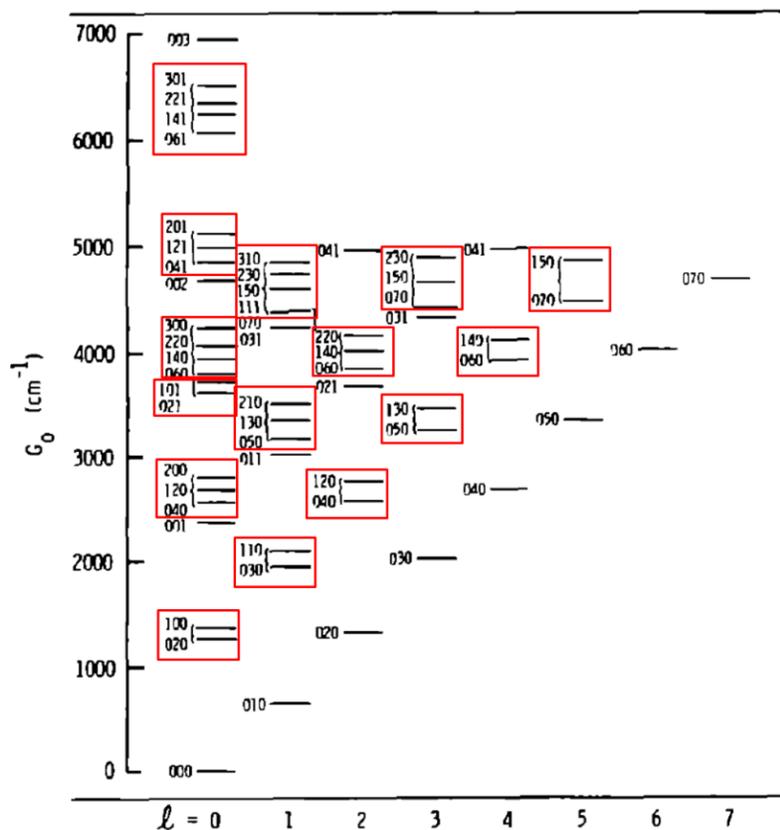


Figure 2-19 – Premiers niveaux vibrationnels du  $\text{CO}_2$  (résonance de Fermi en rouge) [78]

La position des états vibrationnels du  $\text{CO}_2$  est perturbée par la résonance de Fermi. Par exemple, les niveaux  $(1,0^0, 0)$  et  $(0,2^0, 0)$  qui devraient être situés à  $1335 \text{ cm}^{-1}$  et  $1334 \text{ cm}^{-1}$ , sont décalés à  $1388 \text{ cm}^{-1}$  et  $1285 \text{ cm}^{-1}$  [79]. Comme les expressions classiquement utilisées en spectroscopie diatomique ne permettent pas de prendre en compte cette perturbation, d'autres méthodes doivent être utilisées pour déterminer les énergies des niveaux en résonance [80] [81]. Le calcul devient particulièrement complexe à haute température du fait du nombre croissant de niveaux résonants et l'apparition d'autres phénomènes de couplages (Coriolis, dédoublement  $l_2$ ) avec d'autres états vibrationnels de la molécule [82]. Pour cette raison, les méthodes de calculs des niveaux d'énergies du  $\text{CO}_2$  pour les hautes températures ont fait l'objet de nombreuses publications ces cinquante dernières années [83] [84] [85] [86] [87] [88] [81], et leur développement se poursuit encore aujourd'hui avec le calcul du potentiel de surface de  $\text{CO}_2$  par

méthode variationnelle par Cerezo et al. [89] en 2014 et par méthode algébrique par Sanchez-Castellanos et al. [90] en 2012.

La résonance de Fermi entre  $\nu_1$  et  $2\nu_2$  a un impact sur la position des états vibrationnels du  $\text{CO}_2$  mais également sur l'activité Raman de la molécule : alors que théoriquement, seules les transitions du mode d'étirement symétrique ( $\Delta\nu_1=\pm 1$  ;  $\Delta\nu_2=0$  ;  $\Delta\nu_3=0$  ;  $\Delta l_2=0$ ) respectent  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_{\nu_1}}\right)_0 \neq 0$ , les transitions du mode de flexion ( $\Delta\nu_1=0$  ;  $\Delta\nu_2=\pm 2$  ;  $\Delta\nu_3=0$  ;  $\Delta l_2=0$ ) sont aussi activées sous l'effet de la résonance. Le spectre synthétique en Figure 2-20 montre ainsi la présence dès 300 K de quatre transitions Raman vibrationnelles à partir du niveau fondamental  $(0,0^0,0)$  et du premier niveau excité  $(0,1^1,0)$ . Ce nombre de transitions augmente rapidement avec la température comme le montre le spectre synthétique construit à 700K. Certaines transitions très proches pouvant mener à des chevauchements importants même à haute résolution spectrale, l'assignement des bandes devient délicat avec la température.

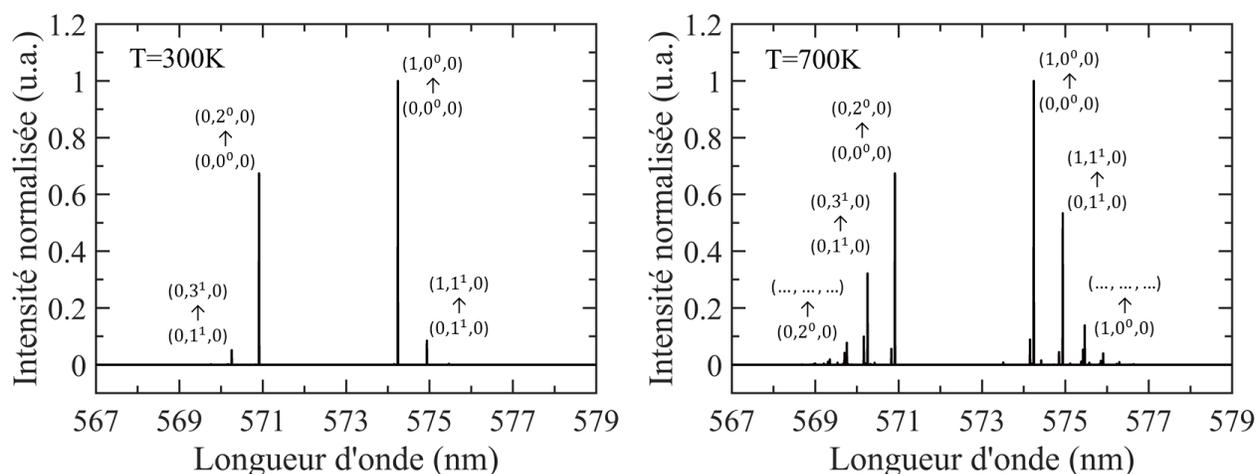


Figure 2-20 – Transitions vibrationnelles du  $\text{CO}_2$  calculées à 300 K (à gauche) et à 700 K (à droite)

L'assouplissement des règles de sélection par la résonance de Fermi est à l'origine de ce nombre important de transitions. En effet, une transition à partir du niveau  $(1,0^0,0)$  peut avoir lieu vers chacun des trois niveaux de la triade  $[(2,0^0,0), (1,2^0,0), (0,4^0,0)]$  puisque sous l'effet de la résonance, les transitions  $\Delta\nu_1=+1$  et  $\Delta\nu_2=+2$  et  $[\Delta\nu_1=-1; \Delta\nu_2=+4]$  sont autorisées. Il existe alors six transitions Raman possibles depuis la première dyade  $[(1,0^0,0), (0,2^0,0)]$ , puis douze depuis la première triade  $[(2,0^0,0), (1,2^0,0), (0,4^0,0)]$  etc... Ainsi, le nombre de transitions Raman du  $\text{CO}_2$  augmente de manière exponentielle avec la température. Ceci s'illustre avec le nombre de transitions vibrationnelles requis pour calculer 99% de la section efficace Raman totale, tracée en échelle logarithmique en fonction de la

température sur la Figure 2-21. Dès 1000 K, plus d'une centaine de transitions vibrationnelles sont nécessaires pour décrire correctement le spectre du CO<sub>2</sub>, contre à peine 3 pour N<sub>2</sub>.

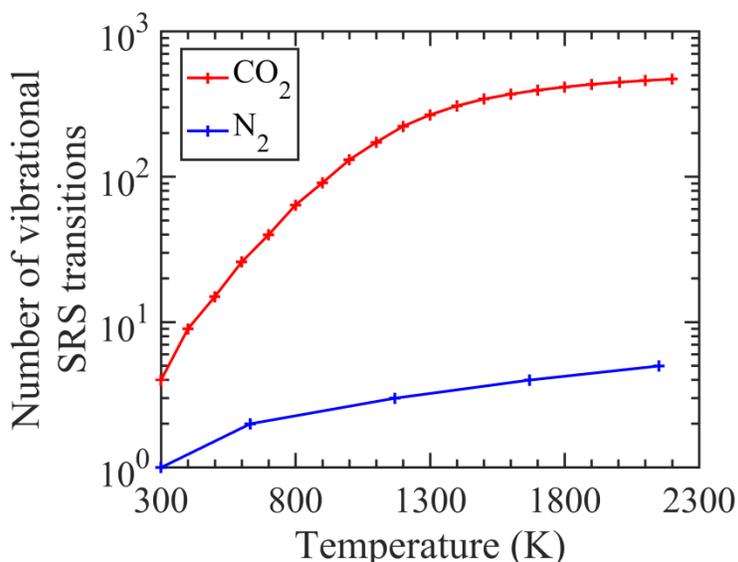


Figure 2-21 – Nombre de transitions purement vibrationnelles nécessaires pour le calcul de 99% de la section efficace totale de N<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub>

Tout comme la position des raies Raman, les moments de transitions  $\langle E'' | \alpha | E' \rangle$  sont perturbés par la résonance de Fermi. Leur calcul nécessite alors une combinaison linéaire de tous les moments de transitions intervenant dans le processus de diffusion Raman entre les niveaux résonants [78]. Le calcul correct des sections efficaces différentielles devient très vite délicat avec la température à cause du nombre important de transitions possibles entre les états résonants. Ainsi contrairement à la simulation des molécules diatomiques, il est assez difficile pour des non-spectroscopistes de calculer leur propre table de transitions pour la simulation du spectre Raman du CO<sub>2</sub> à des températures élevées comme celles rencontrées en combustion.

Un modèle de diffusion Raman spontanée du CO<sub>2</sub> pour l'analyse de la combustion, développé par Geyer [27] est intégré dans la librairie RAMSES. Les niveaux d'énergies de la molécule triatomique sont calculés jusqu'à 30 000 cm<sup>-1</sup> à partir de l'hamiltonien effectif de Tashkun [91], initialement développé pour CDS (Carbon Dioxide Spectroscopy Databank), une table utilisée pour la simulation de l'absorption et de l'émission du CO<sub>2</sub> à haute température [92] [93]. Cette banque de données spectroscopiques ne contenant pas les moments de transitions Raman, le formalisme de Finsterholzl et al. [94] est utilisé pour le calcul des branches O, P, Q, R et S du CO<sub>2</sub>, en reprenant les valeurs de dérivées de la polarisabilité de Tejeda et al. [95] pour une simulation de spectre jusqu'à plus de 2500 K. Si la surface du spectre de CO<sub>2</sub> est assez bien restituée par la modélisation de 300 K à 2200 K, des écarts

systématiques au niveau de l'intensité relative des deux bandes principales de  $\text{CO}_2$  ont été relevés par Fuest entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés, notamment à haute température (Figure 2-22) [46]. Ces écarts peuvent s'expliquer par les hypothèses utilisées pour le calcul synthétique du spectre Raman du  $\text{CO}_2$  dans la librairie RAMSES : l'hamiltonien effectif utilisé est optimisé pour le calcul des spectres d'absorption et d'émission du  $\text{CO}_2$  et non ceux de diffusion Raman spontanée et la méthode de calcul des sections efficaces de Finsterholzl n'a été validée expérimentalement que jusqu'à environ 650K [96].

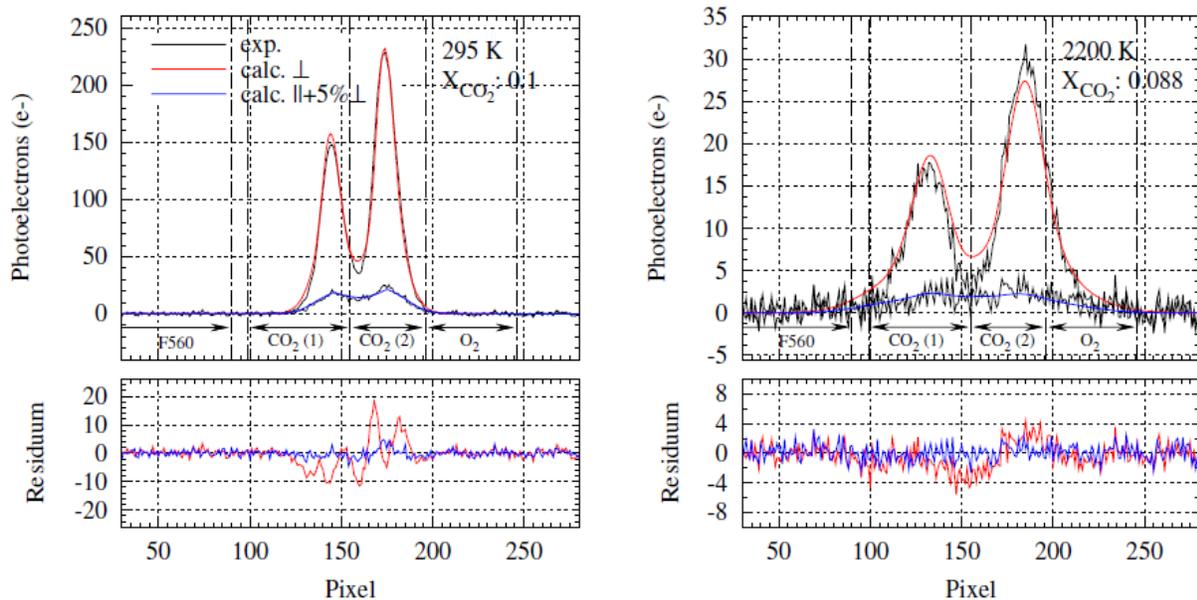


Figure 2-22 – Spectre expérimental de  $\text{CO}_2$  à 300 K et à 2200 K (noir) et spectre synthétique et ajusté avec RAMSES (polarisation parallèle en rouge ; polarisation perpendiculaire en bleu) [45]

Ce modèle reste toutefois tout à fait adapté pour des mesures de concentration par méthode hybride car les spectres simulés, une fois intégrés, reproduisent correctement la réponse spectrale obtenue par étalonnage entre les bornes spectrales de la diffusion Raman du  $\text{CO}_2$  [45]. En revanche, puisque dans le cas de mesures par ajustement de spectre, les mesures sont directement issues de la forme des spectres (et non pas que de leur surface), un modèle spectroscopique plus fiable est requis pour une minimisation correcte lors des mesures de température et de concentrations du  $\text{CO}_2$  par ajustement spectral.

La modélisation du spectre Raman du  $\text{CO}_2$  ajoutée dans le code de simulation du CORIA au cours de cette thèse s'appuie sur les différents travaux de Lemus et al. effectués depuis le début des années 2010 [76]. Leur calcul de spectre Raman se fonde sur une approche algébrique pour la détermination du potentiel d'énergie [90] et de la polarisabilité [97] du  $\text{CO}_2$ . Le calcul des énergies vibrationnelles, des dérivées de polarisabilité ainsi que des moments de transitions obtenus à partir de

cette méthode originale montre un excellent accord avec les valeurs de référence de la littérature [85] [89] [95]. De plus, les spectres simulés avec leur modèle reproduisent correctement les spectres expérimentaux de CO<sub>2</sub> à haute température [98] à l'exception de certaines transitions individuelles dont l'intensité semble parfois surestimée ou sous-estimée à haute résolution spectrale (Figure 2-23). Toutefois, l'impact de ces transitions isolées sur la forme générale du spectre devrait être fortement atténué avec une résolution spectrale modérée comme celle requise pour des mesures Raman multi-espèces.

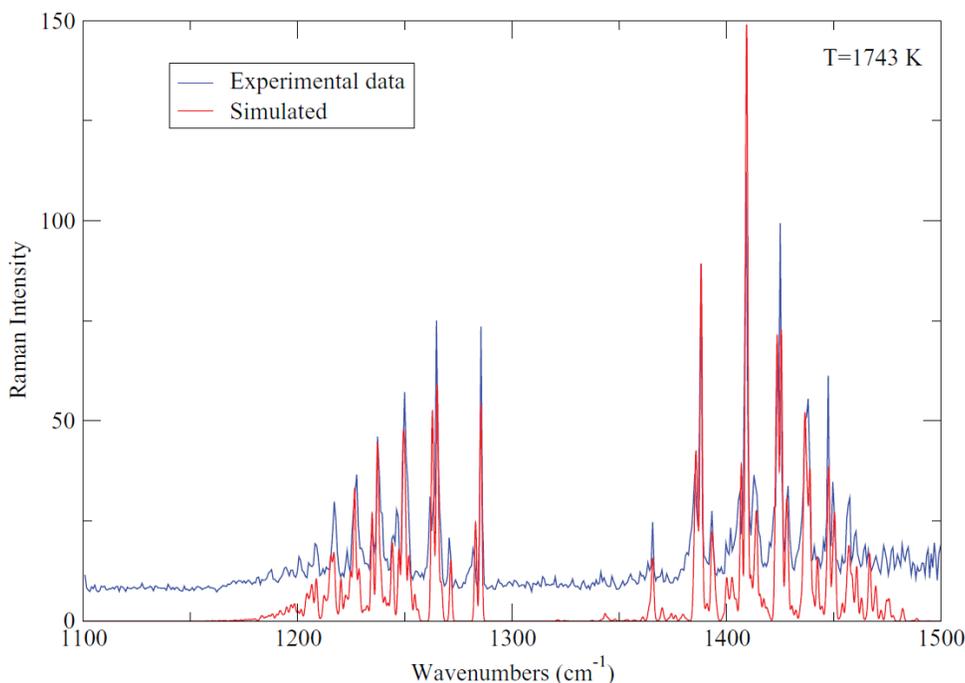


Figure 2-23 – Comparaison du spectre Raman simulé [76] et expérimental [98] du CO<sub>2</sub> à 1743K et à haute résolution spectrale (1,2 cm<sup>-1</sup>)

La table de transitions Raman du CO<sub>2</sub> mise à disposition par Lemus et al. en 2014 pour des applications de diagnostic optique de combustion est intégrée dans le code de simulation de spectre du CORIA. Cette table contient les valeurs de  $\nu_{E'' \rightarrow E'}$ ,  $g_{E''}$ ,  $E''$  et  $\langle E'' | \alpha | E' \rangle$  de plus de 892 transitions vibrationnelles situées entre 1100 cm<sup>-1</sup> et 1500 cm<sup>-1</sup>, faisant ainsi intervenir des niveaux vibrationnels jusqu'à 15 000 cm<sup>-1</sup> pour une simulation correcte du spectre Raman du CO<sub>2</sub> jusqu'à environ 2200 K.

Cette table ne permet néanmoins qu'une description purement vibrationnelle du spectre Raman de CO<sub>2</sub>. Dans le cas des molécules diatomiques, il a été vu plus haut que le couplage de la rotation et de la vibration était à l'origine d'un décalage des branches Q avec le nombre quantique de rotation  $J$  (Figure 2-17). Toutefois, ce couplage de la rotation avec la vibration étant négligeable pour le CO<sub>2</sub>, la superposition des transitions Q mènent à des raies spectrales raides et intenses qui peuvent alors être considérées comme purement vibrationnelles [3]. L'influence de cette modélisation purement

vibrationnelle sur la justesse des mesures par ajustement de spectres est discutée dans la partie 4.1.2 de cette thèse.

En Figure 2-24, les spectres simulés à partir de cette table spectroscopique à plusieurs températures avec une fonction d'appareil typique de la chaîne de mesures du CORIA pour les mesures multi-espèces montrent qu'à cette résolution, le spectre Raman du  $\text{CO}_2$  se résume à deux bandes principales qui s'écartent avec la température. Une analyse plus poussée de la sensibilité du spectre à la température est effectuée dans la partie 4.1.1 du manuscrit.

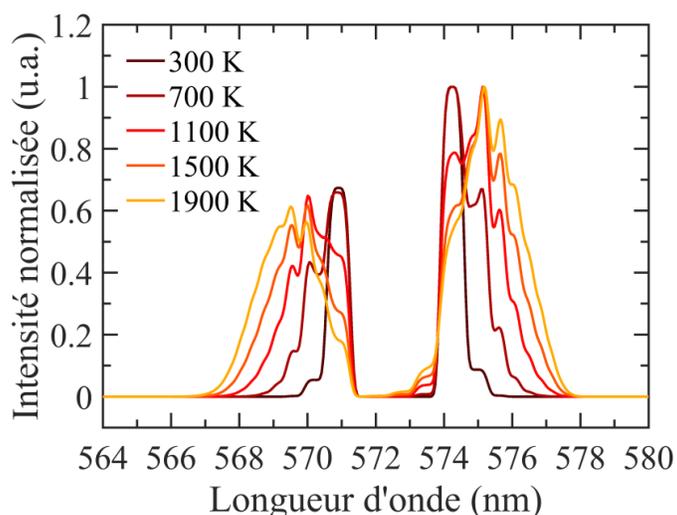
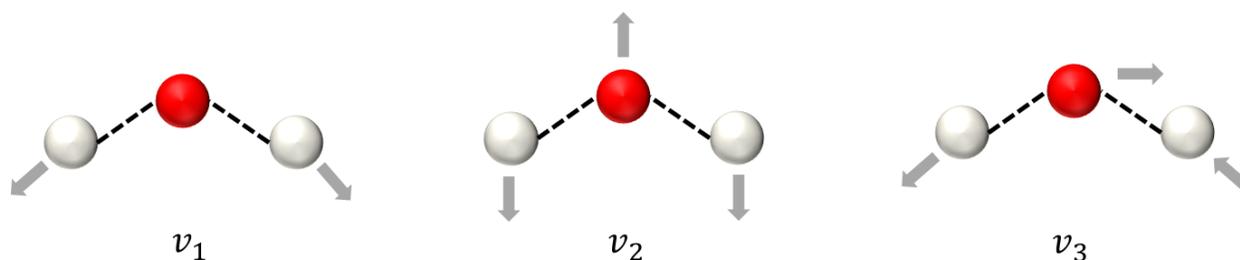


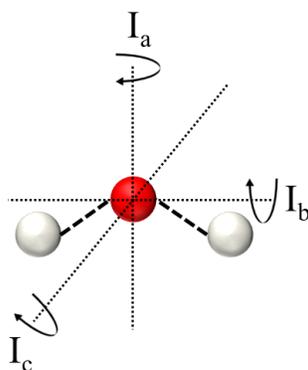
Figure 2-24 – Evolution du spectre vibrationnel synthétique du  $\text{CO}_2$  avec la température à une résolution spectrale adaptée aux mesures multi-espèces

- **H<sub>2</sub>O**

$\text{H}_2\text{O}$  est une molécule de type toupie asymétrique (*asymmetrical top*) composée de 3 atomes. De par cette définition géométrique, elle est animée par trois modes de vibration: un étirement symétrique, un mode de flexion et un étirement asymétrique (Figure 2-25). Un état vibrationnel de  $\text{H}_2\text{O}$  s'écrit  $(v_1, v_2, v_3)$ , avec  $v_1$  le nombre quantique correspondant à l'étirement symétrique,  $v_2$  au mode de flexion et  $v_3$  à l'étirement asymétrique.


 Figure 2-25 – Modes de vibration de H<sub>2</sub>O

Les trois fréquences fondamentales associées à ces nombres quantiques (respectivement en nombre d'onde  $3657\text{ cm}^{-1}$ , et  $1595\text{ cm}^{-1}$  et  $3755\text{ cm}^{-1}$ ) font intervenir plusieurs mécanismes de résonance [99]. Comme  $\nu_1 \approx \nu_3$ , les deux modes d'étirements de H<sub>2</sub>O sont couplés par effet Coriolis. De plus, comme  $2\nu_2 \approx \nu_1 \approx \nu_3$  le mode de flexion est également couplé par résonance de Fermi au mode d'étirement symétrique, et par effet Coriolis au mode d'étirement asymétrique. Tous les modes de vibrations de H<sub>2</sub>O sont donc actifs en Raman. Par ailleurs, à cause de la configuration géométrique asymétrique de H<sub>2</sub>O, trois nombres quantique de rotation  $K_a$ ,  $J$  et  $K_c$  sont nécessaires pour décrire les trois moments d'inertie  $I_a$ ,  $I_b$  et  $I_c$  qui caractérisent les mouvements de rotation de la molécule (Figure 2-26). Pour ces différentes raisons, le spectre Raman rovibrationnel de H<sub>2</sub>O est particulièrement difficile à simuler à haute température.


 Figure 2-26 – Mouvements de rotation de H<sub>2</sub>O

La modélisation du spectre de H<sub>2</sub>O dans le code de simulation du CORIA ajouté au cours de cette thèse s'appuie sur une table de transitions Raman élaborée par Avila et al. pour le diagnostic optique de combustion [100]. Plus de détails sur leur méthode de calcul des états rovibrationnels et de la polarisabilité peuvent être trouvés dans la référence [101]. Disponible depuis 2004, la table utilisée contient plus de 120 000 transitions rovibrationnelles Raman situées entre  $3100\text{ cm}^{-1}$  et  $4300\text{ cm}^{-1}$  et faisant intervenir des états de rotation et de vibration jusqu'à  $13\,000\text{ cm}^{-1}$  pour une simulation correcte du spectre de H<sub>2</sub>O jusqu'à au moins 2000 K. Les spectres de H<sub>2</sub>O simulés à l'aide de cette table de transitions montrent un très bon accord avec les spectres expérimentaux à forte résolution spectrale [102].

À titre illustratif, la Figure 2-27 compare quelques exemples de spectres de H<sub>2</sub>O simulés à l'aide de cette table pour la résolution spectrale modérée utilisée pour les mesures multi-espèces.

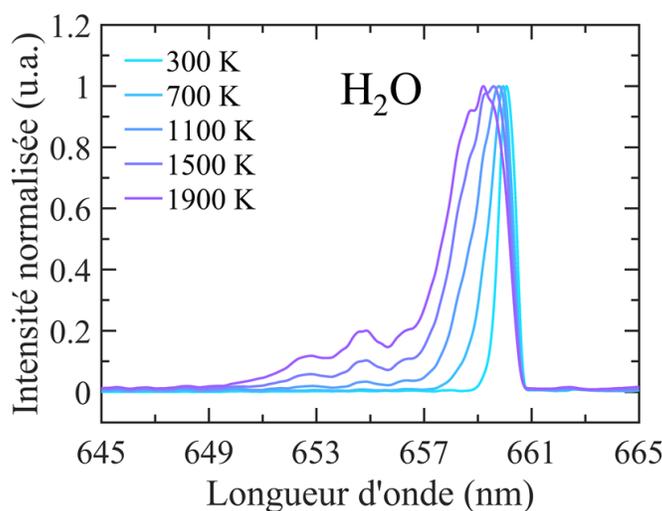


Figure 2-27 – Evolution du spectre synthétique de H<sub>2</sub>O avec la température à une résolution spectrale adaptée aux mesures multi-espèces

Il est à noter que la modélisation de H<sub>2</sub>O par Geyer dans la librairie RAMSES repose aussi sur une table de transitions de Avila et al.. Néanmoins, au vu des remarques de Fuest dans ses travaux de thèse en 2011, la table utilisée ne contient que 26 000 transitions et correspond *a priori* à une ancienne version qui ne prend en compte que la polarisation parallèle du spectre [46].

- CH<sub>4</sub>

Le CH<sub>4</sub> est une molécule de type toupie sphérique (*spherical top*) composée de cinq atomes. De par cette définition géométrique, elle est animée par quatre modes de vibration : un étirement symétrique  $\nu_1$ , un mode de flexion  $\nu_2$  symétrique doublement dégénéré, un étirement asymétrique  $\nu_3$  triplement dégénéré et un mode de flexion  $\nu_4$  asymétrique, lui aussi triplement dégénéré. Ces modes de vibrations sont illustrés en Figure 2-28.

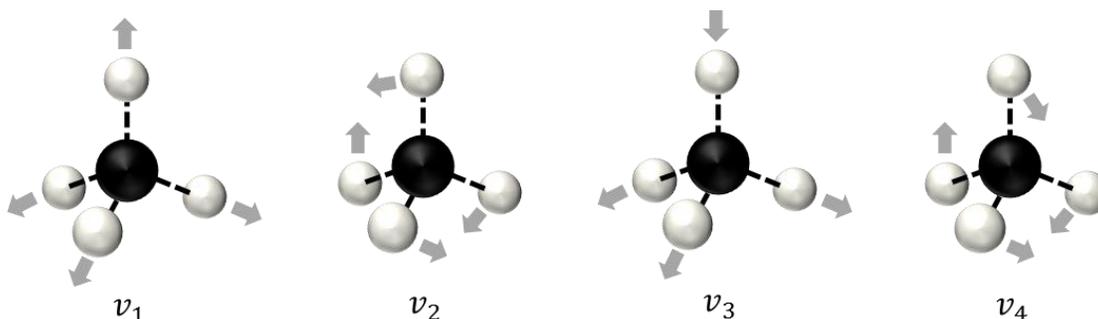


Figure 2-28 – Modes de vibration de CH<sub>4</sub>

Les quatre fréquences fondamentales associées à ces modes de vibration sont respectivement en nombre d'onde  $2932\text{ cm}^{-1}$ , et  $1533\text{ cm}^{-1}$  et  $3018\text{ cm}^{-1}$  et  $1310\text{ cm}^{-1}$ . Comme  $\nu_1 \approx \nu_3 \approx 2\nu_2 \approx 2\nu_4$ , il est d'usage de regrouper les différents niveaux d'énergies vibrationnelles de  $\text{CH}_4$  en polyades  $P_n$  tels que :

$$n = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2 + \nu_4 \quad (2-3)$$

Par exemple, les niveaux vibrationnels (0,1,0,0) et (0,0,0,1) font partie du polyade  $P_1$ , (1,0,0,0), (0,2,0,0), (0,0,1,0) et (0,0,0,2) du polyade  $P_2$  etc. Les différents polyades de  $\text{CH}_4$  sont regroupés en  $\text{cm}^{-1}$  sur la Figure 2-29 en fonction de leur nombre de sous-niveaux vibrationnels. Le nom usuel de chaque polyade est également indiqué [75].

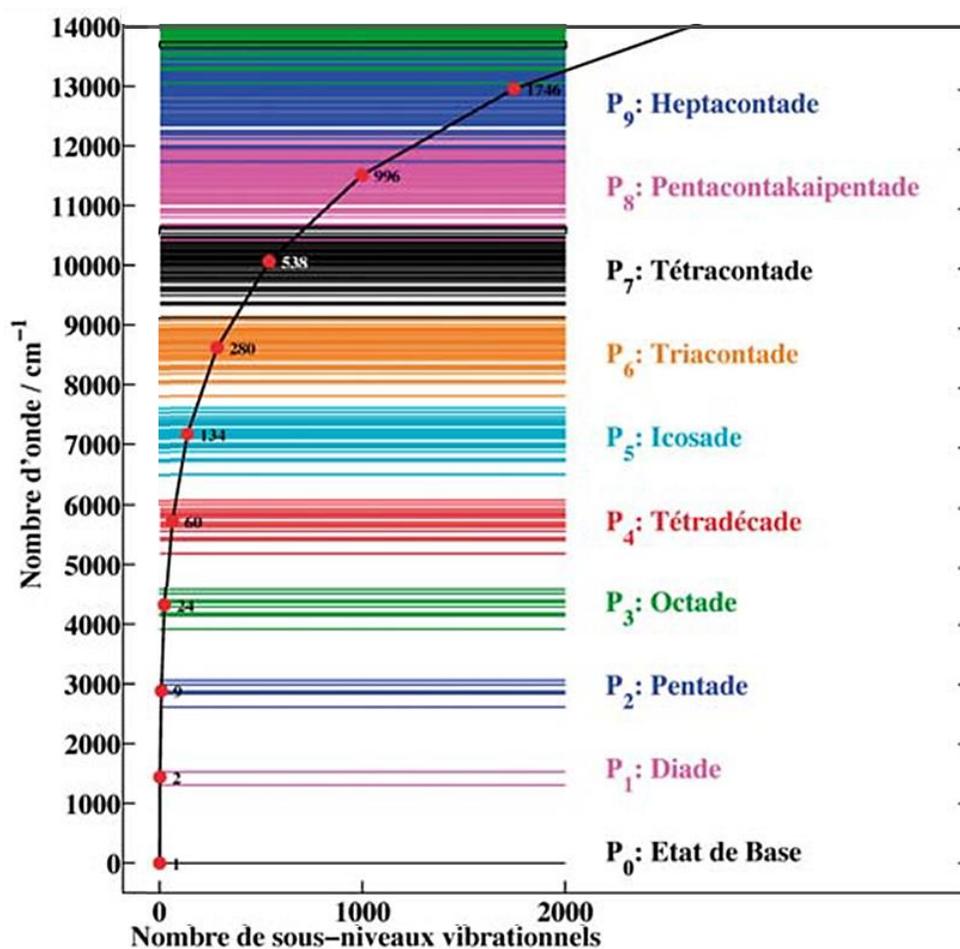


Figure 2-29 – Polyades de la molécule de méthane [103]

Le spectre Raman de  $\text{CH}_4$  prend une forme complexe qui s'étend sur une gamme étendue de longueur d'onde à cause de l'activité Raman des quatre modes de vibration fondamentaux de

l'hydrocarbure. Ces derniers sont identifiés sur le spectre expérimental moyen d'un jet de méthane pur à 300 K tracé en Figure 2-30.

La zone spectrale entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1850\text{ cm}^{-1}$  correspond aux transitions  $P_0 \rightarrow P_1$ . Cette partie du spectre associée aux modes de flexion de la molécule est complètement dépolarisée et est dominée par le mode de vibration  $\nu_2$  à  $1530\text{ cm}^{-1}$ . Le mode de vibration  $\nu_4$  à  $1310\text{ cm}^{-1}$ , même s'il est théoriquement actif en Raman possède une section efficace trop faible pour être détectable [104]. Cette dyade diffuse à une longueur d'onde proche du signal Raman de  $\text{O}_2$  à  $1556\text{ cm}^{-1}$ , pouvant mener à des problèmes de chevauchement avec le spectre de la molécule diatomique [70]. Néanmoins, la section efficace de  $\nu_2$  du méthane étant environ 24 fois moins intense que celle du mode de vibration du dioxygène dans une configuration de polarisation parallèle, cette contribution au signal peut être considérée comme négligeable en condition de flammes pauvres ou à la stœchiométrie mais devenir problématique pour des mesures de concentration en fortes conditions de richesse (voir partie 3.2).

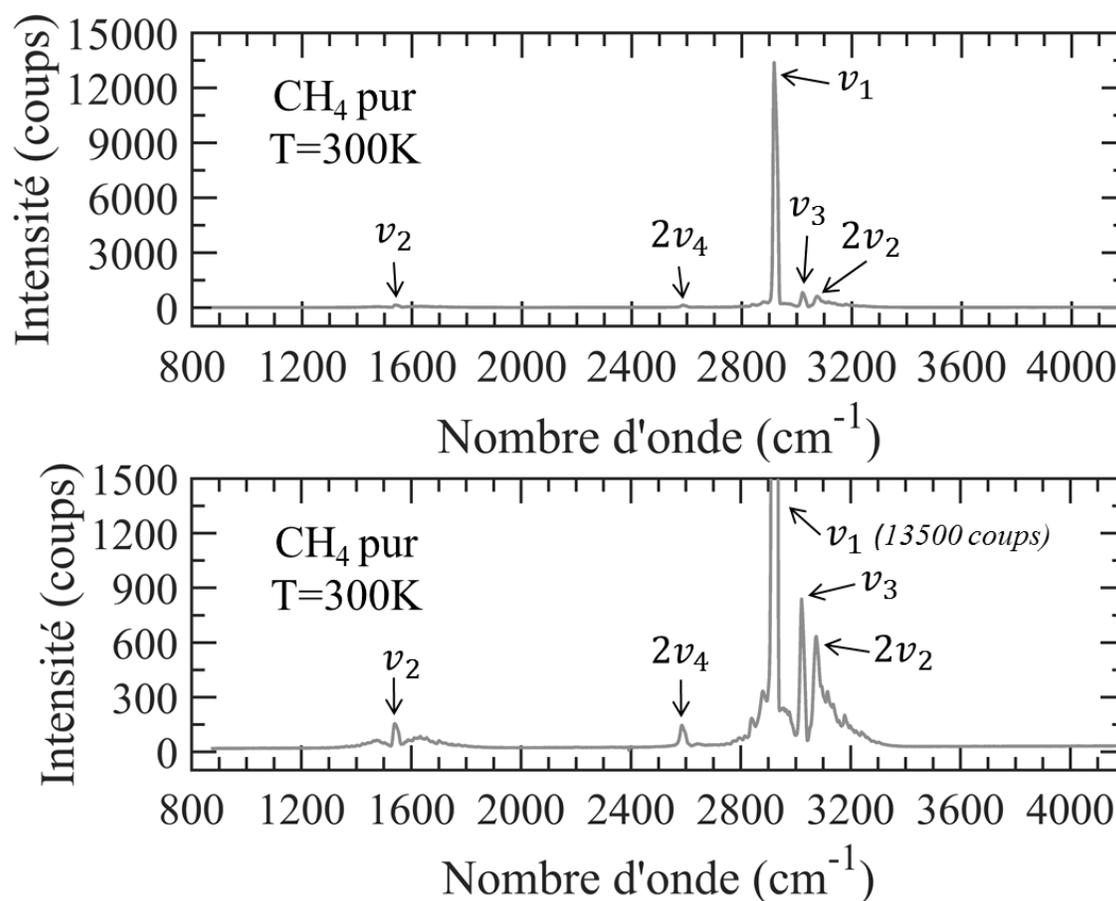


Figure 2-30 – Spectre expérimental collecté dans un jet de méthane à température ambiante (zoom en bas)

La partie du spectre entre  $2500\text{ cm}^{-1}$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$  correspond aux transitions  $P_0 \rightarrow P_2$ . Cette zone spectrale associée aux modes d'étirement de  $\text{CH}_4$  comprend plusieurs modes de vibrations. Le mode d'étirement symétrique  $\nu_1$  situé à  $2915\text{ cm}^{-1}$  est particulièrement intense (sa section efficace est environ 7 fois plus importante que celle du mode de vibration de  $\text{N}_2$ ) et domine clairement le spectre. Le mode  $\nu_3$  est situé à  $3020\text{ cm}^{-1}$  et son intensité équivaut à environ 6% du signal de  $\nu_1$ . Les harmoniques des modes de flexion  $2\nu_2$  et  $2\nu_4$  respectivement situées à  $3070\text{ cm}^{-1}$  et  $2583\text{ cm}^{-1}$  sont relativement intenses car couplées aux modes d'étirements  $\nu_1$  et  $\nu_3$  [105]. Le Tableau 2-2 synthétise la position de tous les modes ainsi que leur intensité expérimentale normalisée par rapport à  $\nu_1$  à 300 K. Il est à noter que le méthane, en tant que toupie sphérique, présente la particularité de ne pas avoir de spectre Raman purement rotationnel.

Tableau 2-2 – Modes de vibration de  $\text{CH}_4$  entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$

Polyade	Mode	Décalage Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Longueur d'onde (nm) ( $\lambda_0=532\text{nm}$ )	Intensité à 300 K (normalisée sur $\nu_1$ )
$P_1$	$\nu_4$	1310	571,8	$\ll 0,01$
	$\nu_3$	1530	579,1	0,01
$P_2$	$2\nu_4$	2583	616,7	0,01
	$\nu_1$	2915	629,6	1
	$\nu_3$	3020	633,8	0,06
	$2\nu_2$	3070	635,8	0,04

Jusqu'à environ 600 K, le spectre Raman du  $\text{CH}_4$  se résume à la bande  $P_0 \rightarrow P_2$ . Pour des températures plus élevées, les polyades excités  $P_1$  et  $P_2$  se peuplent et donnent naissance à de nouvelles transitions Raman avec  $P_1 \rightarrow P_3$  et  $P_2 \rightarrow P_4$ . Ces bandes chaudes apparaissent entre  $2890\text{ cm}^{-1}$  et  $2915\text{ cm}^{-1}$  et confèrent à cette partie du spectre de  $\text{CH}_4$  une forte sensibilité à la température [104] (Figure 2-31). Le nombre de transitions impliquées dans ces bandes chaudes, ainsi que leur couplage avec le mode  $\nu_1$  situé à proximité rendent la modélisation de cette région spectrale particulièrement délicate.

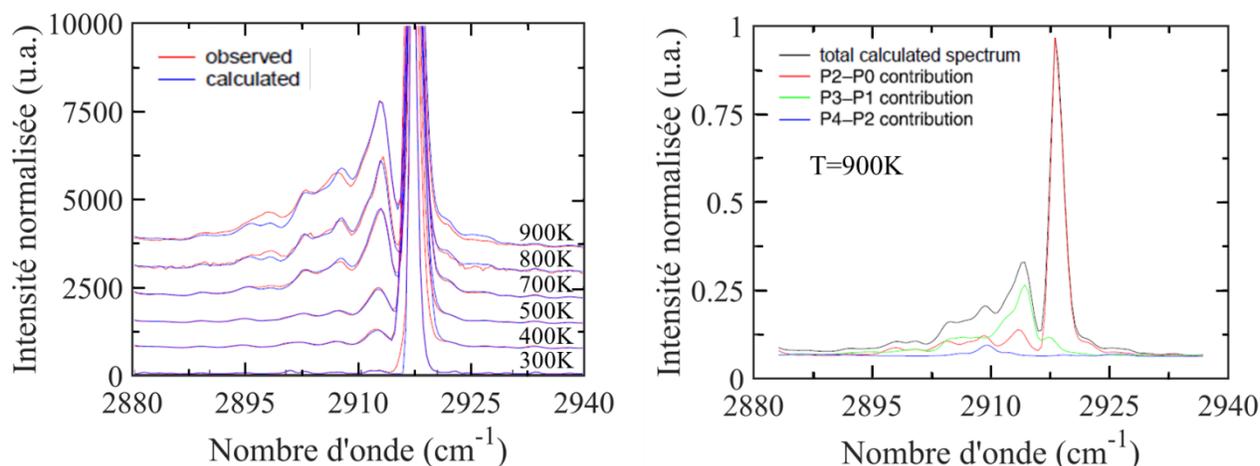


Figure 2-31 – Mise en évidence des bandes chaudes du spectre Raman de CH<sub>4</sub> (spectres expérimentaux de 300 K à 900 K à gauche, spectre simulé à droite [104])

Dans cette thèse, la modélisation du spectre de CH<sub>4</sub> s'appuie sur les travaux de l'équipe Spectroscopie Moléculaire et Applications (SMA) de l'Institut Carnot de Bourgogne (UMR 6303 CNRS) effectuées ces trente dernières années pour la modélisation du spectre du méthane à haute température [103]. À partir de l'analyse des spectres d'absorption infrarouge du méthane présent à haute température dans l'atmosphère d'exoplanètes [75] [106], une table de transitions Raman a été élaborée par Badr Amyay de l'ICB et intégré dans le code de simulation de spectres du CORIA. Cette table a la particularité de décrire la bande froide P<sub>0</sub>→P<sub>2</sub> (28 757 transitions), mais aussi les deux bandes chaudes P<sub>1</sub>→P<sub>3</sub> (383 950 transitions) et P<sub>2</sub>→P<sub>4</sub> (3 313 142 transitions), faisant ainsi intervenir des états rovibrationnels du CH<sub>4</sub> jusqu'à la Tétradécade P<sub>4</sub> jusqu'à J=30 pour une simulation du spectre Raman de CH<sub>4</sub> jusqu'à 1450 K. Ainsi, grâce à cette table de transitions haute température, la déformation du spectre synthétique du méthane par le peuplement des bandes chaudes s'observe de 300K à 1500K (Figure 2-32). Il est à noter que le nombre élevé de transitions présentes dans le modèle (plus de 3 millions) étant assez pénalisant en terme de temps de calcul, seules les 600 000 transitions les plus intenses nécessaires au calcul de 99,5% de la section efficace totale du CH<sub>4</sub> à 1450 K sont utilisées lors de la simulation des spectres synthétiques.

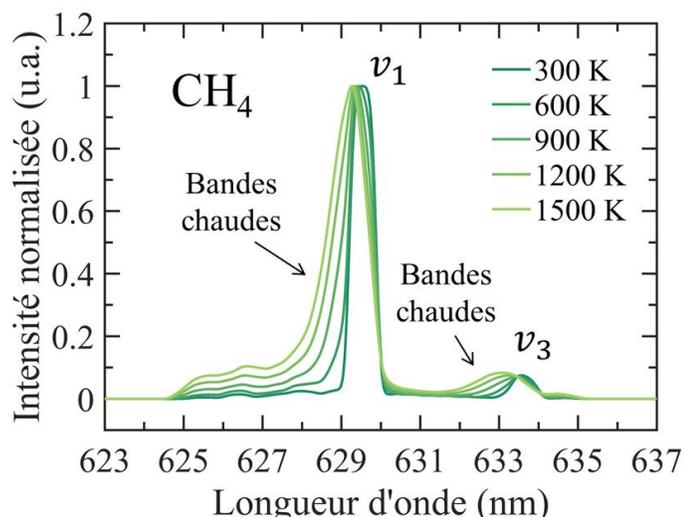


Figure 2-32 – Evolution du spectre synthétique du CH<sub>4</sub> avec la température à une résolution spectrale adaptée aux mesures multi-espèces

Dans la littérature, les modèles utilisés pour la simulation du spectre du méthane sont en général limités à des températures inférieures à 800 K [107] [46] [43] ce qui force les expérimentateurs à recourir à des étalonnages [27] ou à des bibliothèques de spectres semi-empiriques [64] [70] pour des mesures quantitatives de CH<sub>4</sub> en flammes. Avec l'ajout des transitions Raman du CH<sub>4</sub> jusqu'à 1450K, le code de simulation du spectre du CORIA dispose donc d'un grand potentiel pour des mesures originales de température et de concentration à partir de l'ajustement du spectre du méthane.

### 2.3.3 Procédure d'extraction de la fonction d'appareil

Les transitions Raman calculées par le code de simulation de spectres sont infiniment fines et doivent être convoluées avec la fonction d'appareil de la chaîne de mesures pour pouvoir être comparées et ajustées aux spectres expérimentaux. Une détermination appropriée de cette fonction d'appareil est essentielle pour la justesse des mesures quantitatives obtenues par ajustement de spectre. En effet, si les spectres synthétiques sont convolués avec une fonction d'appareil inadéquate, des paramètres comme la température ou l'intensité sont biaisés lors de la minimisation des spectres.

Une manière usuelle de déterminer la fonction d'appareil d'une chaîne de mesures est de recourir à une lampe crayon étalon (type HeNe par exemple) placé au point focal de collection. Néanmoins dans le cadre de mesures monodimensionnelles, cette manière de procéder se révèle peu adaptée puisque la réponse du système de collection peut légèrement varier d'une ROI à une autre à cause des différentes aberrations géométriques en fonction de la position dans le faisceau laser par rapport à l'axe optique de collection (Figure 2-33).

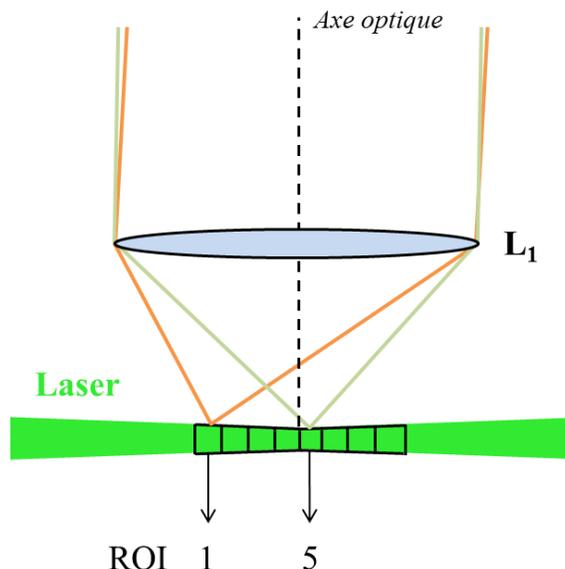


Figure 2-33 – Mise en évidence des aberrations géométriques en fonction de la position dans le faisceau laser pas rapport à l’axe optique de collection

Une procédure d’extraction de fonction d’appareil in-situ a donc été développée pour des mesures Raman 1D par ajustement de spectres dans la thèse d’Amath Lo [24]. Elle consiste à minimiser le spectre synthétique de  $N_2$  à 300 K en faisant varier les paramètres d’un modèle de fonction d’appareil, afin de reproduire au mieux la forme d’un spectre expérimental moyen collecté dans l’air ambiant. Cette minimisation au sens des moindres carrés est effectuée à l’aide d’une fonction disponible dans le code de post-traitement développé au CORIA. La routine utilisée provient du package MINPACK-1 [108] et est fondée sur la technique de minimisation de Levenberg-Marquard.

Pour les mesures 1D, la procédure d’extraction de fonction d’appareil est effectuée de manière indépendante pour chaque ROI. La Figure 2-34 montre deux exemples de spectres de  $N_2$  à froid minimisé pour la ROI 1 et 5, avec les fonctions d’appareil extraites de cette minimisation comparées sur la Figure 2-35.

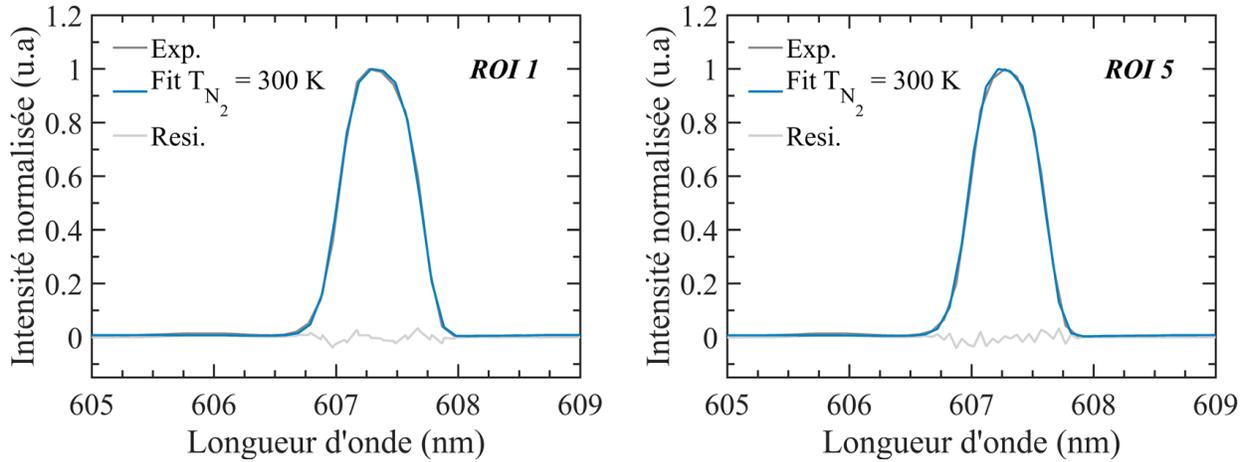


Figure 2-34 – Minimisation du spectre à froid de N<sub>2</sub> pour l'extraction de la fonction d'appareil de la ROI 1 et de la ROI 5

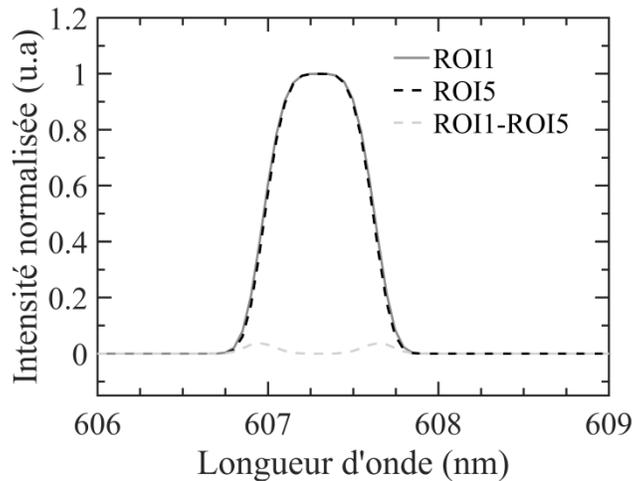


Figure 2-35 – Fonctions d'appareil de la ROI 1 et de la ROI 5 extraite de la minimisation des spectres à froid de N<sub>2</sub>

La forme de la fonction d'appareil dépend de la réponse de chaque élément optique composant la chaîne de mesures, notamment le spectrographe-imageur et la caméra [25]. La Figure 2-36 compare les fonctions d'appareils de la chaîne de collection en fonction du spectrographe utilisé. Avec le spectrographe Isoplane 320i, le profil  $A$  de la fonction d'appareil est modélisée par une fonction gaussienne modifiée telle que :

$$A(\lambda) = \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{w_0}\right)^4\right) \quad (2-4)$$

Avec  $w_0$  la largeur à mi-hauteur et  $\lambda_0$  la longueur d'onde centrale de la raie. Avec le spectrographe Acton300i, la fonction d'appareil est modélisée par la somme de trois Gaussiennes classiques pour pouvoir tenir compte de l'astigmatisme de l'appareil [25].

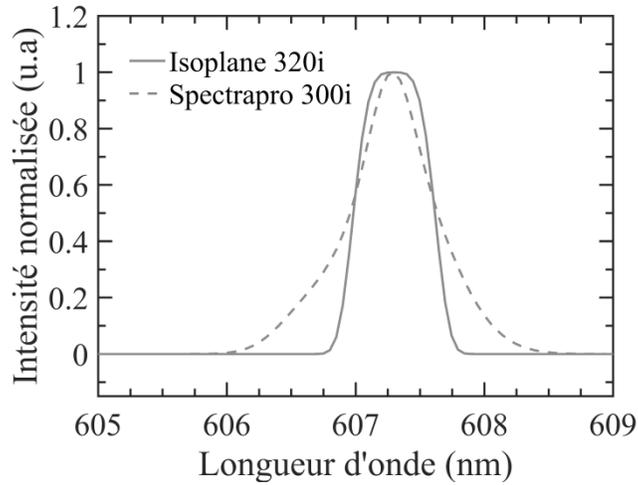


Figure 2-36 – Fonction d'appareil en fonction du spectrographe utilisé

La fonction d'appareil étant également très sensible à la mise au point et à l'alignement de la chaîne de collection, celle-ci peut varier d'un jour à l'autre. Une acquisition de spectres 1D dans l'air ambiant est donc systématiquement effectuée avant chaque campagne de mesures pour l'extraction de la fonction d'appareil de chaque ROI.

## **CHAPITRE 3. MESURES MULTI-SCALAIRES DANS LES FLAMMES AEROBIES**

La plateforme de mesures par diffusion Raman spontanée du CORIA, présentée dans le chapitre précédent, dispose de toutes les caractéristiques nécessaires afin d'effectuer des mesures multi-scalaires mono-coups pour l'étude de la combustion. Avec les récentes mises à niveau technologiques du dispositif expérimental (énergie laser augmentée et spectrographe plus performant) ainsi que l'ajout de trois nouvelles molécules polyatomiques ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_4$ ) dans le code de simulation des spectres, de nouvelles mesures par ajustement de spectre dans les flammes peuvent être effectuées.

Dans un premier temps, un cas de flamme laminaire  $\text{CH}_4$ -air de type bec Bunsen est analysé afin d'évaluer les performances de la chaîne de mesures et de quantifier la justesse des mesures sur une large gamme de température et de densité. La description détaillée de cette flamme de référence permettra ensuite d'aborder deux cas de combustion plus complexes : une flamme turbulente de méthane de type bluff-body de grande dimension et une flamme laminaire diphasique. Ces deux flammes posent chacune leurs difficultés (forte émission lumineuse, diversité des spectres, présence de gouttes...) qui peuvent s'avérer contraignantes pour les mesures par diffusion Raman spontanée. Il est donc intéressant d'évaluer la méthode de mesures par ajustement de spectre utilisée au CORIA dans ces cas de flammes d'ordinaire assez défavorables aux mesures Raman.

### **3.1 Flamme de bec Bunsen méthane/air**

Dans cette partie, des mesures effectuées dans une flamme stœchiométrique  $\text{CH}_4$ /air de type bec Bunsen sont analysées et comparées avec les résultats fournis par la simulation numérique.

#### **3.1.1 Description du brûleur bec Bunsen et de la flamme étudiée**

Pour obtenir une flamme de prémélange laminaire et stable, un brûleur de type bec Bunsen est utilisé. Ce brûleur, fabriqué au laboratoire, consiste en un profil convergent monté sur une chambre de tranquillisation, comme illustré en Figure 3-1.

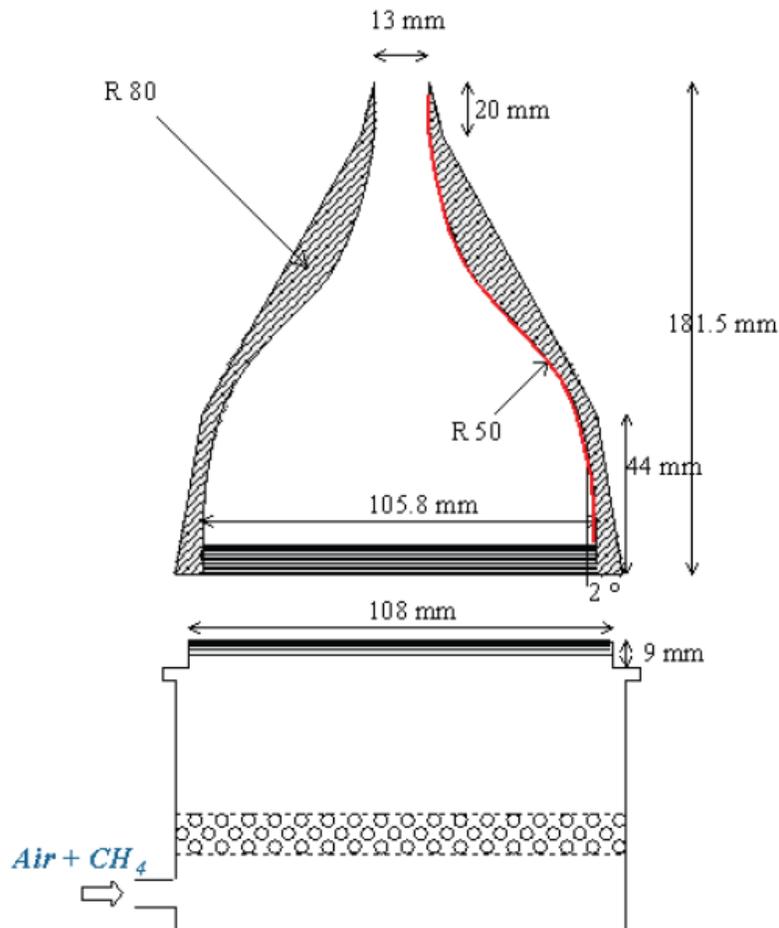


Figure 3-1 – Schéma de conception du brûleur de référence de type Bunsen

Le mélange  $\text{CH}_4/\text{air}$  rentre d'abord par la partie inférieure du brûleur pour ensuite traverser un tapis de billes de verre. Ce dernier permet l'homogénéisation du profil de vitesse de l'écoulement dans le brûleur. Une fois parfaitement prémélangé, l'écoulement est ensuite accéléré à travers un convergent jusqu'aux lèvres du brûleur où vient s'accrocher la flamme. Le diamètre de sortie de 13 mm ainsi que le profil de convergence sont optimisés afin d'assurer une large plage de stabilité sans risquer un retour de flamme ou un décollement.

La flamme étudiée dans cette partie est une flamme laminaire de prémélange stœchiométrique. Les débits de méthane et d'air comprimé sont ajustés grâce à deux cols soniques préalablement étalonnés. Le nombre de Reynolds,  $Re$ , en sortie du brûleur est de l'ordre de 3000, garantissant ainsi un régime de flamme laminaire, où les variations du front de flamme autour de sa position moyenne sont estimées à environ 100  $\mu\text{m}$ .

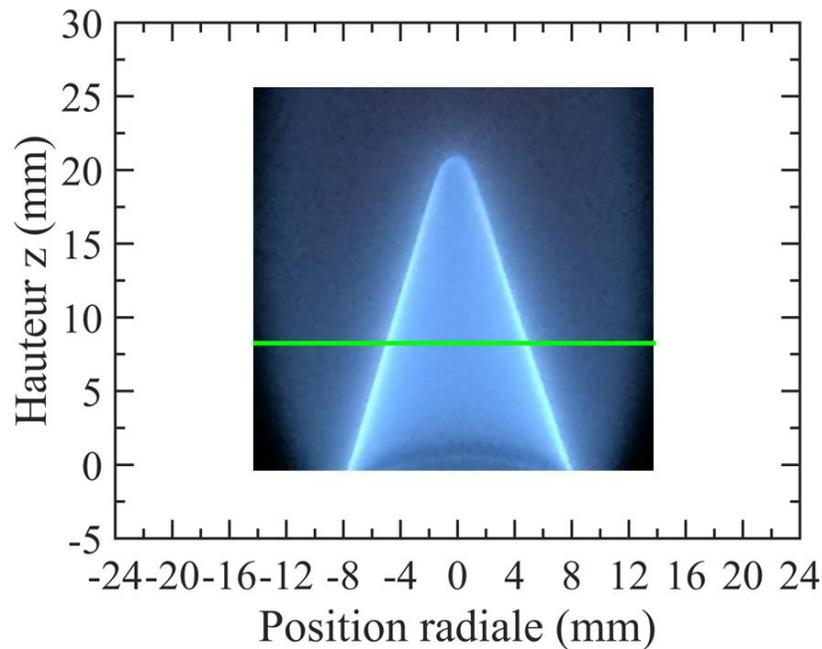


Figure 3-2 – Photographie de la flamme laminaire  $\text{CH}_4/\text{air}$  avec position du faisceau laser (trait vert)

La position du brûleur par rapport au volume de mesure est réglée à l'aide du système de translation motorisé, de telle sorte que le faisceau laser coïncide avec le plan de symétrie du brûleur et soit situé à 8 mm au-dessus des lèvres du brûleur (Figure 3-2). À cette position, loin des lèvres du brûleur et de la pointe de flamme, les effets de courbures et d'étirement de la flamme sont supposés négligeables. Ces hypothèses permettent de simplifier cette flamme conique par un modèle de flamme de prémélange unidimensionnelle.

Dans cette étude, la modélisation numérique est assurée par le logiciel Cantera, en utilisant un modèle de propagation de flamme libre de prémélange 1D [109]. Le modèle de cinétique chimique utilisé est GRI-Mech 3.0. Ce modèle, particulièrement adapté pour la combustion du méthane, comporte 325 réactions élémentaires faisant intervenir 53 espèces chimiques différentes. Le profil de température et le profil de densité des espèces majoritaires obtenues par la modélisation sont présentés en Figure 3-3. Ces résultats sont valables pour un prémélange  $\text{CH}_4/\text{air}$  à la stœchiométrie à une température initiale de 300 K et à pression atmosphérique.

L'analyse du profil de température fourni par la simulation permet de diviser la flamme en trois zones caractéristiques (Figure 3-3). La première zone (entre -0.5 mm et 0.5 mm), où la température est égale à la température d'injection des réactifs, est assimilée à la région des gaz frais (GF). La deuxième zone est située entre 0,5mm et 1mm et est caractérisée par un fort gradient de température représentatif de

l'épaisseur thermique de flamme ( $E_{th}$ ). Enfin la dernière zone à partir de 1mm, est assimilée à la zone des gaz brûlés (GB) et consiste en une augmentation progressive de la température jusqu'à convergence avec la température adiabatique.

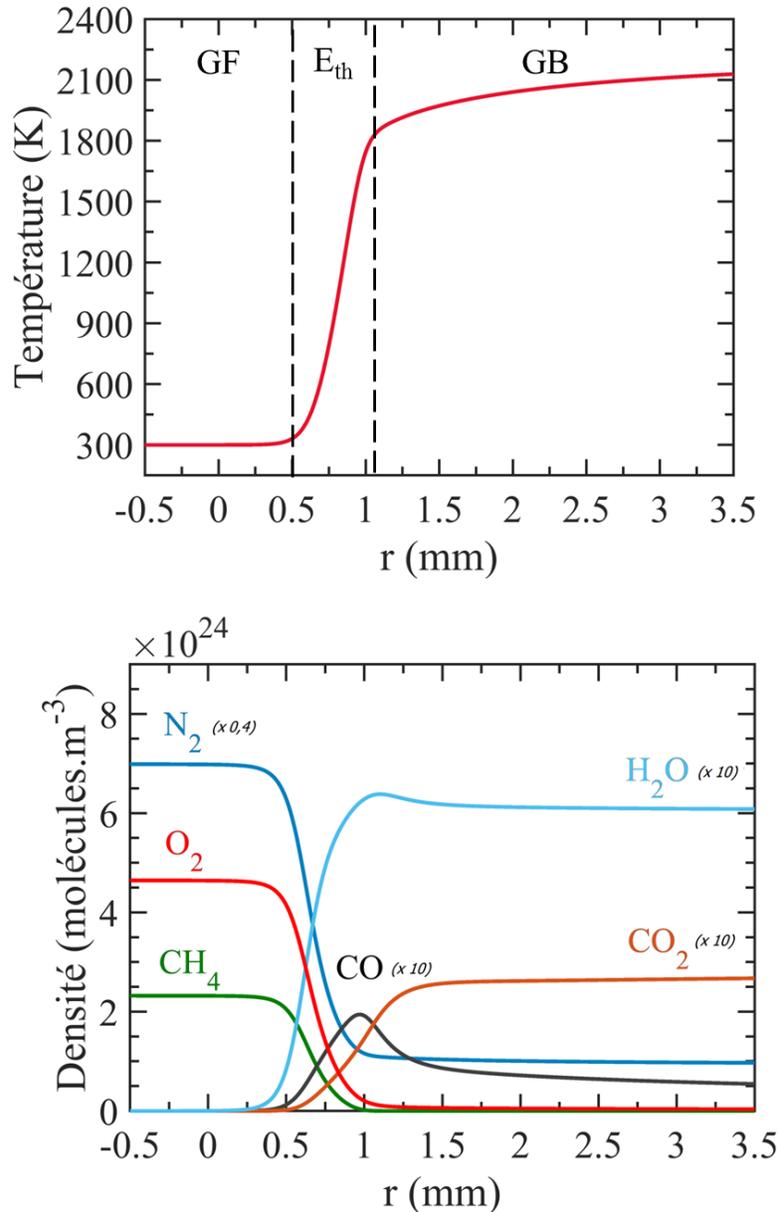


Figure 3-3 – Modélisation Cantera du profil de température et de densité moléculaire au travers d'une flamme de prémélange  $CH_4$ /air (conditions stœchiométriques)

À partir de  $r=0,25$  mm, environ 3 mm sont suffisants pour décrire intégralement la montée en température dans le front de flamme. Cette distance est de l'ordre de grandeur de la longueur de la mesure 1D de la chaîne expérimentale. Le brûleur bec Bunsen est donc placé radialement de telle sorte que la caméra puisse collecter simultanément tout le gradient de température, des gaz frais jusqu'aux gaz brûlés.

Comme le laser ne traverse pas de manière perpendiculaire le front de flamme, la position de chaque ROI est corrigée d'un facteur  $\cos(\alpha)$  afin d'utiliser le même repère que la modélisation Cantera. Cette projection, illustrée en Figure 3-4, est appropriée car les gradients tangentiels de température sont négligeables dans la région où la flamme est explorée.

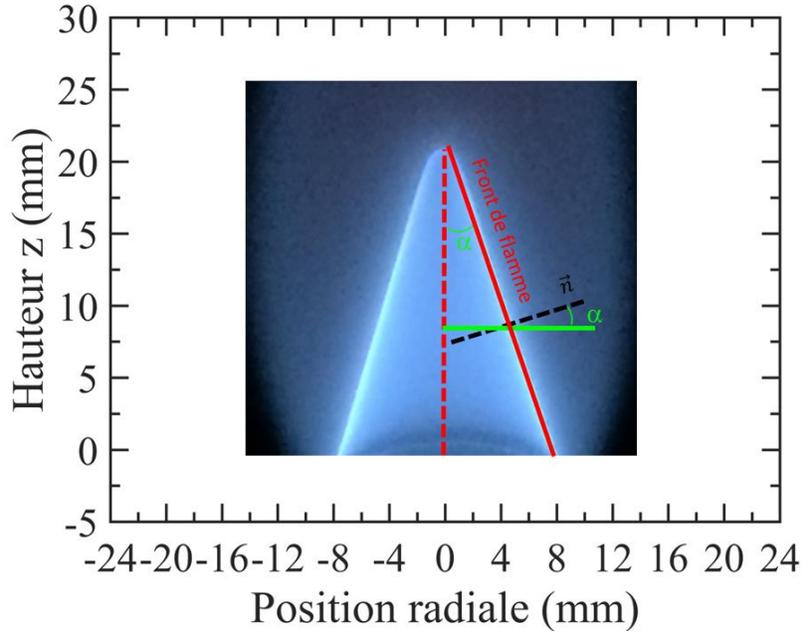


Figure 3-4 – Illustration de la correction d'angle

La mesure 1D est ici composée de 8 volumes de mesures, assurant une résolution spatiale d'environ  $330 \mu\text{m}$ . La position de chaque région d'intérêt est numérotée en Figure 3-5.

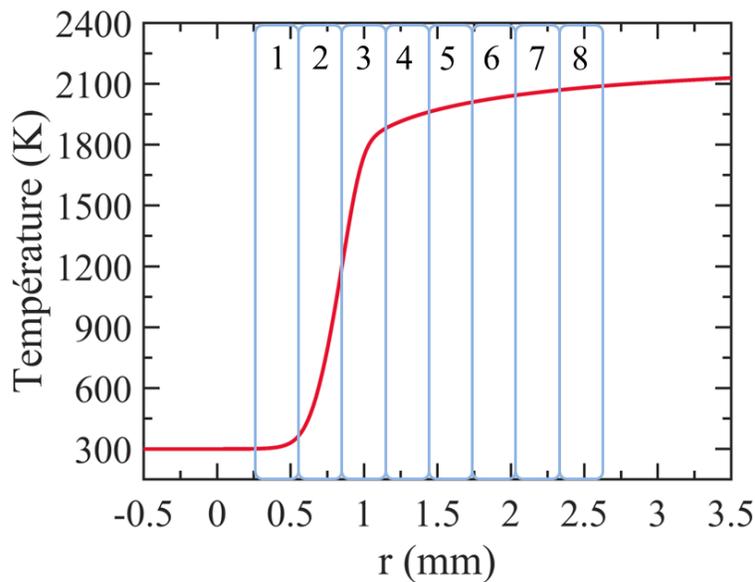


Figure 3-5 – Position de chaque région d'intérêt au sein du gradient de température

### 3.1.2 Analyse qualitative des spectres des gaz frais aux gaz brûlés

Une première analyse est menée à partir de l'observation des spectres Raman en différents points de la flamme. Un spectre mono-coup collecté dans la zone des gaz frais (ROI 1) est représenté en Figure 3-6.

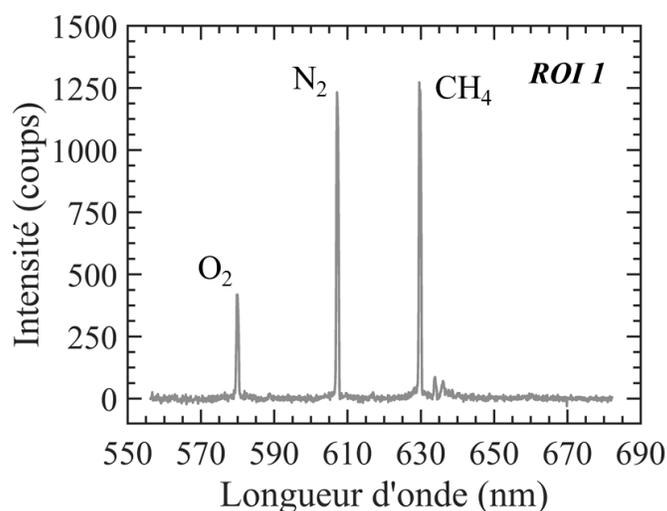


Figure 3-6 – Exemple de spectre mono-coup dans la zone des gaz frais

Sur ce spectre, les trois molécules du prémélange ( $O_2$ ,  $N_2$  et  $CH_4$ ) sont identifiables par leur trois longueurs d'onde respectives (environ 580, 607 et 629 nm). Dans cette zone froide, la densité moléculaire importante permet d'avoir un haut niveau de signal pour les trois molécules (RSB moyen respectivement de 100, 325 et 340), limitant l'impact du bruit de lecture sur la qualité du spectre. Il est intéressant de noter que le signal du  $CH_4$  est ici quasiment équivalent à celui du  $N_2$ , sa plus forte section efficace compensant sa plus faible concentration dans ce prémélange stœchiométrique. Dans cette zone homogène en composition et en température, les spectres tirs-à-tirs varient peu, aussi bien en allure qu'en intensité (écart-type du signal de  $N_2$  égal à 4,3%).

D'autres spectres mono-coups, collectés cette fois dans la zone du gradient de température (ROI 2, 3 et 4), sont représentés en Figure 3-7. Ces spectres sont caractérisés par une diminution importante et généralisée du signal par effet de dilatation thermique. Les signaux de  $O_2$  et de  $CH_4$  sont impactés par une plus forte diminution, témoignant de leur consommation dans la flamme. Les produits de combustion,  $CO_2$ ,  $CO$  et  $H_2O$  apparaissent progressivement à 570 nm, 600 nm et 660 nm respectivement. Une émission parasite d'émission de  $C_2$  est également visible vers 560 nm. Dans cette zone, les spectres sont marqués par une forte variabilité tir-à-tir (écart-type du signal de  $N_2$  égal à 36%).

En effet, les légers déplacements du front de flamme autour de sa position moyenne ont un plus fort impact sur les spectres collectés dans cette zone de fort gradient.

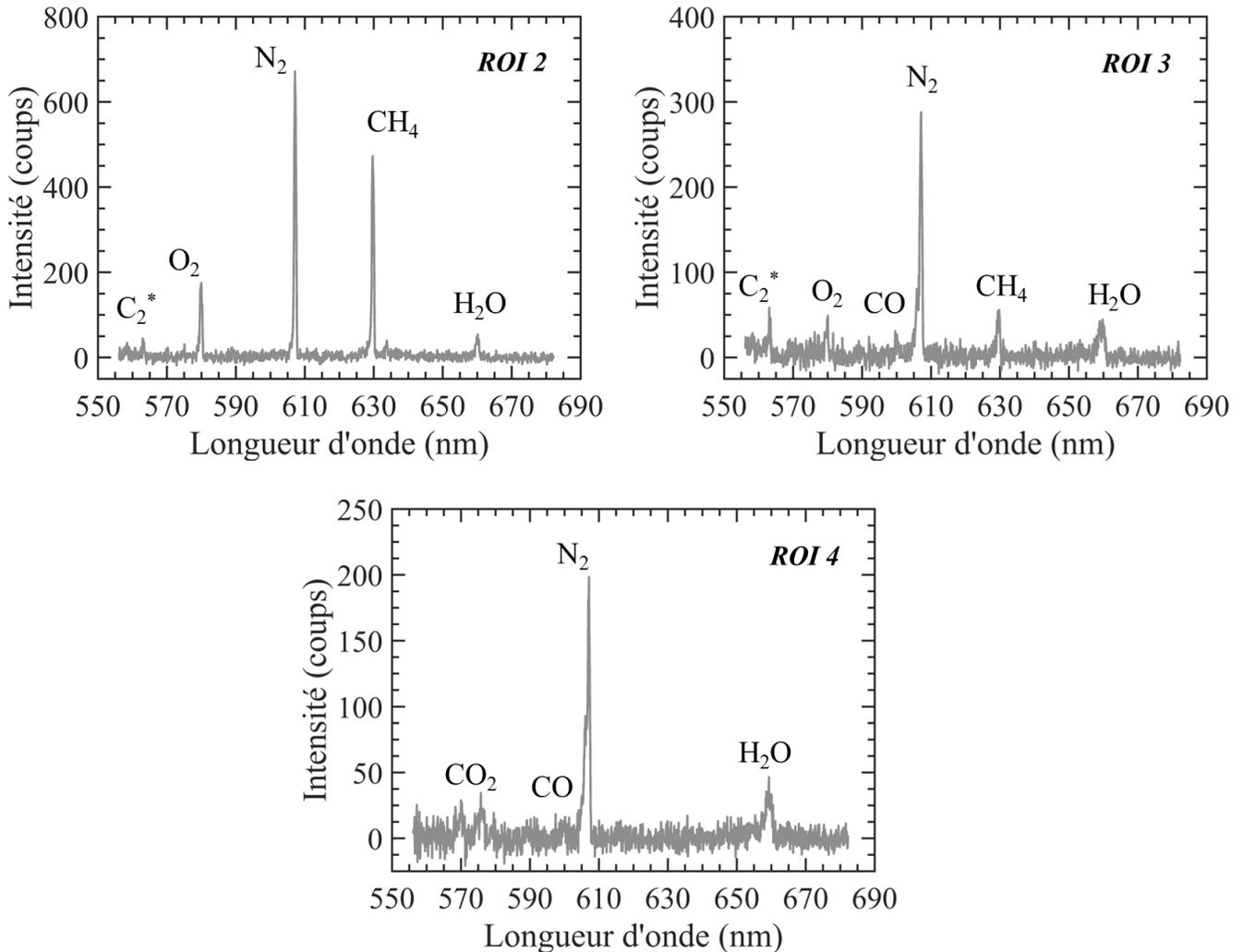


Figure 3-7 – Exemples de spectres mono-coups dans la zone du gradient de température

Enfin, un exemple de spectre mono-coup collecté dans la zone des gaz brûlés (ROI 6) est présenté en Figure 3-8. Dans cette région homogène, la densité moléculaire, particulièrement faible à cause de la température très élevée (supérieure à 2000 K), impacte le niveau de signal Raman. Ainsi pour cette flamme stœchiométrique, seules les espèces majoritaires  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$  sont encore détectables avec un RSB moyen de 30, 5 et 6 respectivement. Toutefois, malgré cette qualité de spectre dégradée, la variabilité tir-à-tir des spectres est très faible dans cette zone de gradient modéré (écart-type du signal de  $N_2$  égal à 5,4%).

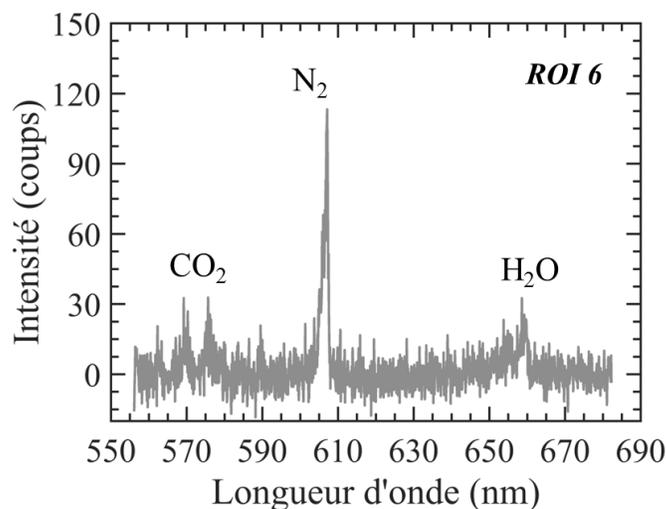


Figure 3-8 – Exemple de spectre mono-coup dans la zone des gaz brûlés

La comparaison de ces différents spectres mono-coups met en évidence la capacité de la chaîne de mesures à suivre la progression de la réaction chimique au sein du front de flamme, des gaz frais jusqu'aux gaz brûlés. Les mesures quantitatives de température et de concentrations sont obtenues par le post-traitement de ces spectres expérimentaux.

### 3.1.3 Mesures de température à partir du signal de N<sub>2</sub>

La température est une grandeur physique incontournable pour caractériser les processus de combustion. De plus, elle demeure indissociable des mesures de concentrations par diffusion Raman spontanée, quelle que soit la stratégie employée (par inversion de matrice ou par ajustement de spectre). Dans le cas des méthodes par étalonnage, elle permet de fermer le système d'équations lors de la procédure itérative de détermination des fractions molaires. Dans le cas des mesures des concentrations par ajustement de spectre, elle est requise pour la construction des spectres synthétiques et pour calculer les bonnes sections efficaces. Elle peut être obtenue par différents moyens (diffusion Rayleigh, rapport stokes/anti-stokes...) [44]. Dans cette partie, elle est obtenue par minimisation spectrale du spectre de N<sub>2</sub>.

#### 3.1.3.1 Thermométrie par ajustement de spectres

La thermométrie par ajustement spectral consiste à minimiser un spectre Raman synthétique avec un spectre expérimental en faisant varier le paramètre de température. Pour effectuer ces mesures, il suffit alors d'identifier une espèce chimique dont le spectre Raman offre une sensibilité à la température et être capable de le modéliser. En chapitre 2, il a été vu que le spectre synthétique de l'azote évoluait avec la température avec l'apparition de nouvelles transitions provenant du peuplement progressif des niveaux

excités de la molécule (Figure 2-17). Ceci peut se vérifier de manière expérimentale en comparant directement le signal de  $N_2$  des spectres mono-coups montrés précédemment (Figure 3-6, Figure 3-7 et Figure 3-8). Ils ont été volontairement normalisés pour leur comparaison en Figure 3-9. L'évolution de la forme du spectre est suivie de façon sensible de 300 K à 2145 K, et ce même en présence d'un bruit croissant quand le signal diminue.

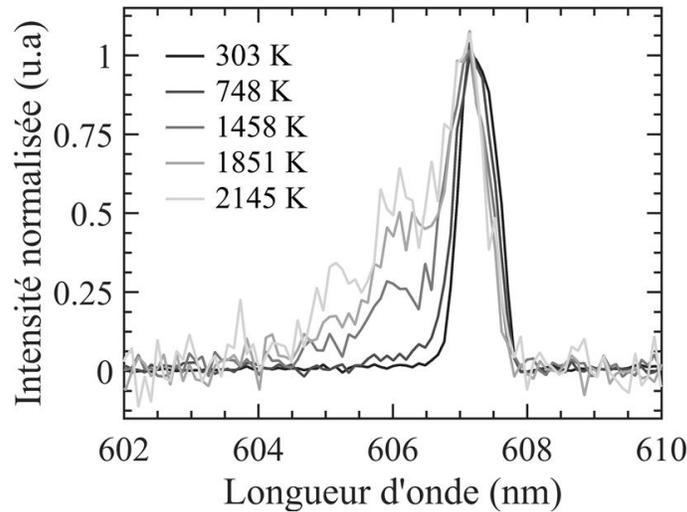


Figure 3-9 – Évolution des spectres mono-coups de  $N_2$  à travers le front de flamme

Le code de post-traitement développé au CORIA dispose d'une fonction de minimisation au sens des moindres carrés permettant d'ajuster les spectres synthétiques de  $N_2$  avec les spectres expérimentaux mono-coups. Trois paramètres sont ainsi minimisés : la température, le décalage expérimental en longueur d'onde et l'intensité du spectre. Il est à noter que la valeur absolue de l'intensité, même si elle est minimisée, n'a pas d'influence sur la mesure de température en tant que tel, gageant du caractère absolu de la thermométrie. En effet, seule la forme du spectre est importante pour ces mesures de température, celles-ci peuvent donc tout aussi bien être réalisées à partir de spectres normalisés. Néanmoins, la valeur réelle d'intensité est conservée pour être utilisée plus tard lors des mesures de concentrations d'espèces. La méthode de thermométrie par ajustement spectral est appliquée sur les 5 spectres mono-coups montrés précédemment. Les résultats de cette minimisation sont présentés en Figure 3-10.

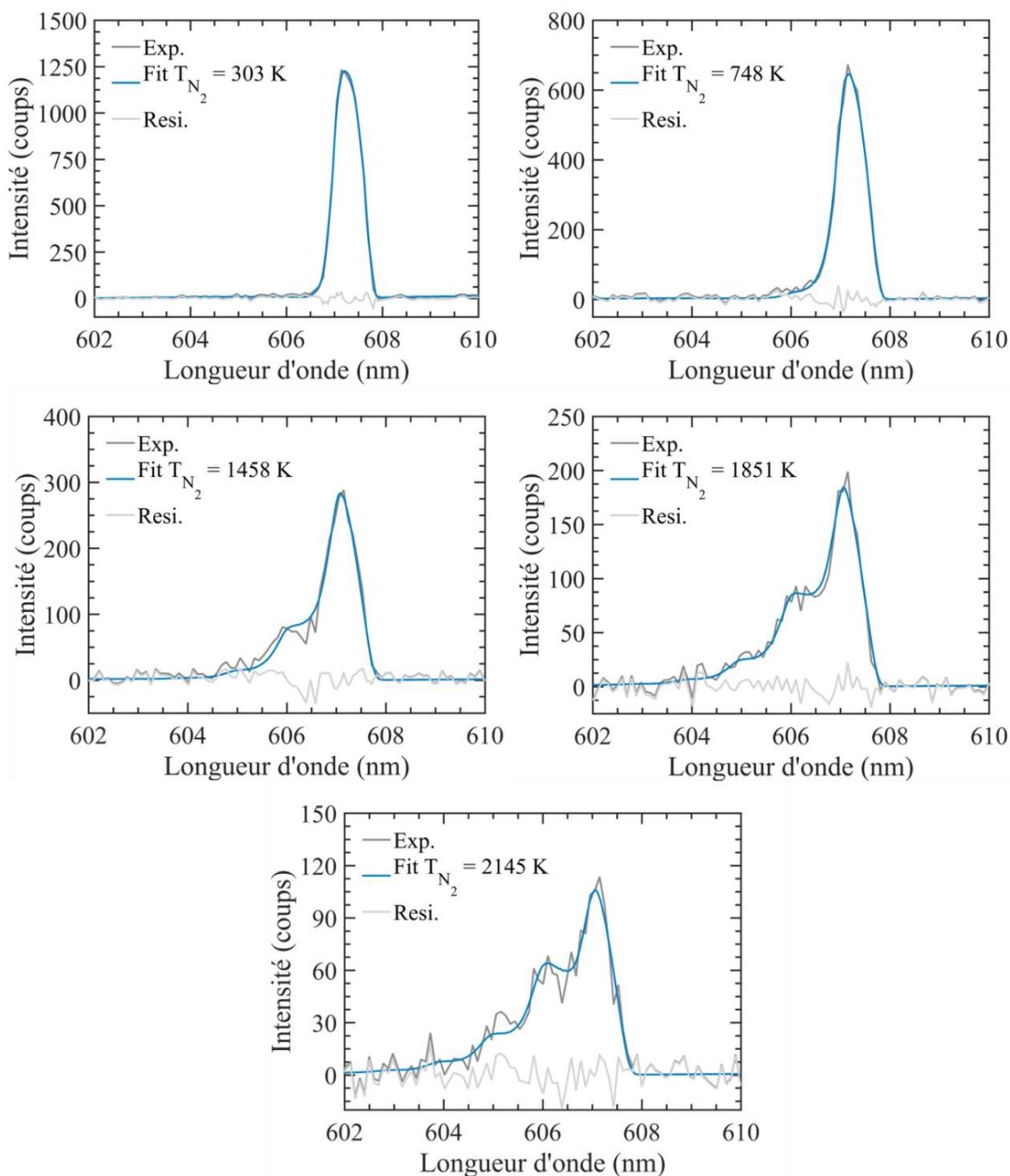


Figure 3-10 – Minimisation des spectres mono-coups à partir du modèle synthétique de SRS de  $N_2$

L'accord entre les spectres expérimentaux et les spectres synthétiques minimisés est excellent pour les cinq températures sondées, comme en témoigne le faible niveau de résiduel, proche du niveau de bruit. De plus, la robustesse de la méthode est également prouvée par la minimisation réussie des spectres expérimentaux à haute température bien que la qualité de ces derniers soit plus impactée par le bruit de mesures. D'ailleurs, ces spectres minimisés à partir de spectres bruités mettent bien en évidence

l'avantage de la méthode par ajustement de spectres, la minimisation fournissant un spectre filtré sans dégrader la résolution spectrale de la mesure comme cela aurait été le cas par l'application préliminaire d'un filtre sur les spectres expérimentaux [23].

### 3.1.3.2 Cas particulier : basse température

Avant d'effectuer des mesures mono-coups tout le long du front de flamme, la sensibilité de la technique pour les mesures à basse température est discutée. Paradoxalement, il s'agit des températures les plus difficiles à obtenir à partir de  $N_2$  en diffusion Raman spontanée. En effet, jusqu'à environ 700 K, seul le niveau fondamental  $v=0$  de cette molécule est peuplé de manière significative, ce qui ne permet d'observer finalement qu'une seule transition vibrationnelle sur le spectre Raman. Cette unique transition est malheureusement insuffisante pour extraire la température à partir de l'intensité relative des bandes vibrationnelles, et constitue ainsi une limite pour les techniques de thermométrie fondées sur le rapport Stokes/Anti-Stokes ou sur une description purement vibrationnelle de  $N_2$ .

Toutefois, la méthode par ajustement de spectre associée à une description rovibrationnelle de  $N_2$  permet en théorie d'effectuer les mesures en dessous de 700 K. En effet, un couplage assez fort de la rotation-vibration mène à un décalage des branches Q de  $N_2$  en fonction de J tel que [3] [41] :

$$\Delta\nu_J = -\alpha_e J(J + 1) \quad (3-1)$$

Ainsi lorsque la température augmente, les niveaux rotationnels de J plus élevés se peuplent, menant à l'apparition progressive de branches Q (J) décalés de  $\Delta\nu_J$ . La bande  $v=0 \rightarrow v=1$  composée de ces transitions Q va ainsi progressivement se déformer avec la température, offrant ainsi une sensibilité même en dessous de 700 K, comme en témoignent les spectres synthétiques tracés en Figure 3-11.

À cette résolution spectrale, il n'est pas possible de distinguer la séparation des branches Q, mais on peut noter une déformation progressive de la bande  $v=0 \rightarrow v=1$ , justifiant ainsi l'usage de la thermométrie par ajustement de spectre plutôt que par la mesure de l'intensité relative des branches rovibrationnelles. La déformation reste cependant assez légère entre 300 K et 700 K, n'offrant ainsi qu'une sensibilité très limitée. La sensibilité à la température du spectre synthétique s'améliore légèrement à partir de 700 K avec le peuplement de  $v=1$ , même si la bande  $v=1 \rightarrow v=2$  est fortement lissée par l'astigmatisme du spectromètre Spectrapro 300i.

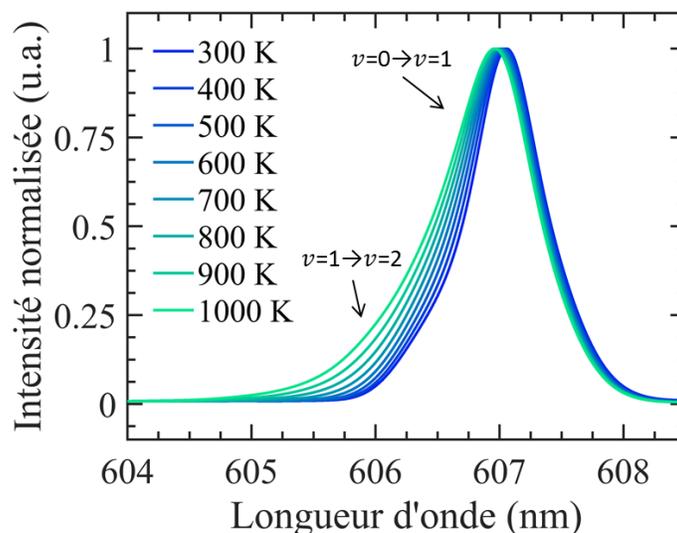


Figure 3-11 – Déformation du spectre de  $N_2$  en fonction de la température (fonction d'appareil du spectrographe Spectrapro 300i)

Pour mettre en évidence l'impact de cette sensibilité modérée sur les incertitudes de mesures de température, des spectres sont collectés dans un mélange  $CO_2$ -air (25%  $CO_2$  / 75% air) en sortie d'un réchauffeur électrique Sylvania Sureheat Jet pour des températures allant de 300 K à 1000 K. Les températures moyennes ainsi que les incertitudes de mesures obtenues à partir de la minimisation de 400 spectres mono-coups de  $N_2$  sont présentées en Figure 3-12 pour différents points de fonctionnement du réchauffeur. Ces mesures ont été effectuées avec le spectrographe Spectrapro 300i.

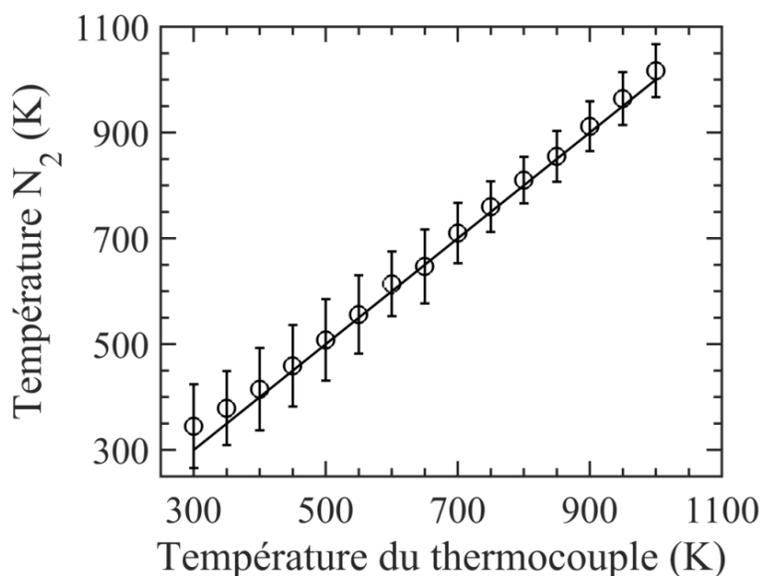


Figure 3-12 – Évolution de la température mesurée et des incertitudes entre 300 K et 1000 K

Ces résultats montrent que les mesures effectuées à partir de l'élargissement des branches Q permettent de bien rendre compte de la montée en température de 300 K à 1000 K. Néanmoins, malgré le haut niveau du signal des spectres mono-coups (RSB au moins de l'ordre de 100 pour tous les points de fonctionnements), les mesures de température restent entachées d'incertitudes assez importantes ( $\pm 70$  K) entre 300 K et 700 K. Ces dernières passent rapidement à 50 K à partir de 700 K, c'est-à-dire lorsque la bande vibrationnelle  $v=1 \rightarrow v=2$  commence à apparaître. Il est à noter que puisqu'en dessous de 700 K, la mesure de température ne dépend finalement que de la déformation de la bande  $v=0 \rightarrow v=1$ , la justesse de la mesure dans cette gamme de température est très sensible au modèle de fonction d'appareil utilisé pour la minimisation.

La technologie du spectrographe Isoplan 320i limite l'effet de l'astigmatisme du réseau sur la fonction d'appareil, rendant cette dernière plus fine et symétrique. Comme toutes les campagnes de mesures dans les flammes sont réalisées avec ce nouvel appareil, il est nécessaire de revoir la sensibilité du spectre de  $N_2$  à basse température dans ces nouvelles conditions expérimentales.

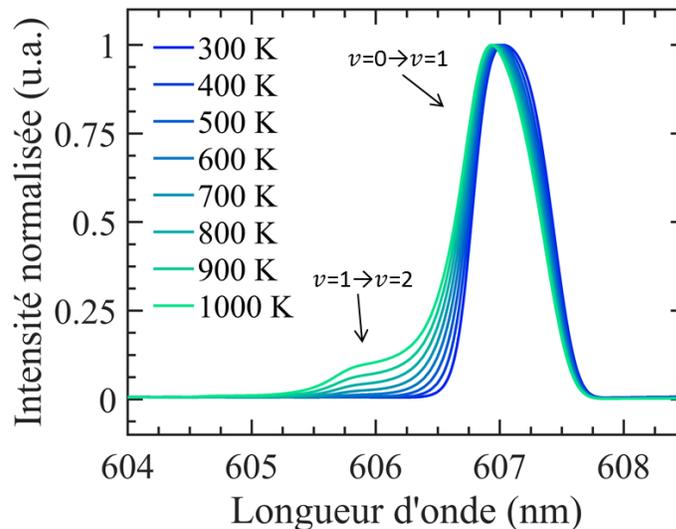


Figure 3-13 – Déformation du spectre de  $N_2$  en fonction de la température (fonction d'appareil de l'Isoplan 320i)

La comparaison des spectres synthétiques en Figure 3-13 met en évidence une nette amélioration de la sensibilité du spectre. Tout d'abord, la déformation de la tête de bande  $v=0 \rightarrow v=1$  par le décalage des branches Q avec la température est plus appuyée. De plus, l'apparition de la transition  $v=1 \rightarrow v=2$  est nettement plus marquée, allant jusqu'à présenter un point d'inflexion sur la pente de la bande  $v=0 \rightarrow v=1$ . Cette amélioration de la sensibilité devrait avoir un impact positif sur les incertitudes de mesures dans cette gamme de température. Malheureusement, les mesures en sortie de réchauffeur n'ont pas été refaites avec le nouveau dispositif, les mesures dans les flammes ayant été privilégiées. En revanche, des mesures

de température obtenues à partir des spectres collectés au sein des gaz frais ont permis d'obtenir des températures de  $289 \text{ K} \pm 34 \text{ K}$  ce qui représente une réduction de presque 50% des incertitudes dans cette gamme de température.

### 3.1.3.3 Profil de température au sein du front de flamme

La méthode de thermométrie par ajustement spectral est appliquée sur le spectre de  $\text{N}_2$  d'une série de 400 mesures mono-coup 1D, au travers du front de flamme. Les températures moyennes ainsi que l'écart-type des mesures sont représentées pour chaque ROI en Figure 3-14 et comparées avec la modélisation Cantera.

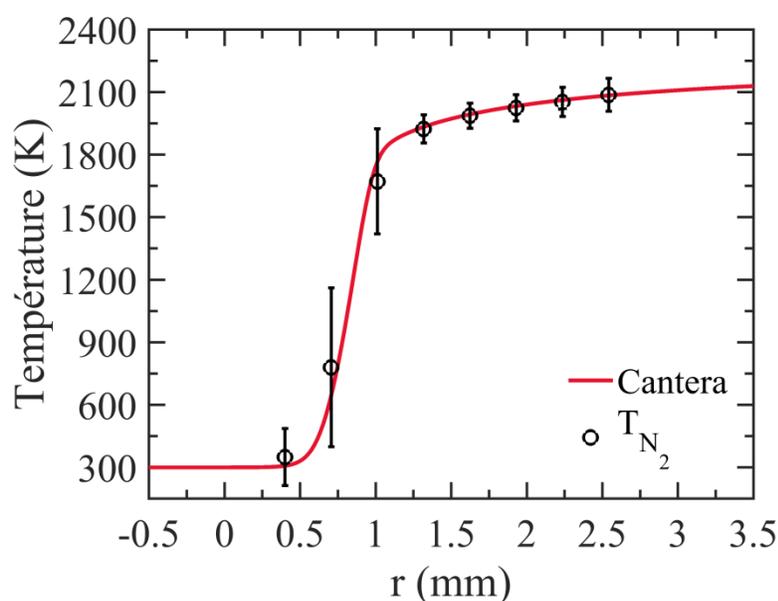


Figure 3-14 – Profil de température moyen et écart-type au travers du front de flamme

Le profil moyen  $T_{\text{N}_2}$  reproduit bien la montée en température fournie par la modélisation. Dans les gaz brûlés (ROI 4, 5, 6, 7 et 8), l'écart entre la température moyenne mesurée et la modélisation est inférieure à 1% et les incertitudes de mesures sont de l'ordre de 3%, ce qui est très satisfaisant par rapport au RSB (30) caractérisant le signal de  $\text{N}_2$  dans cette zone de température élevée. En revanche, dans le gradient de température (ROI 2 et 3), les températures moyennes mesurées montrent un plus grand désaccord avec la modélisation avec une centaine de Kelvin d'écart. L'écart-type des mesures y est également particulièrement élevée ( $\pm 300 \text{ K}$ ). Pourtant dans cette zone, les spectres de  $\text{N}_2$  sont caractérisés par un signal fort de par la température modérée et possèdent une bonne sensibilité à la température par le peuplement progressif des niveaux vibrationnels de  $\text{N}_2$ . Ces écarts-types importants ne proviennent donc

pas des incertitudes de mesures mais plutôt de la variabilité des spectres tir-à-tir dus aux légers déplacements du front de flamme dans le repère du volume de mesures.

Une approche plus fine consiste à analyser directement les profils instantanés. Afin d'extraire des informations quantitatives de ces profils mono-coups composés de seulement 8 points de mesures, une fonction de type erreur, choisie comme modèle de profil théorique, est ajustée sur chacun des profils de températures instantanées (Figure 3-15). Quatre paramètres sont minimisés lors de cet ajustement : la température initiale  $T_u$ , la température finale  $T_b$ , le gradient maximal  $\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{\max}$  et la position du point d'inflexion  $r_{\max}$ .

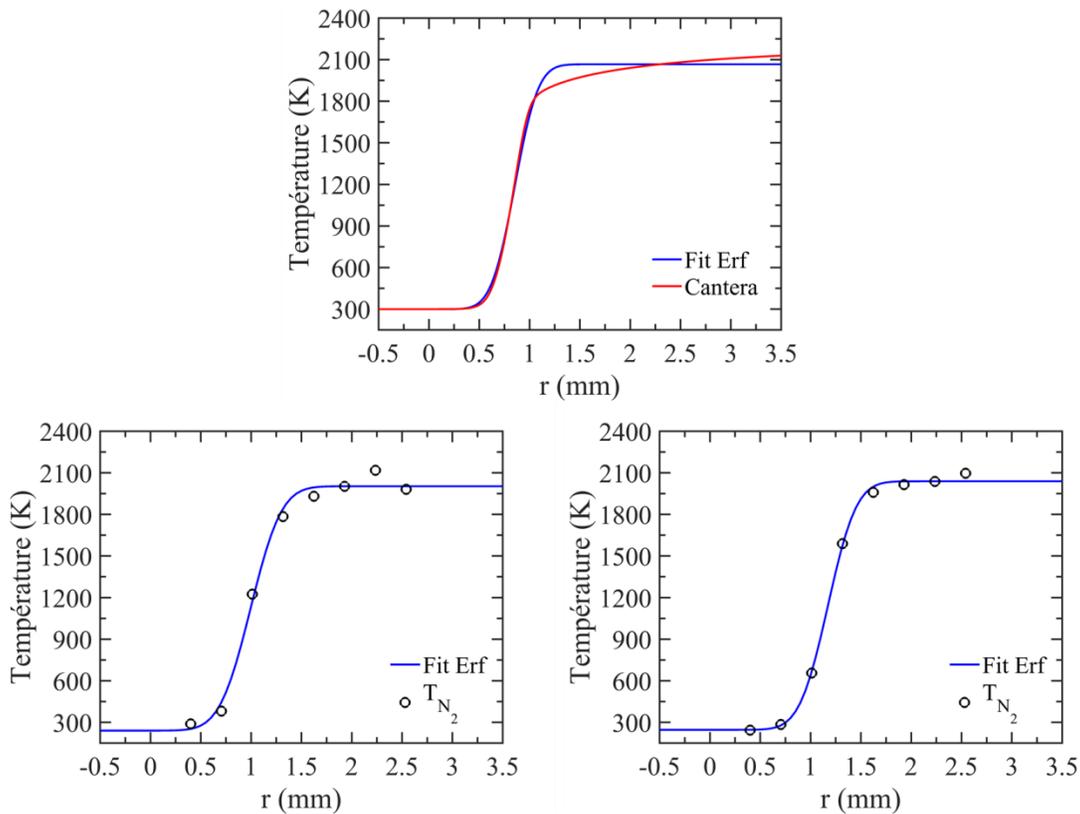


Figure 3-15 – Minimisation du profil Cantera et de deux profils de températures mono-coups avec une fonction erreur

Lors de l'ajustement de la fonction erreur sur les profils expérimentaux, la position du point d'inflexion  $r_{\max}$  est déterminée, apportant ainsi une information sur la position relative du front de flamme à chaque tir laser. Cette donnée peut être utilisée avantageusement afin de supprimer les déplacements du front de flamme par rapport à la caméra (estimés à  $\pm 100 \mu\text{m}$  à partir de l'écart-type de  $r_{\max}$ ). Ainsi, la position spatiale de chaque profil mono-coup est translatée d'une valeur  $r_{\max}$  de telle sorte que le point d'inflexion de chaque profil de température coïncide. Ce recalage spatial dans le

référentiel de la flamme permet d'obtenir un profil de température continu décrit par plusieurs centaines de points expérimentaux comme le montre la Figure 3-16, et ceci à partir de seulement 8 ROI.

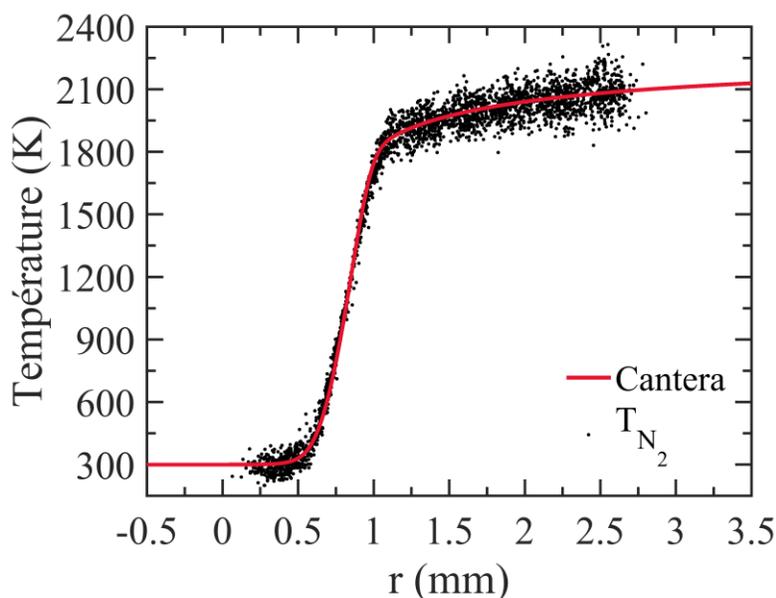


Figure 3-16 – Nuage de températures mono-coups obtenu par minimisation du spectre de  $N_2$  au travers du front de flamme

Sur cette figure, l'accord entre le nuage de  $T_{N_2}$  mono-coup et la modélisation Cantera est très satisfaisant. Les mesures de températures sont plus dispersées dans la zone des gaz frais, se resserrent au niveau de la montée en température, pour de nouveau se disperser dans les gaz brûlés. Ce comportement peut s'expliquer par la mise en concurrence des deux facteurs qui impactent la mesure de  $T_{N_2}$  : le RSB et la sensibilité du spectre à la température.

Dans les gaz frais, le haut niveau de RSB (environ 310) ne suffit pas à compenser le manque de sensibilité de la technique à basse température, comme évoquée précédemment. Ainsi, les incertitudes de mesures s'élèvent à 13% dans cette zone, avec une température mesurée de  $298 \text{ K} \pm 39 \text{ K}$ . Dans les gaz brûlés, le RSB de  $N_2$  chute à environ 30, menant finalement à 3,2 % d'incertitudes pour une température mesurée de  $2053 \text{ K} \pm 67 \text{ K}$  dans cette zone. Dans cette gamme de température, le spectre de  $N_2$  possède une très bonne sensibilité à la température, c'est donc le RSB qui a un impact négatif sur la dispersion des mesures.

Dans la montée du front de flamme, on peut remarquer que les mesures de T sont plus resserrées. En effet, elles cumulent l'avantage d'un haut niveau de signal et d'une sensibilité correcte.

Malheureusement, les valeurs d'incertitudes ne peuvent être obtenues de manière statistique dans cette zone de fort gradient puisque les valeurs d'incertitudes seraient artificiellement surestimées.

L'accord entre le profil théorique et le nuage de température mono-coups montre qu'à la résolution de 330 μm, les mesures de température sont très peu affectées par le nivellement spatial, un effet indésirable pouvant dégrader les mesures de gradient lorsque la résolution spatiale est insuffisante [24] [25] [110]. En effet, comme à chaque acquisition, les spectres sont intégrés spatialement sur chaque ROI, le spectre moyen collecté dans une zone de fort gradient de température ou de composition devient la somme de plusieurs spectres, dont la contribution est pondérée par la température et la densité de chaque espèce. Avec une résolution spatiale trop faible, l'hypothèse d'un milieu homogène au sein du volume de mesure n'est alors plus respectée et la minimisation du spectre résultant peut donner lieu à des erreurs de mesures lissant le gradient et modifiant sa position (Figure 3-17).

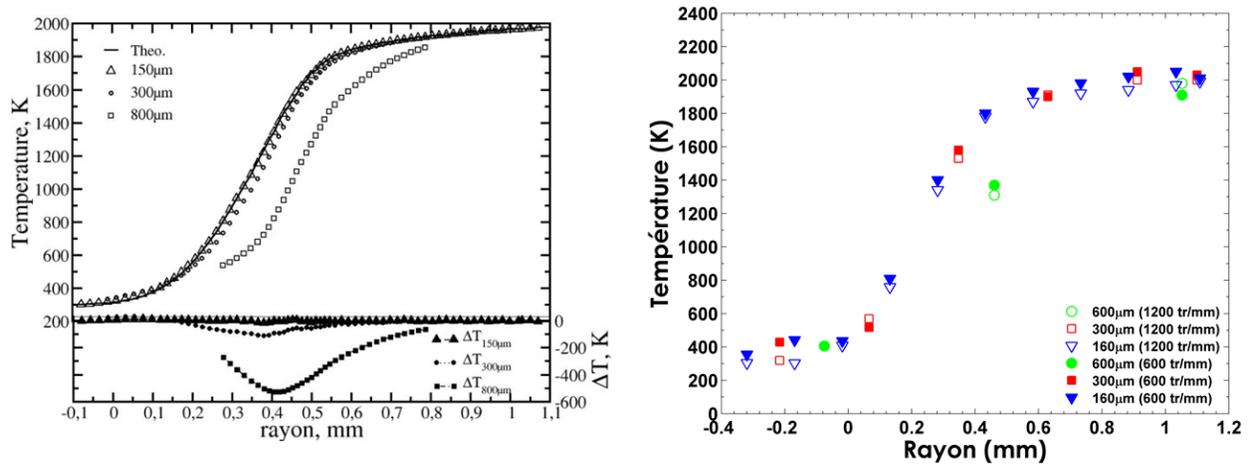


Figure 3-17 – Mise en évidence théorique [24] (à gauche) et expérimental [25] (à droite) de l'effet du nivellement spatial sur le profil de température

Puisque les mesures ne sont pas affectées par le nivellement spatial, l'épaisseur thermique de flamme peut être extraite des profils de température (Figure 3-18). Ce paramètre important caractérisant le phénomène de combustion est défini comme :

$$\delta_L^0 = \frac{T_b - T_u}{\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{\max}} \quad (3-2)$$

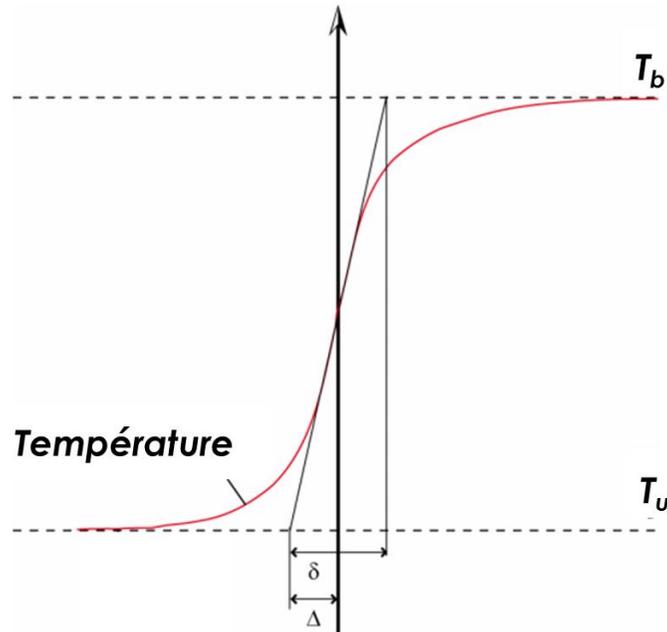


Figure 3-18 – Représentation graphique de l'épaisseur thermique de flamme

Pour les mesures mono-coups de  $\delta_L^0$ , les paramètres de minimisation issus de l'ajustement des profils mono-coups de température par la fonction erreur sont utilisés. De cette manière, la mesure d'épaisseur est moins impactée par le faible nombre de points expérimentaux présents dans le gradient de température. La mesure est effectuée sur chaque profil instantané, menant ainsi à une valeur moyenne d'épaisseur de flamme de  $468 \mu\text{m}$ , contre une valeur théorique de  $436 \mu\text{m}$  pour une flamme laminaire de prémélange stœchiométrique. Cette légère surestimation de  $32 \mu\text{m}$ , reste inférieure à l'incertitude sur la mesure d'épaisseur ( $\pm 64 \mu\text{m}$ ).

### 3.1.4 Mesures mono-coups et simultanées de concentrations

Une fois la température mesurée au sein du front de flamme, les mesures de concentrations des espèces majoritaires peuvent être réalisées. Mais tout comme la température, ces mesures requièrent de post-traiter les spectres expérimentaux. Une des approches pour y parvenir est fondée sur l'ajustement de spectres théoriques.

#### 3.1.4.1 Principe de la méthode

Soit  $S^i$  l'intégralité du signal de diffusion Raman collectée par le système de détection, pour une molécule  $i$ , de concentration inconnue. Cette grandeur, assimilable à la surface du spectre, peut s'écrire :

$$S^i = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} I^i(\lambda) d\lambda \quad (3-3)$$

Où  $I^i(\lambda)$  est l'intensité collectée par un pixel à la longueur d'onde  $\lambda$ .  $\lambda_i$  et  $\lambda_f$  sont les bornes d'intégration pour le calcul de surface. Le signal reçu par pixel est la somme de toutes les transitions Raman pour une longueur d'onde donnée. L'équation (3-3) peut alors s'écrire :

$$S^i = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \sum_{E''} I_{E'' \rightarrow E'}^i(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3-4)$$

Où  $I_{E'' \rightarrow E'}^i(\lambda)$  est égale à l'intensité d'une transition Raman d'un niveau initial  $E''$  vers un niveau  $E'$ . Cette dernière se décompose en plusieurs facteurs :

$$S^i = \Lambda V \Omega I_0 \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \sum_{E''} N_{E''}^i \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{E'' \rightarrow E'}^i A(\lambda) d\lambda \quad (3-5)$$

Où  $\Lambda$  est l'efficacité du système optique de collection,  $V$  le volume de mesure,  $\Omega$  l'angle solide de collection et  $I_0$  l'irradiance du rayonnement incident.  $A(\lambda)$  est le profil de la fonction d'appareil et son intégrale est égale à l'unité.  $N_{E''}^i(T)$  est la densité de molécules par unité de volume sur le niveau  $E''$  et  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{E'' \rightarrow E'}^i$  est la section efficace différentielle pour une transition  $E'' \rightarrow E'$ . Le produit de ces deux facteurs est directement proportionnel à l'intensité de chaque raie spectrale.

La densité de molécules par niveau  $E''$  peut s'écrire comme le produit de la densité moléculaire totale  $N^i$  et de la fonction de distribution  $f_{E''}(T)$  :

$$S^i = \Lambda V \Omega I_0 \times N^i \sum_{E''} f_{E''}(T) \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{E'' \rightarrow E'}^i \quad (3-6)$$

En isolant  $N^i$ , l'équation (3-6) devient :

$$N^i = \frac{S^i}{\Lambda V \Omega I_0 \times \sum_{E''} f_{E''}(T) \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{E'' \rightarrow E'}^i} \quad (3-7)$$

Le produit  $AV\Omega I_0$  correspond à la constante expérimentale. Celle-ci est déterminée à partir d'un signal Raman de référence tel que :

$$AV\Omega I_0 = \frac{S^i_{ref}}{N_{ref}^i \times \sum_{E''} f_{E''}(T_{ref}) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)^i_{E'' \rightarrow E'}} \quad (3-8)$$

Cet étalonnage peut être effectué à partir de n'importe quel spectre dont la température et la composition sont connues. Dans cette étude, l'étalonnage est effectué à partir de spectres de  $N_2$  dans l'air ambiant avant chaque série de mesures. En injectant l'équation (3-8) dans l'équation (3-7), le calcul de concentration  $N^i$  devient :

$$N^i = N_{ref}^{N_2} \times \frac{S^i}{S^{N_2}_{ref}} \times \frac{\sum_{E''} f_{E''}(T) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)^i_{E'' \rightarrow E'}}{\sum_{E''} f_{E''}(T_{ref}) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)^{N_2}_{E'' \rightarrow E'}} \quad (3-9)$$

Pour effectuer ces mesures de concentrations, il est nécessaire de connaître la température, afin de calculer  $\sum_{E''} f_{E''}(T) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)^i_{E'' \rightarrow E'}$  à partir de la librairie des spectres synthétiques. C'est pourquoi les mesures de température doivent toujours précéder les mesures de concentrations dans le post-traitement des spectres. Par ailleurs, si théoriquement les surfaces  $S^i$  et  $S^{N_2}_{ref}$  peuvent être déterminées directement à partir des spectres expérimentaux, la mesure de surface peut devenir erronée lorsque le bruit de mesure est important. Il est alors plus judicieux de calculer les surfaces à partir de spectres synthétiques. Pour construire ces derniers à la bonne intensité expérimentale, une nouvelle minimisation spectrale est effectuée pour chaque molécule Raman, mais à température fixée cette fois-ci. Cette étape permet de filtrer les spectres expérimentaux, garantissant une mesure de surface correcte même lorsque le RSB est faible.

### 3.1.4.2 Azote

Dans un premier temps, la procédure de mesure de concentration est appliquée sur l'azote. Il s'agit de l'espèce chimique majoritaire de la flamme. De plus, cette molécule inerte possède la particularité d'être présente de part et d'autre du front de flamme. Enfin, il s'agit également de l'espèce utilisée pour la mesure de température. Ainsi, pour chaque spectre mono-coup, le calcul de la surface de  $N_2$  est effectué directement à partir du spectre synthétique minimisé lors de la détermination de la température, dont quelques exemples sont visibles plus haut en Figure 3-10. La densité moléculaire de  $N_2$

est calculée pour les 400 mesures Raman 1D et comparée avec la modélisation Cantera en Figure 3-19. Le nuage de points est réalisé en reprenant les mêmes positions radiales recalées que pour le nuage de températures instantanées de la Figure 3-16.

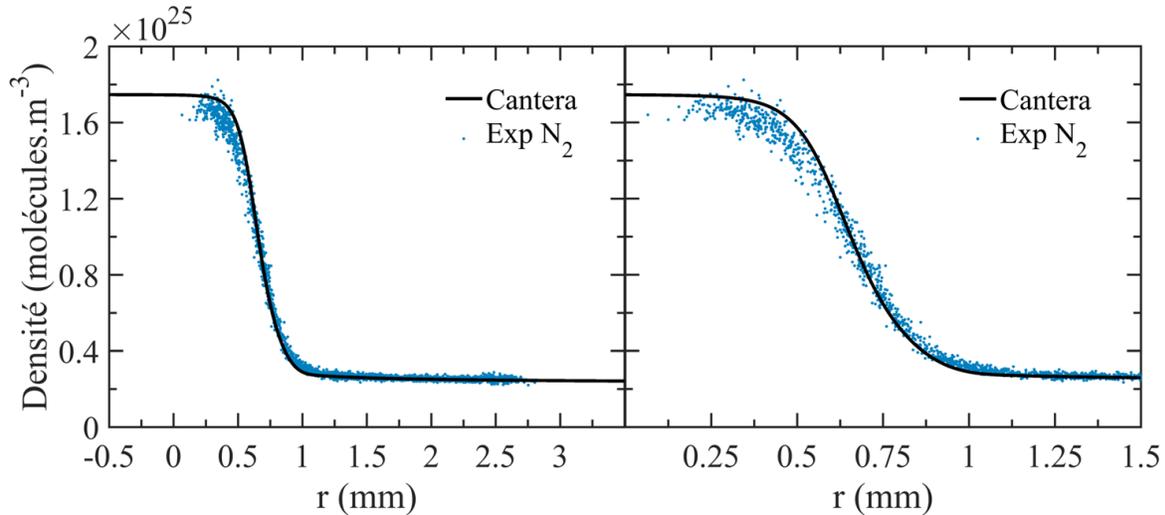


Figure 3-19 – Nuage de densités moléculaires instantanées de  $N_2$  comparé avec la simulation Cantera (zoom à droite)

Sur cette figure, la chute de densité moléculaire de  $N_2$  au travers du front de flamme est reproduite à la bonne position par rapport au profil modélisé. De plus, la densité moléculaire mesurée dans les gaz brûlés montre un faible écart de l'ordre de 1% avec la simulation (valeur mesurée moyenne de  $2,52 \cdot 10^{24}$  molécules. $m^{-3}$  contre une valeur théorique  $2,49 \cdot 10^{24}$  molécules. $m^{-3}$ ). Par ailleurs, malgré le RSB relativement faible (30) caractérisant cette zone, les incertitudes de mesures demeurent modérées ( $\pm 7,52 \cdot 10^{22}$  molécules. $m^{-3}$  soit 3% d'incertitudes). Ces incertitudes sont proches de celles mesurées dans les gaz frais (2,7%) où une densité moléculaire moyenne de  $1,67 \cdot 10^{25}$  molécules. $m^{-3} \pm 5 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3}$  est mesurée. Dans cette zone, la mesure moyenne présente un écart d'environ 3% avec la valeur théorique de  $1,72 \cdot 10^{25}$  molécules. $m^{-3}$ .

Un plus grand désaccord existe aux frontières du front de flamme, donnant un profil de densité moléculaire un peu moins raide que la modélisation. Le gradient de densité, mesuré à partir de l'approximation par une fonction erreur des profils instantanées de densité, est égale  $-3,15 \cdot 10^{25}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1} \pm 0,3 \cdot 10^{25}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1}$  contre  $-4,48 \cdot 10^{25}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1}$  en théorie. Cette sous-estimation de 30% du gradient de densité moléculaire peut être symptomatique d'un effet de nivellement spatial. Afin de quantifier l'effet d'un potentiel nivellement spatial sur les mesures de concentration, un nouveau profil de densité moléculaire expérimental est simulé. Tout d'abord, le profil théorique de Cantera est découpé en portion de 10  $\mu m$ , c'est-à-dire une résolution spatiale où les effets de

nivellements sont totalement absents. Ensuite, pour chaque position radiale  $r$  espacée de  $10\mu\text{m}$ , une nouvelle concentration  $N_r^{N_2}$  est calculée selon l'équation (3-10) :

$$N_r^{N_2} = \frac{\sum_{r_i=r-\frac{L}{2}}^{r_i=r+\frac{L}{2}} \left( N_{r_i}^{N_2} \times \left( \sum_{E''} f_{E''}(T_{r_i}) \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{E'' \rightarrow E'}^{N_2} \right) \right)}{\sum_{E''} f_{E''}(T_r) \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{E'' \rightarrow E'}^{N_2}} \quad (3-10)$$

Le calcul consiste à sommer la contribution des signaux de chaque position radiale voisine de  $r$ , jusqu'à atteindre la longueur totale  $L$  du volume de mesure. Cette somme d'intensité est ensuite divisée par la section efficace totale à la position  $r$ . Le profil de densité théorique affectée par le nivellement spatial pour une résolution de  $330\mu\text{m}$  est comparé avec le profil calculé par Cantera en Figure 3-20.

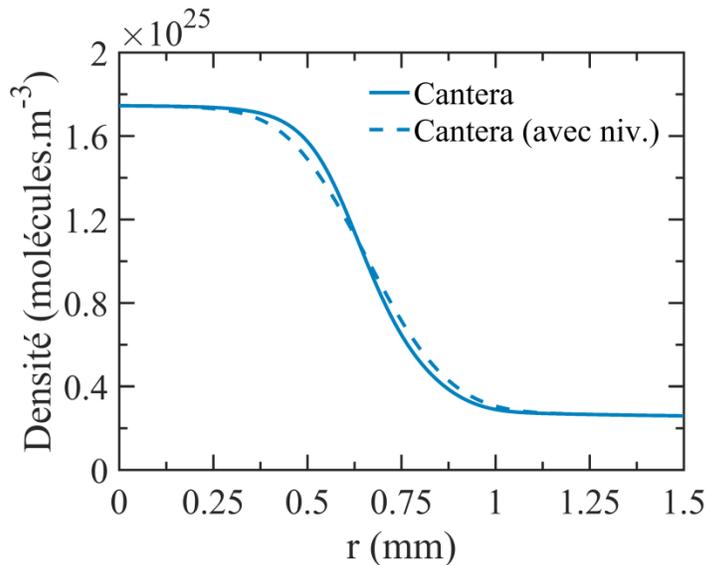


Figure 3-20 – Mise en évidence de l'effet du nivellement spatial sur la mesure de concentration de  $N_2$  dans le front de flamme

Le nivellement spatial a un impact non négligeable sur le gradient de densité moléculaire, réduisant la valeur du gradient théorique de 24%, c'est-à-dire de  $-4,48.10^{25} \text{molécules.m}^{-3}.\text{mm}^{-1}$  à  $-3,40.10^{25} \text{molécules.m}^{-3}.\text{mm}^{-1}$ . Les profils de densités expérimentaux sont comparés avec le nouveau profil théorique affecté par le nivellement spatial en Figure 3-21. L'écart entre les deux gradients de densité n'excède pas les 7%. De plus, dans les gaz frais l'écart de densité moléculaire mesurée avec la densité moléculaire théorique a été divisé par 2, passant de 3,0% à 1,5%.

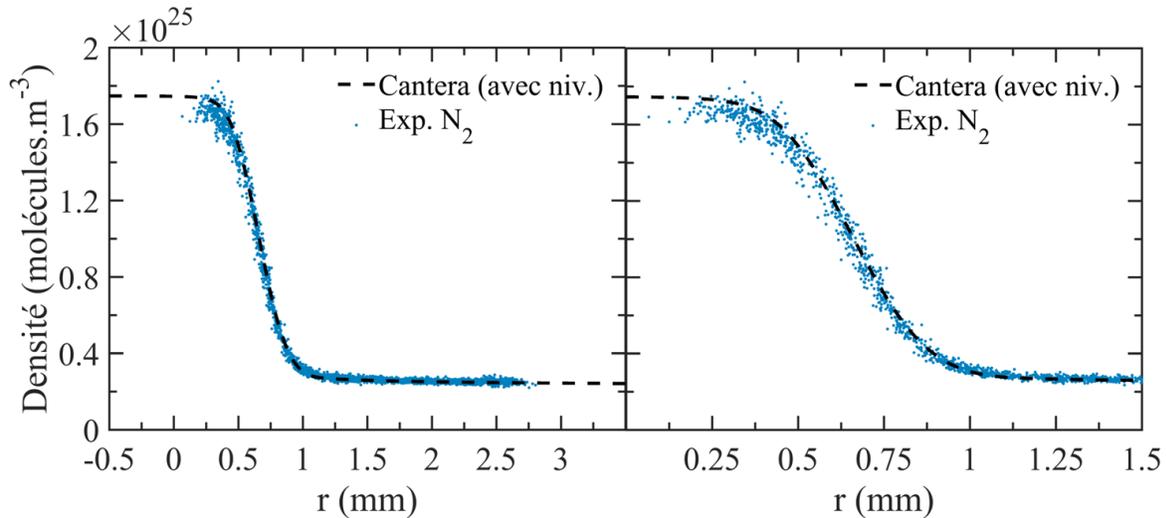


Figure 3-21 – Nuage de densités moléculaires instantanées de  $N_2$  comparé au profil modélisé avec prise en compte du nivellement spatial

Ainsi, alors que pour les mesures de température, l'effet du nivellement spatial pouvait être considéré comme négligeable, son influence semble être plus importante pour la mesure de concentration. Cette différence peut s'expliquer par la nature de l'information qui est utilisée pour effectuer les mesures : la température est extraite à partir de la forme du spectre, la mesure de concentration à partir de son intensité. On peut en conclure que le nivellement spatial fait plus varier l'intensité du spectre de  $N_2$  qu'il ne le déforme.

### 3.1.4.3 Espèces réactives ( $CH_4$ et $O_2$ )

La procédure de mesure de concentration est maintenant appliquée pour le méthane et l'oxygène. Contrairement à  $N_2$ , ces deux molécules sont réactives et entièrement consommées dans cette flamme stœchiométrique. Des spectres synthétiques construits à  $T_{N_2}$  sont minimisés avec les spectres mono-coups expérimentaux de  $CH_4$  et de  $O_2$  en Figure 3-22.

Sur ces exemples, la modélisation spectrale reproduit correctement les spectres expérimentaux de  $CH_4$  et de  $O_2$ , quelle que soit la température du milieu. L'aire calculée à partir de ces spectres synthétiques peut donc être utilisée afin d'effectuer les mesures de concentrations, et ceci de 300 K à environ 1500 K, c'est-à-dire dans toute la gamme de température où les réactifs sont encore présents dans cette flamme stœchiométrique. Par ailleurs, l'accord entre les spectres expérimentaux et les spectres synthétiques de  $CH_4$  et  $O_2$ , construits à partir de la température issue de la minimisation du spectre de  $N_2$ , met bien en évidence la robustesse de notre librairie de spectres synthétiques et la cohérence des données spectroscopiques entre ces trois molécules.

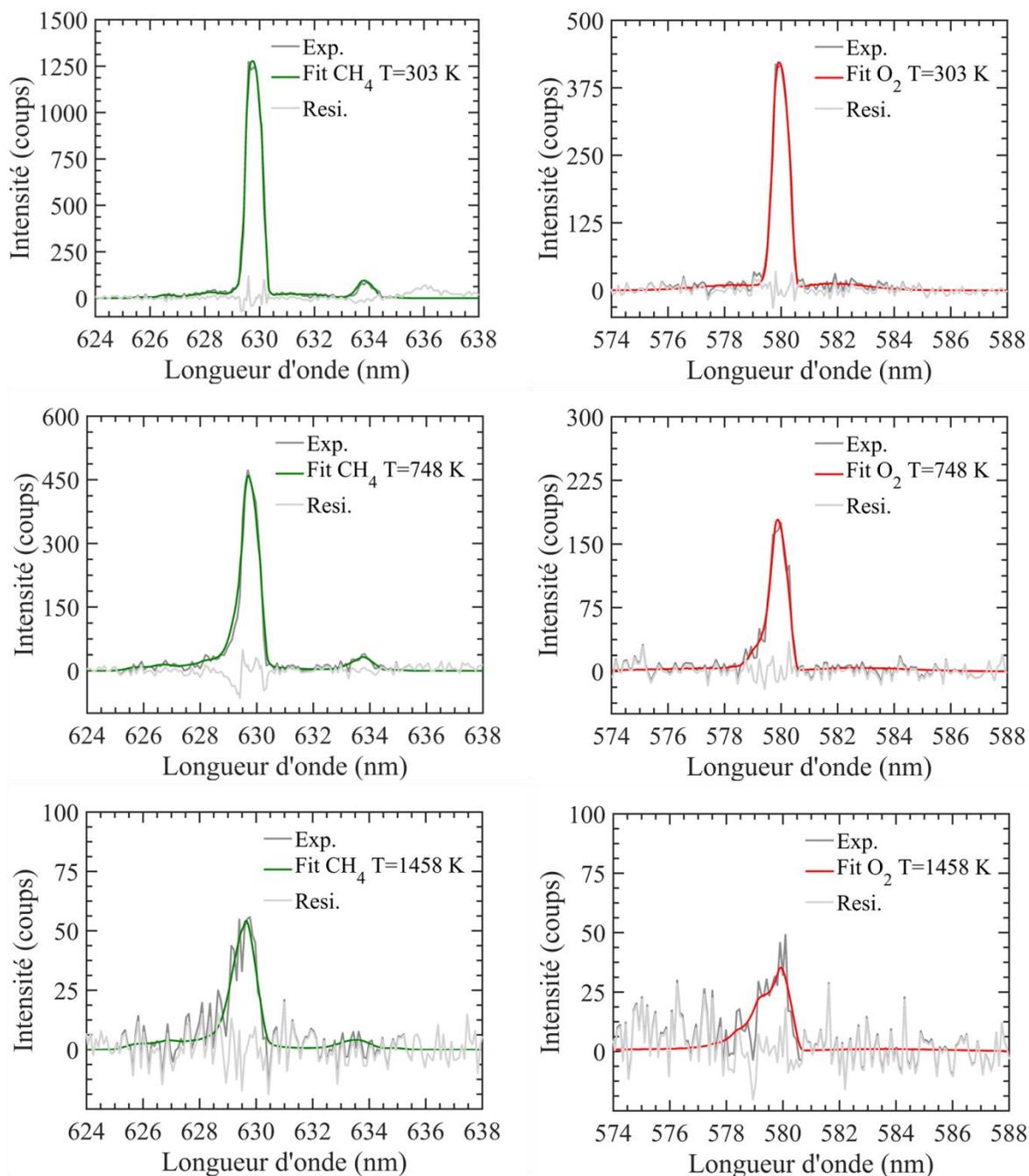
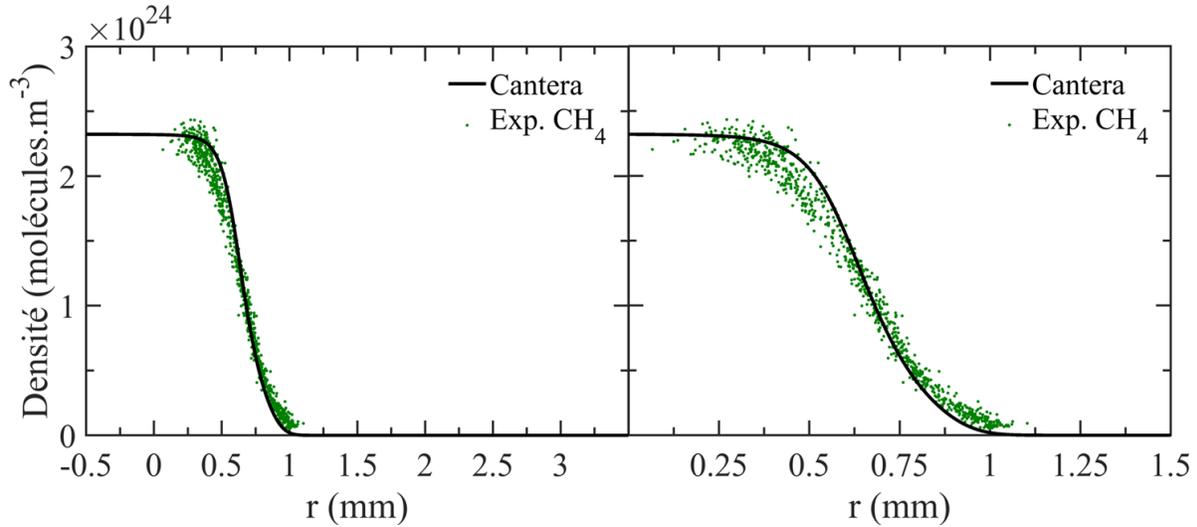
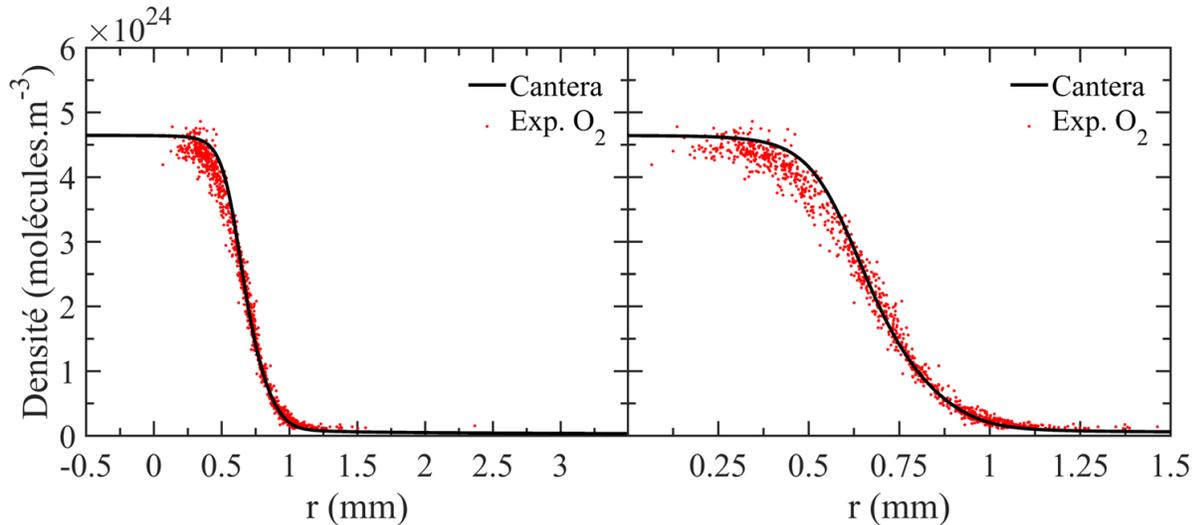


Figure 3-22 – Minimisation des spectres mono-coups de CH<sub>4</sub> (à gauche) et O<sub>2</sub> (à droite) à température fixée (obtenue par minimisation du spectre de N<sub>2</sub>)

Les mesures de concentrations de CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub> sont effectuées à partir de ces spectres synthétiques, permettant de tracer le nuage de densité moléculaire de ces molécules respectivement en Figure 3-23 et Figure 3-24.


 Figure 3-23 – Nuage de densité moléculaire de  $\text{CH}_4$  au travers du front de flamme (zoom à droite)

 Figure 3-24 – Nuage de densité moléculaire de  $\text{O}_2$  au travers du front de flamme (zoom à droite)

Le profil de consommation est bien représenté pour les deux espèces et est cohérent avec la modélisation. Dans les gaz frais entre  $r=0,125\text{mm}$  et  $r=0,375\text{mm}$ , les mesures de concentration moyennes sont de  $2,25 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \pm 9 \cdot 10^{23} \text{ molécules.m}^{-3}$  pour  $\text{CH}_4$  et de  $4,45 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \pm 1,50 \cdot 10^{23} \text{ molécules.m}^{-3}$  pour  $\text{O}_2$ , soit respectivement 3,9% et 3,4% d'incertitudes. Cependant comme pour  $\text{N}_2$ , les gradients de densités moléculaires de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{O}_2$  sont moins marqués que ceux théoriques, conduisant à des écarts aux niveaux des angles du profil. Ainsi, le gradient de  $\text{CH}_4$  mesuré est de  $-4,96 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-1} \pm 0,6 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-1}$  contre une valeur théorique de  $-6,93 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-1}$ , tandis que le gradient de  $\text{O}_2$  est égal à  $-9,8 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-1} \pm 0,9 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-1}$  contre une valeur théorique de  $-13,2 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Les valeurs

de gradients expérimentaux sont obtenues par l'ajustement des profils instantanés par une fonction erreur. Il est intéressant de noter que l'incertitude sur la mesure de gradient est d'environ 11% et 9% pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$  respectivement, soit des incertitudes plus importantes que pour  $\text{N}_2$  (3%). Cette augmentation des incertitudes de mesures de gradient peut s'expliquer par la consommation de ces deux espèces chimiques dans le front de flamme.

En Figure 3-25, les effets de nivellement sont appliqués sur les profils théoriques Cantera de  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$  en utilisant l'équation (3-10).

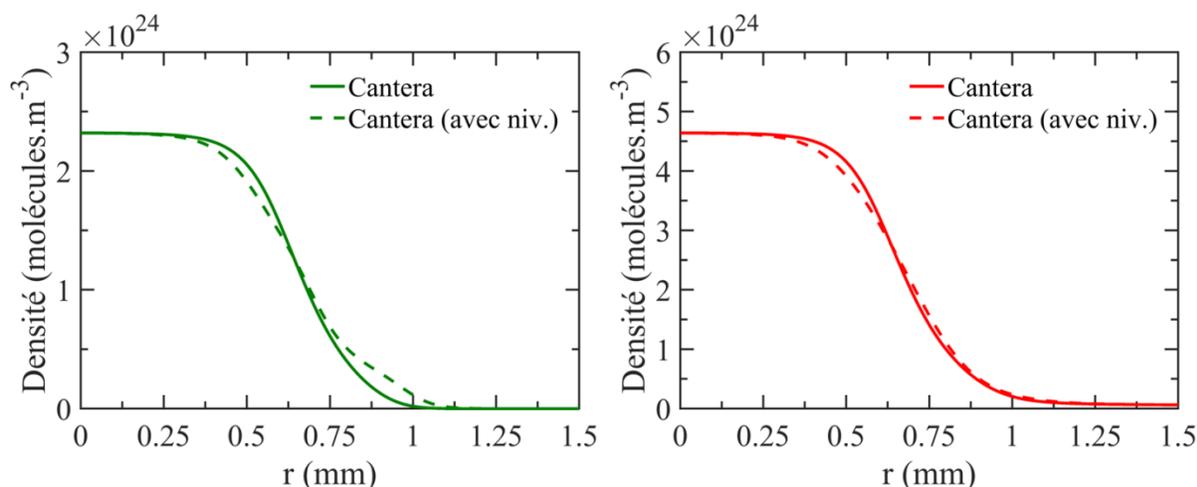


Figure 3-25 – Mise en évidence du nivellement spatial pour la mesure de concentration de  $\text{CH}_4$  (à gauche) et  $\text{O}_2$  (à droite) dans le front de flamme

Ainsi pour les deux molécules, le nivellement spatial pour un volume de mesure de  $330 \mu\text{m}$  a pour effet de réduire le gradient théorique d'environ 20% passant de  $-6,93 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-1}$  à  $-5,6 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-1}$  pour  $\text{CH}_4$  et de  $-13,2 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-1}$  à  $-10,5 \cdot 10^{24} \text{ molécules.m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-1}$  pour  $\text{O}_2$ . La prise en compte du nivellement spatial permet ainsi de réduire l'écart entre le gradient théorique et expérimental de 28 % à 11 % pour  $\text{CH}_4$ , et de 26 % à 7 % pour  $\text{O}_2$  comme le montrent respectivement la Figure 3-26 et la Figure 3-27.

$\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$  présentent la particularité d'être entièrement consommés dans cette flamme stœchiométrique, permettant de déterminer le seuil de détectabilité de ces deux espèces. Ici, les mesures sont considérées comme valides dès lors que le RSB est supérieur à 2. Le seuil de détectabilité de la consommation des réactifs est donc estimé respectivement à  $1,0 \cdot 10^{23} \text{ molécules.m}^{-3}$  pour  $\text{CH}_4$  et  $1,5 \cdot 10^{23} \text{ molécules.m}^{-3}$  pour  $\text{O}_2$ .

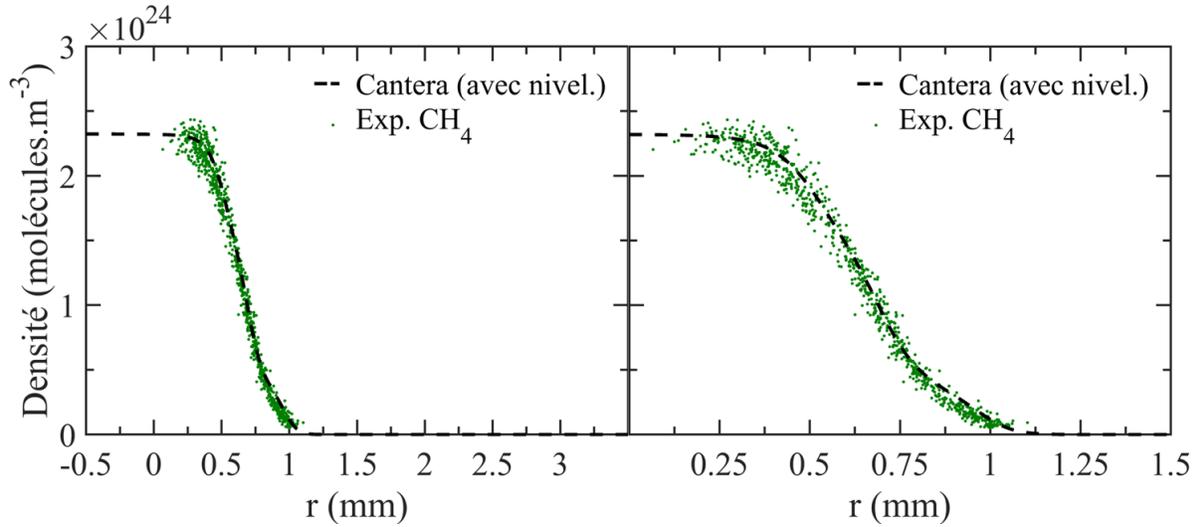


Figure 3-26 – Nuage de densités moléculaires instantanées de CH<sub>4</sub> comparé au profil modélisé avec prise en compte du nivellement spatial

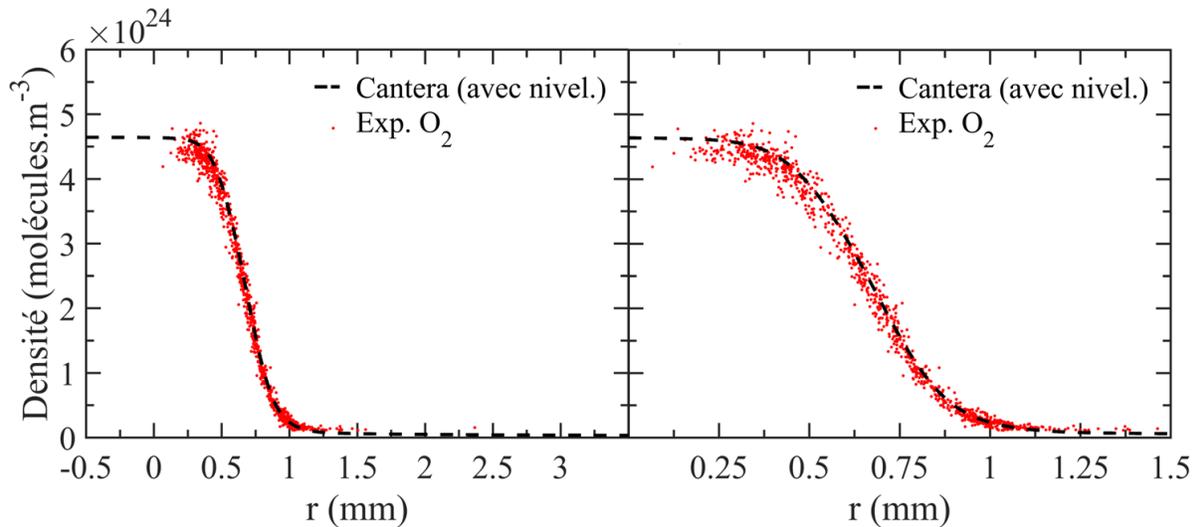


Figure 3-27 – Nuage de densités moléculaires instantanées de O<sub>2</sub> comparé au profil modélisé avec prise en compte du nivellement spatial

#### 3.1.4.4 Produits majoritaires de combustion: CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O

La procédure de mesure de concentration est maintenant appliquée pour la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Contrairement aux trois molécules précédentes, ces deux molécules sont produites pendant la réaction de combustion. Des spectres synthétiques construits à  $T_{N_2}$  sont minimisés avec les spectres mono-coups expérimentaux de H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> respectivement en Figure 3-28 et Figure 3-29.

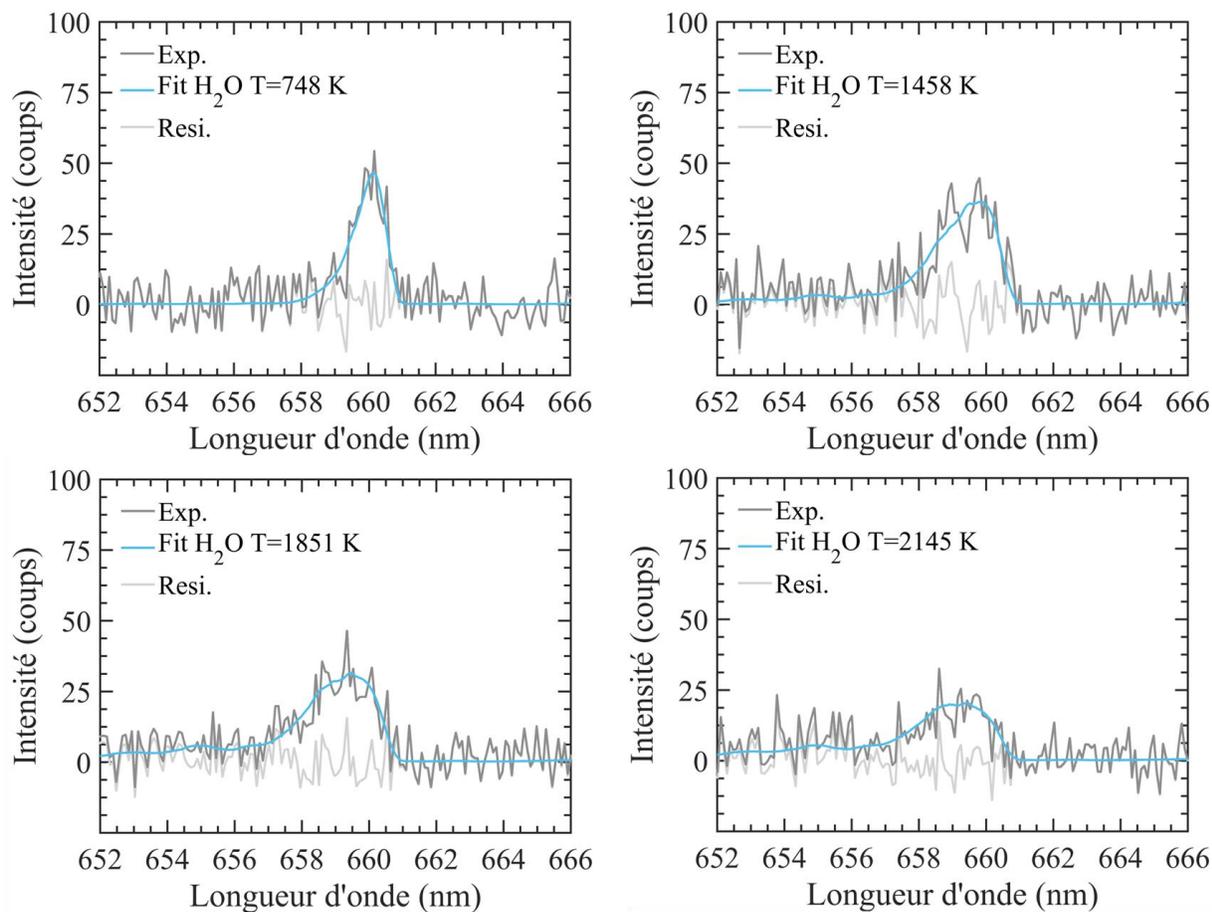


Figure 3-28 – Minimisation des spectres mono-coups de  $\text{H}_2\text{O}$  à température fixée (obtenue par minimisation du spectre de  $\text{N}_2$ )

Les spectres minimisés de  $\text{H}_2\text{O}$  à la température  $\text{N}_2$  tiennent bien compte de l'évolution de la forme du spectre en fonction de la température. Il est intéressant de noter ici que les spectres ont été tracés à la même échelle quelle que soit la température. En effet, le gradient de température compensant le gradient de production d'espèce, la valeur du RSB moyen varie finalement peu avec la température (de 12 à 750 K jusqu'à 5 vers 2100 K pour  $\text{H}_2\text{O}$ ).

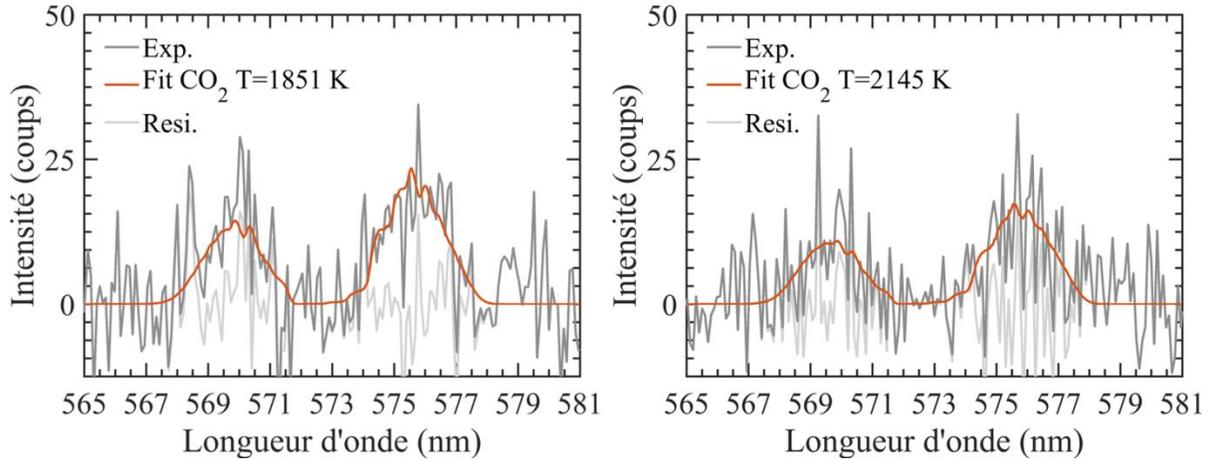


Figure 3-29 – Minimisation des spectres mono-coups de CO<sub>2</sub> à température fixée (obtenue par minimisation du spectre de N<sub>2</sub>)

De même, la minimisation des spectres expérimentaux de CO<sub>2</sub> à la température de N<sub>2</sub> permet de bien restituer le spectre Raman de cette molécule polyatomique et ceci malgré le rapport signal sur bruit particulièrement bas (inférieur à 5) caractérisant ces spectres. Les mesures de concentrations sont effectuées en utilisant les aires mesurées à partir de ces profils théoriques. Les nuages de points des densités moléculaires de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sont présentés en Figure 3-30 et comparés avec le modèle Cantera.

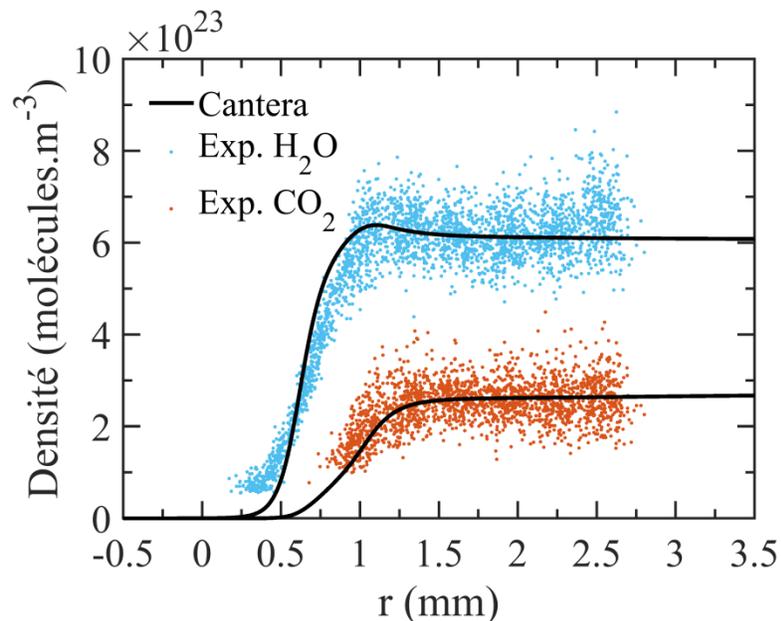


Figure 3-30 – Nuage de densités moléculaires de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O au travers du front de flamme

La production de deux molécules est bien représentée sur ce graphe, notamment avec l'apparition plus tardive de CO<sub>2</sub> par rapport à H<sub>2</sub>O. Dans les gaz brûlés, une densité moléculaire de

$6,2 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3} \pm 5,03 \cdot 10^{22}$  molécules. $m^{-3}$  est mesurée pour  $H_2O$  contre une densité théorique de  $6,12 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3}$ . Pour  $CO_2$  la densité moléculaire mesurée est de  $2,59 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3} \pm 4,00 \cdot 10^{22}$  molécules. $m^{-3}$  contre une valeur théorique de  $2,62 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3}$ , assurant une justesse de l'ordre de 99% pour les deux molécules. À noter que les incertitudes de  $CO_2$  sont plus élevées (15%) que celle de  $H_2O$  (8%) mais sont à relier au RSB de chaque molécule (environ 4 pour  $CO_2$  contre 6 pour  $H_2O$ ). A titre indicatif, on peut également estimer le seuil de détectabilité de l'apparition de  $H_2O$  à environ  $0,8 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3}$  et à environ  $1,5 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3}$  pour  $CO_2$ .

Comme pour  $N_2$ ,  $CH_4$  et  $O_2$ , les profils de densité de molécules mesurées sont moins raides que ceux fournis par la modélisation. Un gradient de  $1,15 \cdot 10^{24}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1} \pm 2 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1}$  est mesuré pour  $H_2O$  contre une valeur théorique de  $1,99 \cdot 10^{24}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1}$ . Pour  $CO_2$ , le gradient mesuré est égal  $3,6 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1} \pm 1,6 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1}$ , contre une valeur théorique de  $4,96 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1}$ . Il est à noter que les incertitudes de mesures sur le gradient de densité sont égales à 20% et 40% pour  $H_2O$  et  $CO_2$  respectivement, alors qu'elles n'étaient que de 10% pour les réactifs. Ces incertitudes plus importantes trouvent leur origine dans les RSB relativement bas caractérisant  $H_2O$  et  $CO_2$  dans tout le gradient, leur production ne permettant pas de compenser la diminution de signal par l'augmentation de la température.

Les effets du nivellement spatial pour  $H_2O$  et  $CO_2$  sont illustrés en Figure 3-31. Le gradient théorique est réduit de  $1,99 \cdot 10^{24}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1}$  à  $1,38 \cdot 10^{24}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1}$  pour  $H_2O$  et de  $4,96 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1}$  à  $4,24 \cdot 10^{23}$  molécules. $m^{-3} \cdot mm^{-1}$  pour  $CO_2$ , soit une réduction de 30% et 15% respectivement. Ainsi, la prise en compte du nivellement spatial réduit l'écart entre le profil théorique et le profil expérimental de 42% à 17% pour  $H_2O$  et de 26,4% à 13,9% pour  $CO_2$  (Figure 3-32).

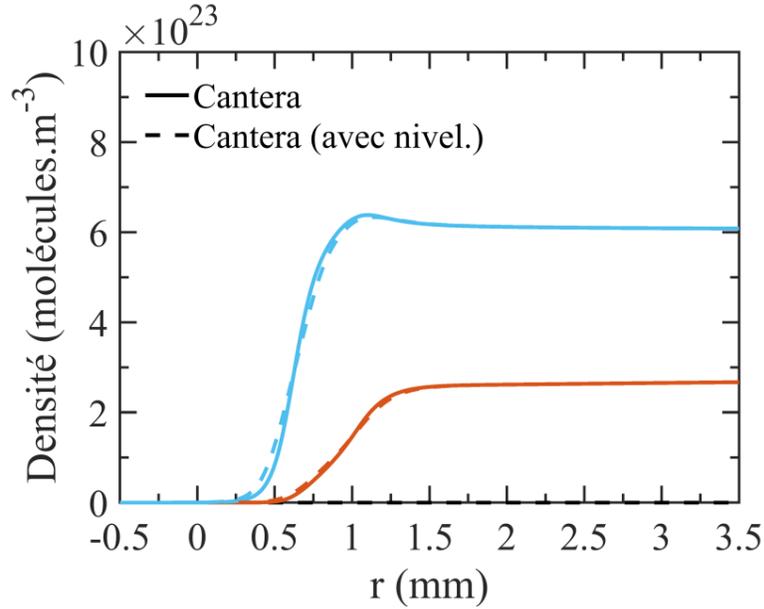


Figure 3-31 – Mise en évidence du nivellement spatial pour la mesure de concentration de  $\text{H}_2\text{O}$  (en bleu) et  $\text{CO}_2$  (en orange) dans le front de flamme

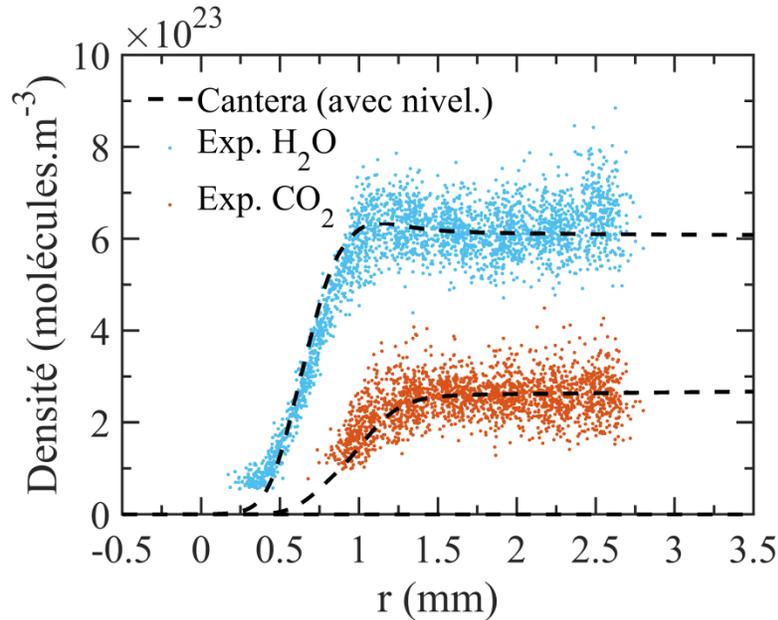


Figure 3-32 – Nuage de densités moléculaires instantanées de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  comparé au profil modélisé avec prise en compte du nivellement spatial

### 3.1.4.5 Espèce intermédiaire: CO

Le monoxyde de carbone est une espèce particulièrement difficile à mesurer par diffusion Raman spontanée, ce qui pousse parfois les expérimentateurs à recourir à des méthodes de mesures alternatives comme la LIF à deux photons pour quantifier cette molécule [73]. En effet, dans la plupart des flammes,

le CO reste une espèce minoritaire par rapport aux autres espèces, ce qui pose des problèmes de détectabilité et peut mener à d'importantes incertitudes de mesures. De plus, la proximité du spectre Raman du CO avec celui de  $N_2$  donne lieu à des chevauchements gênants entre les spectres des deux molécules, pouvant fausser *in fine* la mesure de concentration du CO. Néanmoins, la méthode par ajustement de spectre permet de prendre en compte ces potentiels chevauchements de spectre de manière rigoureuse.

Pour effectuer la mesure de concentration de CO, la première étape consiste toujours à minimiser le spectre de  $N_2$  afin d'extraire la température et l'intensité de  $N_2$ . Ensuite, la procédure de minimisation « classique » est adaptée pour tenir compte du chevauchement. Au lieu de minimiser le spectre de CO seul, un spectre artificiel composé du spectre de  $N_2$  et de CO est minimisé, en fixant la température et la contribution du  $N_2$  extraites précédemment. Ainsi, seule l'intensité du CO est minimisée durant cette étape. Enfin, l'aire théorique de CO est calculée en soustrayant le spectre de  $N_2$  du spectre de  $N_2+CO$ . Un exemple de cette procédure est disponible en Figure 3-33.

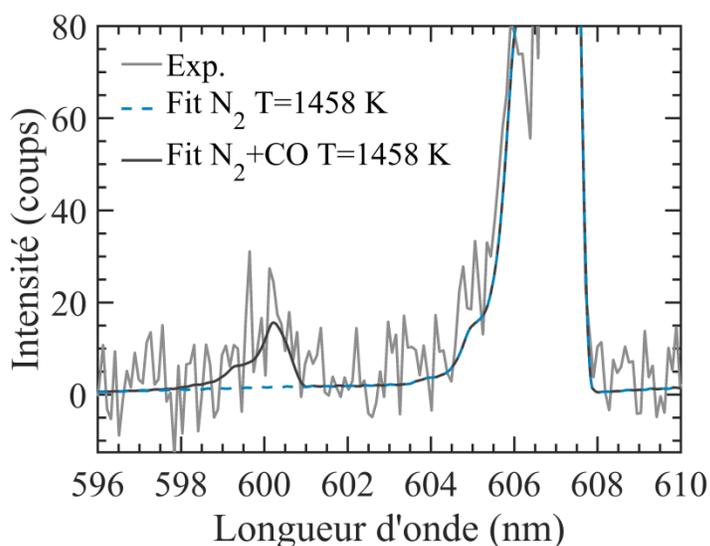


Figure 3-33 – Prise en compte du chevauchement de  $N_2$  et CO pour le calcul de l'aire de CO

Les mesures de concentrations sont ensuite effectuées de manière classique à partir de l'aire de CO correctement mesurée. Le nuage de mesures de concentrations est tracé pour CO et comparé avec la modélisation Cantera avec et sans nivellement spatial en Figure 3-34.

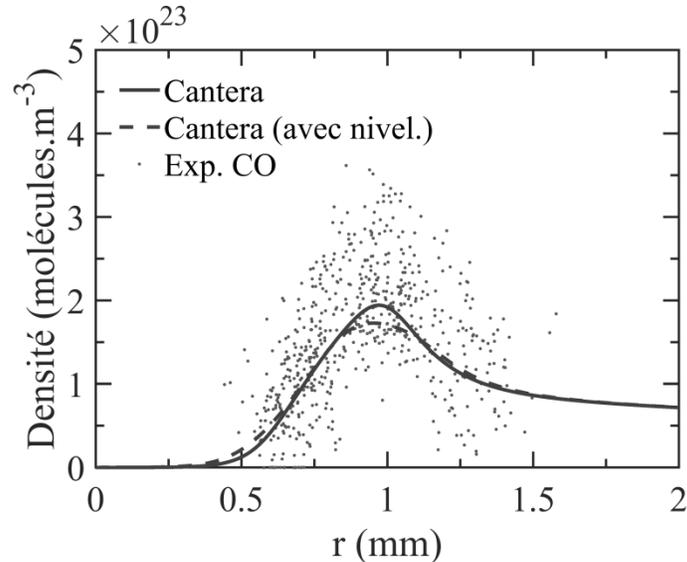


Figure 3-34 – Nuage de densité moléculaire de CO au travers du front de flamme en conditions stœchiométriques avec comparaison modèle Cantera (avec et sans nivellement)

Les mesures de concentrations reproduisent bien la production puis la consommation de CO dans la flamme. Le pic de densité moléculaire du monoxyde de carbone est localisé à environ 0,95 mm, avec une mesure de concentration moyenne dans cette zone de l'ordre de  $2,1 \cdot 10^{23}$  molécules.m<sup>-3</sup>  $\pm$   $0,6 \cdot 10^{23}$  molécules.m<sup>-3</sup>, montrant un écart avec la valeur théorique de 8,5% ( $1,94 \cdot 10^{23}$  molécules.m<sup>-3</sup>). Cet écart reste néanmoins à relativiser par rapport aux fortes incertitudes (de l'ordre de 30%) caractérisant les mesures de concentration CO à cause du faible RSB (compris entre 2 et 3) du signal Raman de la molécule dans cette flamme en conditions stœchiométriques (fraction molaire de l'ordre de 1% dans les gaz brûlés). Le nivellement spatial a pour effet de sous-estimer de 11% la densité moléculaire maximale, passant ainsi de  $1,94 \cdot 10^{23}$  molécules.m<sup>-3</sup> à  $1,73 \cdot 10^{23}$  molécules.m<sup>-3</sup>.

### 3.1.5 Synthèse des résultats

La méthode de post-traitement fondée sur la modélisation des spectres a permis d'extraire des informations quantitatives des spectres expérimentaux. Des mesures multi-scalaires ont ainsi été effectuées permettant de caractériser complètement le front de flamme, des gaz frais jusqu'aux gaz brûlés.

Ces mesures de température et de concentration ont été comparées avec la modélisation Cantera, montrant un bon accord sur toute la gamme de température et de densité. L'ajustement par une fonction erreur des profils de densités instantanées a permis d'extraire des valeurs de gradients de densités moléculaires pour les espèces majoritaires. La comparaison entre ces gradients expérimentaux et ceux théoriques ont mis en évidence un effet de nivellement spatial affectant les mesures dans les zones de fort

gradient. Les incertitudes de mesures de concentrations ont été commentées pour chaque molécule en les reliant au RSB. La synthèse de la justesse et des incertitudes pour les mesures de concentration est disponible dans le Tableau 3-1. Pour les mesures de concentration, les statistiques sont effectuées à partir de 400 mesures mono-coups dans des zones homogènes en température et en composition (de  $r=0$  à  $r=0,35$  mm pour  $N_2$  et  $CH_4$  et  $O_2$  et de  $r=1,75$  mm à  $r=2,10$  mm pour  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ ).

Tableau 3-1 – Synthèse des performances de la chaîne de mesures pour l'étude d'une flamme de prémélange stoechiométrique de type bec Bunsen à 330  $\mu\text{m}$  de résolution spatiale

Molécule	Mesures de concentration (molécules.m <sup>-3</sup> )			Mesures de gradient (molécules.m <sup>-3</sup> .mm <sup>-1</sup> )		
	Valeur exp.	Justesse	Incertitudes	Valeur exp.	Justesse	Incertitudes
<b>N<sub>2</sub> (GF)</b>	1,67.10 <sup>25</sup> ± 0,05.10 <sup>25</sup>	99 %	2,7 %	- 3,15.10 <sup>25</sup> ± 0,30.10 <sup>25</sup>	93 %	3 %
<b>N<sub>2</sub> (GB)</b>	1,97.10 <sup>24</sup> ± 0,07.10 <sup>24</sup>	99 %	3 %			
<b>O<sub>2</sub> (GF)</b>	4,45.10 <sup>24</sup> ± 0,15.10 <sup>24</sup>	99 %	3,5 %	- 9,8.10 <sup>24</sup> ± 0,9.10 <sup>24</sup>	93 %	9 %
<b>CH<sub>4</sub> (GF)</b>	2,25.10 <sup>24</sup> ± 0,09.10 <sup>24</sup>	99 %	4 %	- 4,96.10 <sup>24</sup> ± 0,6.10 <sup>24</sup>	89 %	11 %
<b>H<sub>2</sub>O (GB)</b>	6,2.10 <sup>23</sup> ± 0,5.10 <sup>23</sup>	99 %	8,1 %	1,15.10 <sup>24</sup> ± 0,2.10 <sup>24</sup>	83 %	20 %
<b>CO<sub>2</sub> (GB)</b>	2,6.10 <sup>23</sup> ± 0,4.10 <sup>23</sup>	99 %	17,4 %	3,6.10 <sup>23</sup> ± 1,6.10 <sup>23</sup>	86 %	40 %

L'étude de cette flamme a permis de valider les mesures pour les trois molécules polyatomiques qui ont été intégrées dans le code de simulation de spectre au cours de cette thèse. Tout particulièrement, la mesure de densité de méthane par simulation de spectres constitue ici une originalité puisqu'elle est habituellement obtenue par étalonnage.

La synthèse de ces mesures multiscalaires est disponible en Figure 3-35. À noter que des mesures similaires seront effectuées en oxyflamme dans le chapitre 4.

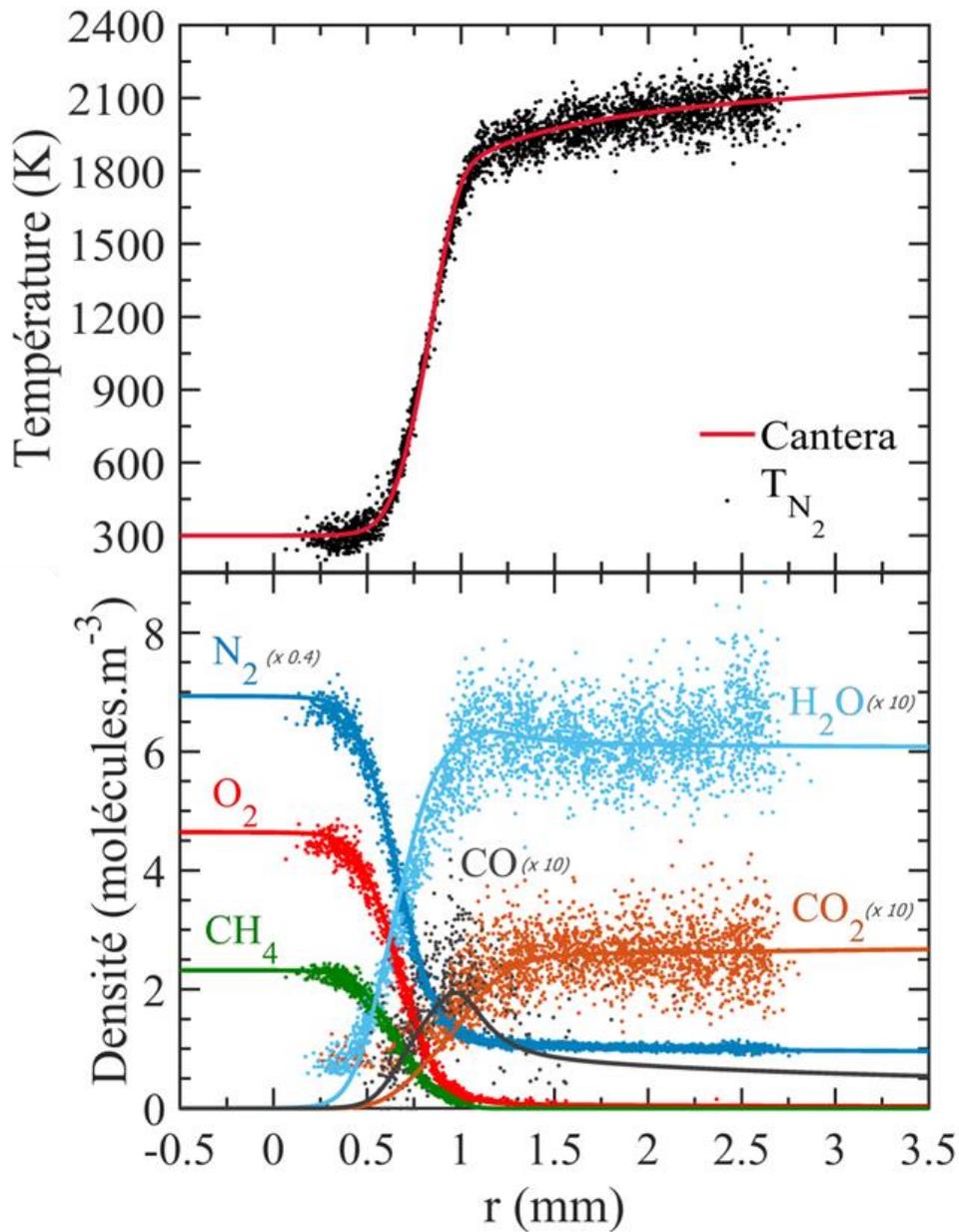


Figure 3-35 – Mesures multi-scalaires au travers du front de flamme de prémélange  $CH_4$ /air à la stœchiométrie

### 3.2 Flamme turbulente d'un brûleur bluff-body

Dans cette partie, des mesures par diffusion Raman spontanée sont effectuées dans une flamme turbulente de méthane d'un brûleur de type bluff-body. L'acquisition de spectres Raman dans cette flamme de grande dimension, spatialement hétérogène en composition et en température, permet de mettre en avant la diversité des spectres pouvant être rencontrés dans les cas de combustion complexe, dans l'objectif d'une généralisation de la méthode par ajustement de spectres. Tout particulièrement, une partie des spectres collectés, de nature très différente de ceux présentés précédemment dans la flamme de type Bunsen, pousse à en enrichir la procédure de post-traitement afin de traiter ces cas nouveaux.

#### 3.2.1 Présentation de l'expérience

##### 3.2.1.1 Description du brûleur bluff-body

Le brûleur utilisé dans cette expérience a été conçu au Sandia National Laboratories dans le cadre d'une collaboration entre le Gas Research Institute et Gaz de France [111]. Il consiste en deux jets coaxiaux comme illustré en Figure 3-36. Dans le cas étudié, le combustible et le comburant sont injectés séparément : l'écoulement de méthane sort par le tube central du brûleur de 7,5 mm de diamètre tandis que l'air traverse plusieurs nids d'abeilles pour ensuite s'écouler par la sortie annulaire du brûleur de 55 mm de diamètre extérieur. Un obstacle cylindrique (ou « bluff-body ») de 48 mm de diamètre extérieur sépare les deux écoulements. Cette géométrie impose un fort rapport de blocage (rapport entre le diamètre de l'obstacle et le diamètre extérieur du jet d'air) de 87,3%.

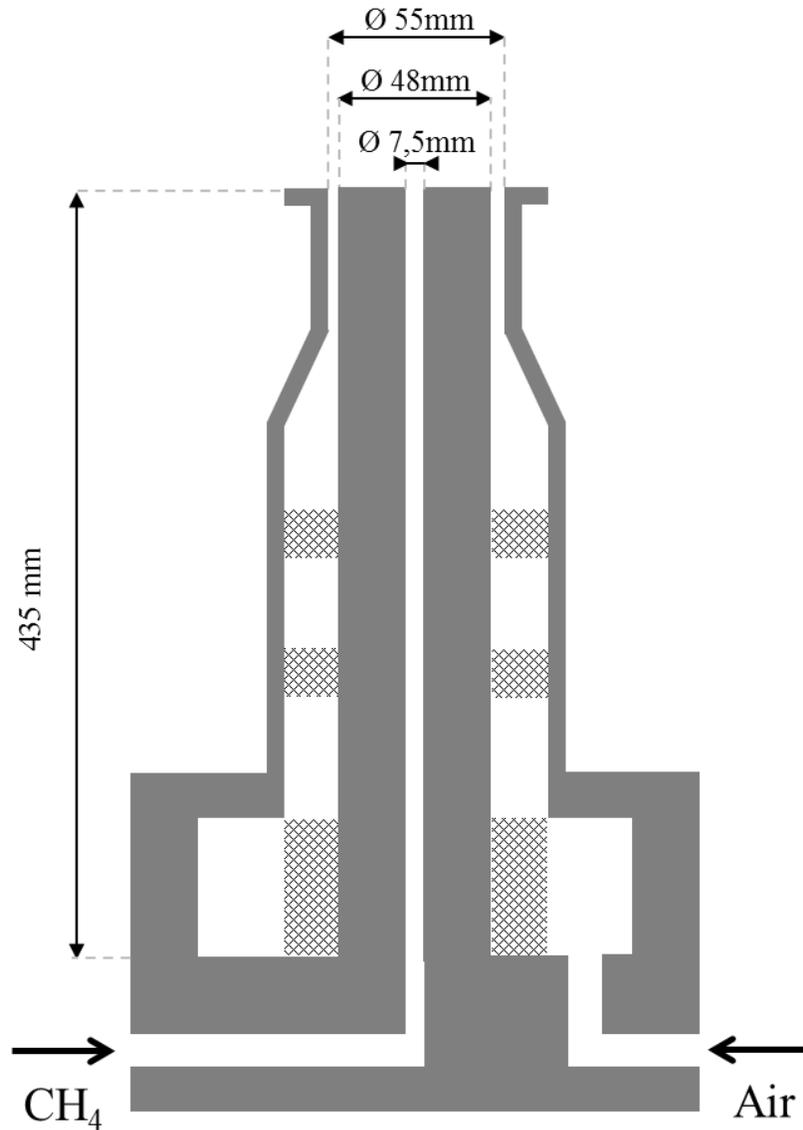


Figure 3-36 – Coupe du brûleur bluff-body

La présence d'un obstacle entre l'écoulement central de méthane et celui annulaire d'air crée un effet de sillage formant des zones de recirculation en sortie du brûleur. La morphologie de l'écoulement en sortie du brûleur est guidée par les structures tourbillonnaires et dépend principalement de la vitesse d'injection de l'air comprimé et du méthane. Deux cas d'écoulement peuvent être observés sur un brûleur bluff-body (Figure 3-37). Si la quantité de mouvement de l'écoulement de méthane est forte, le jet de méthane pénètre la zone de recirculation (type 1). Si la quantité de mouvement de l'écoulement de méthane est trop faible, le jet de combustible est dévié par les structures tourbillonnaires pilotées par l'air (type 2), formant deux points d'arrêt sur l'axe longitudinal.

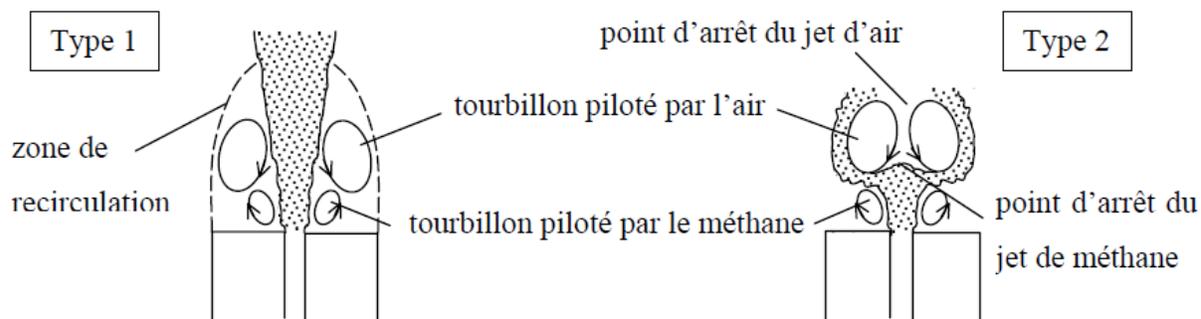


Figure 3-37 – Types d'écoulement générés par le brûleur bluff-body [111]

Dans le cas étudié dans ce manuscrit, le point de fonctionnement du brûleur bluff-body correspond à une vitesse d'injection de  $10,9 \text{ m.s}^{-1}$  pour le méthane et de  $5 \text{ m.s}^{-1}$  pour l'air. Ce rapport de vitesse permet l'établissement d'une flamme de type 1 en sortie du brûleur. La photographie en Figure 3-38 met en évidence la présence des structures tourbillonnaires entourant le jet de combustible à la sortie du brûleur. Ces tourbillons piègent une partie des réactifs et les produits de combustions chauds dans une zone de recirculation qui apportent ainsi l'énergie thermique nécessaire pour enflammer les gaz frais et stabiliser la flamme juste en sortie du brûleur.



Figure 3-38 – Mise en évidence de la zone de recirculation en sortie du brûleur

#### 3.2.1.2 Contraintes d'acquisition pour une cartographie complète

Contrairement à la flamme bec Bunsen de la partie 3.1 qui ne faisait que deux centimètres de haut, la flamme générée par le brûleur bluff-body fait plusieurs dizaines de centimètres de hauteur. La réalisation d'une cartographie complète de cette flamme bluff-body de grande dimension et visible entièrement en Figure 3-39 représente donc un véritable challenge. De plus, l'encombrement du brûleur pose plusieurs difficultés quant à son intégration dans la chaîne Raman du CORIA pour la réalisation des mesures à différentes hauteurs.



Figure 3-39 – Photographie de la flamme bluff-body complète (faisceau laser à  $z=90\text{mm}$ )

Tout d'abord, le brûleur une fois placé sur le système de translation motorisé à sa position la plus basse, atteint déjà une hauteur d'environ 80 cm par rapport au sol, c'est-à-dire seulement une dizaine de centimètres en dessous du faisceau laser. Ainsi, les mesures ne peuvent être effectuées au-delà de 90 mm par rapport aux lèvres du brûleur. La position la plus basse, quant à elle, est contrainte par le diamètre de la partie haute du brûleur et son impact sur l'angle solide de collection. Si les mesures sont effectuées trop près des lèvres du brûleur, une partie de la diffusion Raman va être bloquée par la circonférence du nez du brûleur. Outre l'inconvénient de la perte de signal, cette contrainte est également assez lourde du point de vue du protocole expérimental. Pour étalonner les mesures de concentrations, une unique acquisition de spectres 1D à froid est normalement requise. Or dans le cas d'une réduction d'angle solide, cette procédure doit être répétée pour chaque position radiale afin de tenir compte des variations d'angle solide pour chaque ROI lors du déplacement radial du brûleur par rapport à la chaîne de collection. Sachant que le diamètre du nez du brûleur est de 10 cm et que l'ouverture de la première lentille est de 2, les mesures sans dégradation de l'angle solide ne peuvent pas être effectuées plus bas que 12 mm au-dessus du brûleur (Figure 3-40).

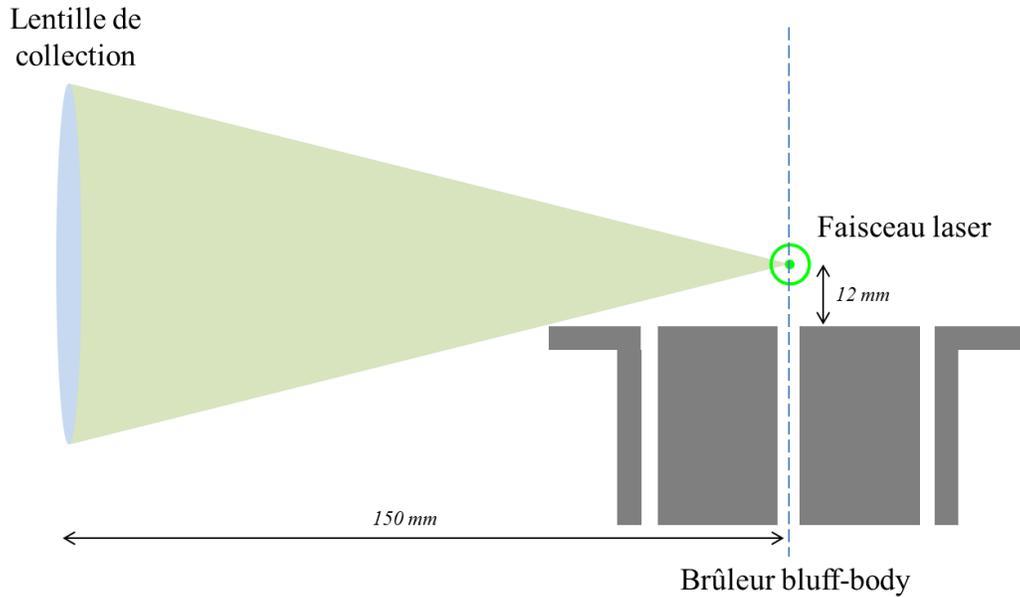


Figure 3-40 – Mise en évidence de l'angle de collection

Une dernière contrainte est liée à la proximité de la flamme par rapport au système de collection. En effet, la distance séparant la flamme de la première lentille ne dépassant pas la dizaine de centimètres, ceci peut potentiellement poser des problèmes d'échauffement et ou de salissement des optiques. Néanmoins, la température de la première monture optique ne dépassant jamais les 40°C et aucune salissure particulière n'ayant été constatée lors des campagnes de mesures, ces effets indésirables sont considérés ici comme négligeables.

Il est à noter que pour réaliser les mesures dans cette flamme relativement lumineuse, un obturateur mécanique à 2 Hz a été inséré dans la chaîne de mesures afin d'améliorer l'obturation du système de détection.

Pour une hauteur donnée, des acquisitions de spectres 1D sont effectuées dans l'axe de propagation du laser. Pour chaque position radiale, plus de 600 images composées de 8 régions d'intérêt de 330  $\mu\text{m}$  de résolution sont collectées. Ces mesures, effectuées tous les 2,6 mm en déplaçant le brûleur à l'aide du système de translation motorisé permettent d'obtenir un profil radial complet d'environ 3 cm, depuis le centre du brûleur jusqu'à l'air ambiant. Ces acquisitions radiales sont répétées à vingt hauteurs espacées de 4 mm, de 12 mm à 90 mm (Figure 3-41) c'est-à-dire toutes les positions pouvant être sondées dans la configuration actuelle, pour permettre la réalisation d'une cartographie multi-scalaire de la partie basse de la flamme bluff-body, où se situent les principaux phénomènes liés à la stabilisation de la flamme (Figure 3-41).

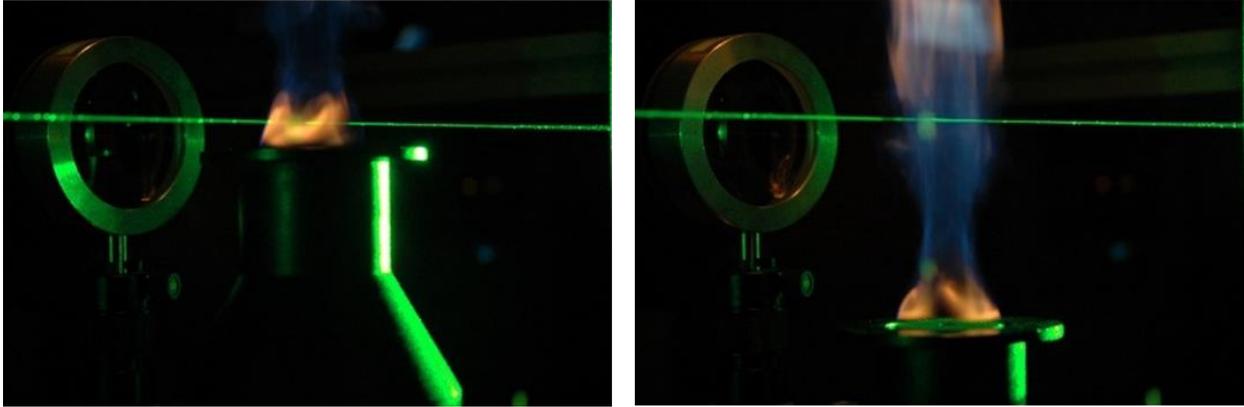


Figure 3-41 – Hauteurs limites des mesures Raman pour la cartographie ( $z= 12$  mm à gauche,  $z= 90$  mm à droite)

Toutefois, à cause du temps de post-traitement nécessaire pour exploiter toutes ces données, seul le profil radial situé à 12 mm des lèvres du brûleur est étudié dans ce manuscrit. Le post-traitement des autres spectres pour une cartographie complète sera effectué dans le cadre de la thèse de Nelson Valdez-Paulino.

### 3.2.1.3 Analyse des spectres mono-coups collectés à $z=12$ mm

Le profil radial exploité dans cette partie est situé à 12 mm au-dessus du brûleur, c'est-à-dire à la hauteur minimale mesurable dans la flamme sans perte d'angle solide.



Figure 3-42 – Position du faisceau laser dans la flamme bluff-body ( $z= 12$  mm)

Le choix d'étudier cette hauteur de la flamme est lié au fait qu'à cette position, le faisceau laser traverse de part en part la zone de recirculation comme le montre la cartographie PIV en Figure 3-43, où les positions du volume de mesures sont indiquées en vert. Il s'agit d'une région particulièrement

intéressante à analyser puisque c'est dans cette zone qu'interviennent les mécanismes de stabilisation de la flamme.

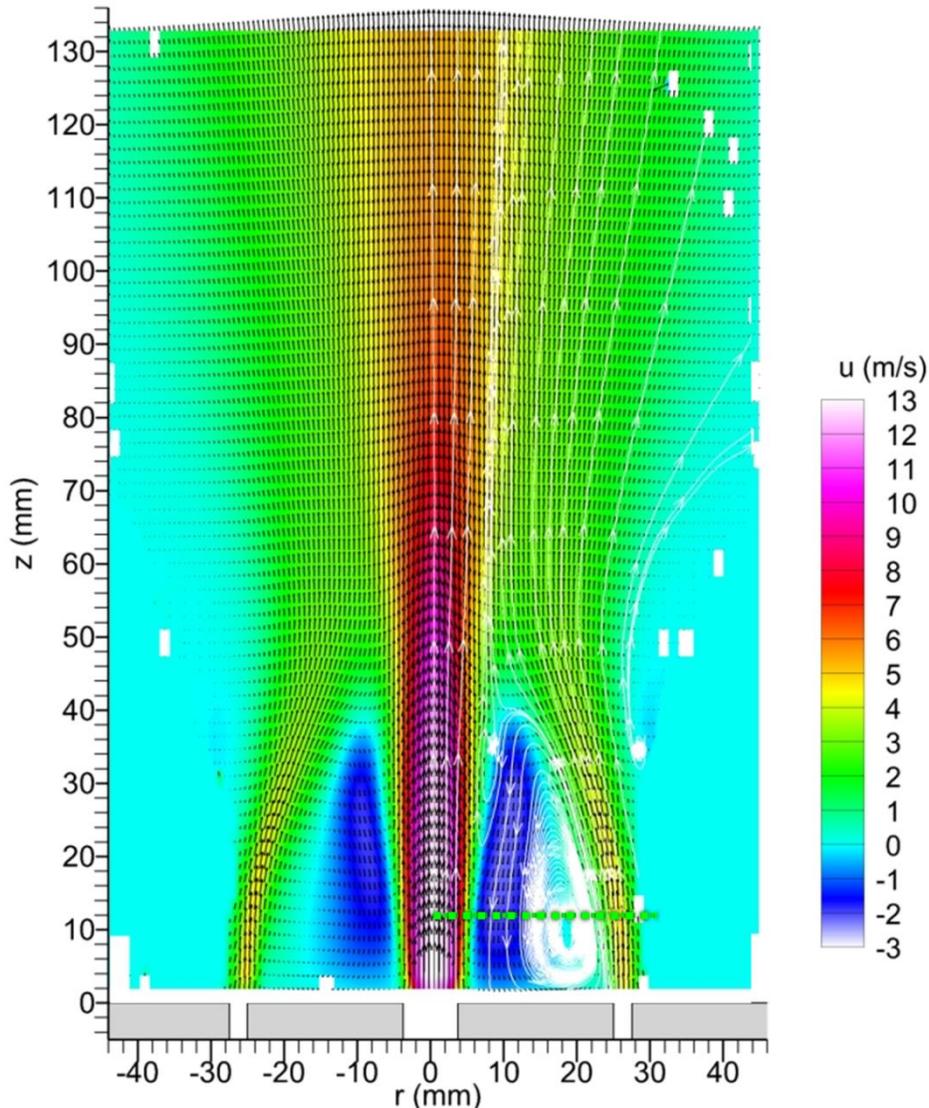


Figure 3-43 – Champ moyen de vitesse obtenues par PIV dans la flamme bluff-body (position du volume de mesure Raman en vert) [112]

D'un point de vue plus métrologique, c'est également à cette position que la nature des spectres le long du profil radial est la plus diversifiée, permettant de mettre à l'épreuve le protocole de mesures Raman par le post-traitement de spectres variés. Afin d'identifier les difficultés que peuvent poser le post-traitement de certains spectres collectés au sein de cette région complexe, une analyse qualitative des spectres collectés en fonction de la position radiale est d'abord menée. La Figure 3-44 représente

quelques exemples de spectres mono-coups acquis à différentes positions radiales à  $z=12\text{mm}$ , de la sortie du jet central de méthane ( $r=0\text{mm}$ ) jusqu'au centre de l'écoulement annulaire d'air ( $r=26\text{mm}$ ).

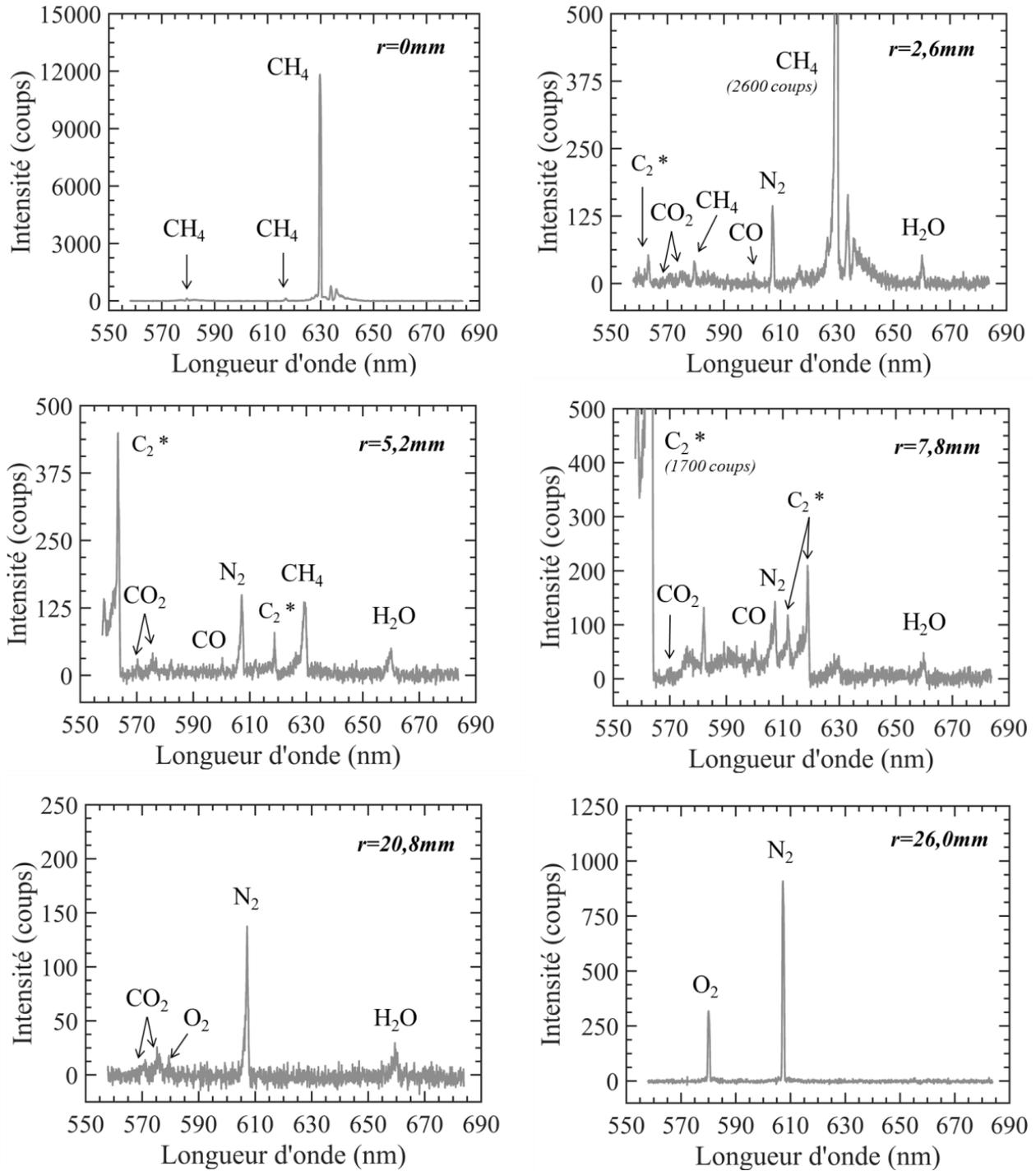


Figure 3-44 – Exemple de spectres mono-coups à différentes positions radiales de la flamme bluff-body ( $z=12\text{mm}$ )

La comparaison de ces spectres mono-coups acquis à différentes positions radiales met en évidence la diversité des images collectées, représentatives des différents écoulements à  $z = 12$  mm.

À  $r = 0$  mm, le volume de mesure se situe dans le cœur potentiel du jet de méthane. Le spectre recueilli se résume au spectre Raman du  $\text{CH}_4$  et est caractérisé par une faible variabilité tir-à-tir. À partir de  $r = 2,6$  mm, l'écoulement de méthane se mélange progressivement avec celui des gaz brûlés recirculants : les diffusions Raman de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  apparaissent sur les spectres. En continuant de s'éloigner du jet central de combustible à  $r = 5,2$  mm, la proportion de méthane dans l'écoulement diminue rapidement, tandis que l'écoulement devient riche en particules carbonées (émission de  $\text{C}_2$  de plus en plus importante). De  $r = 7,8$  mm jusqu'à  $20,8$  mm, l'émission du  $\text{C}_2$  devient si intense qu'une partie des bandes de Swan se superpose au signal de  $\text{N}_2$  et de  $\text{CO}$ . À partir de  $r = 20,8$  mm, l'émission de  $\text{C}_2$  diminue en intensité et l'écoulement de gaz brûlés dans la zone de recirculation interne se mélange avec celui de l'air (présence de  $\text{O}_2$  froid). À  $r = 26$  mm, le volume de mesure se situe dans le jet annulaire d'air. Les spectres collectés se résument aux spectres Raman de  $\text{N}_2$  et de  $\text{O}_2$  à froid, et sont caractérisés par une faible variabilité tir-à-tir. Il est important de souligner qu'à l'exception du jet de méthane ( $r = 0$  mm) et celui d'air comprimé ( $r = 26$  mm), tous les autres spectres mono-coups (entre  $r = 2,6$  mm entre  $r = 23,4$  mm) sont marqués par une très forte variabilité tir-à-tir. Les descriptions réalisées plus haut pour cette zone fortement turbulente de la flamme ne reflètent ainsi que les tendances observées à ces positions radiales.

La résolution complète de la flamme requiert de post-traiter l'intégralité des spectres mono-coups collectés, et ce dans toute leur diversité. Si certains des spectres expérimentaux restent assez proches de ceux collectés dans la flamme de bec Bunsen et sont donc facilement exploitables, d'autres spectres d'une forme beaucoup plus originale rendent l'exploitation des mesures beaucoup plus délicate.

Lors du post-traitement des spectres, la première tâche consiste toujours à extraire la température afin de pouvoir ensuite calculer les concentrations de chaque espèce chimique. Or la mesure de température classique (par minimisation du spectre de  $\text{N}_2$ ) est à première vue impossible pour certains des spectres Raman collectés. C'est le cas notamment pour les spectres acquis dans le jet de méthane (où la molécule d'azote est absente ou en très faible quantité) et pour ceux acquis dans la zone de recirculation où l'émission intense de  $\text{C}_2$  se superpose au spectre Raman de  $\text{N}_2$  et le déforme de manière importante. Ces deux types de spectres représentent environ 70% des spectres collectés entre  $r = 0$  mm et  $r = 28,6$  mm. Il est donc capital de traiter ces deux cas particuliers si l'on veut pouvoir analyser l'intégralité de la longueur sondée dans la flamme. Les deux prochaines parties proposent des méthodes pour extraire la température de ces spectres délicats à post-traiter.

## 3.2.2 Innovations apportées pour le traitement des spectres

### 3.2.2.1 Thermométrie par ajustement du spectre du méthane

À  $z=12$  mm, certains des spectres collectés ne présentent pas de diffusion Raman de  $N_2$ , rendant impossible l'extraction de la température à partir du signal de cette molécule. C'est notamment le cas au niveau du jet central de méthane (position radiale comprise entre 0 et 2,6mm). Pour parvenir à post-traiter les spectres collectés dans cette région de la flamme, il est donc nécessaire de mesurer la température autrement.

Dans le chapitre 2, il a été vu que le spectre synthétique du méthane montrait une sensibilité à la température par le peuplement des bandes chaudes de diffusion Raman (Figure 2-31). Ces spectres synthétiques se sont révélés suffisamment fiables pour effectuer des mesures de densités moléculaires dans la flamme laminaire étudiée en partie 3.1. Une thermométrie fondée sur l'ajustement du spectre Raman du méthane constitue alors une solution prometteuse pour extraire la température des spectres là où l'azote est absent. Cette technique, déjà envisagée dans la littérature pour des cas de spectres moyens et fortement résolus de  $CH_4$  [104] [113] n'a à notre connaissance jamais abouti à de réelles campagnes de mesures Raman en combustion, à cause notamment de la difficulté de simuler le spectre de cette molécule réactive pour des températures dépassant les 650K [64] [43].

Avant d'appliquer cette thermométrie alternative dans la flamme bluff-body, la validité de la technique pour la chaîne Raman du CORIA doit être éprouvée dans un cas simple. Comme il est assez délicat de chauffer un combustible avec un réchauffeur pour des raisons pratiques de tenue thermomécanique et de sécurité, les mesures de température de validation sont effectuées à partir des spectres collectés dans la flamme de prémélange méthane-air analysée dans la partie 3.1. Bien que ce ne soit pas le cas le plus favorable (présence d'un fort gradient de température, réactivité du méthane...), ce cas de validation présente plusieurs avantages. Premièrement, les mesures sont effectuées sur une gamme de température d'une grande amplitude (théoriquement de 300K à 2100K). Ensuite, comme les gaz frais sont prémélangés, les températures extraites à partir du  $CH_4$  peuvent être comparées à celles mesurées simultanément avec  $N_2$ . Enfin, l'application de la thermométrie méthane dans une flamme permet d'identifier les éventuelles limites de la méthode en combustion.

Les spectres expérimentaux qui ont servi à l'élaboration du nuage de points de température de la Figure 3-16 sont de nouveau minimisés, sauf que cette fois, le paramètre de la température est laissé libre lors de la minimisation du spectre de  $CH_4$ . Cette minimisation est effectuée de manière complètement

indépendante, c'est-à-dire sans aucun échange d'information avec la minimisation du spectre de  $N_2$ . Quelques exemples de spectres mono-coups minimisés sont disponibles en Figure 3-45.

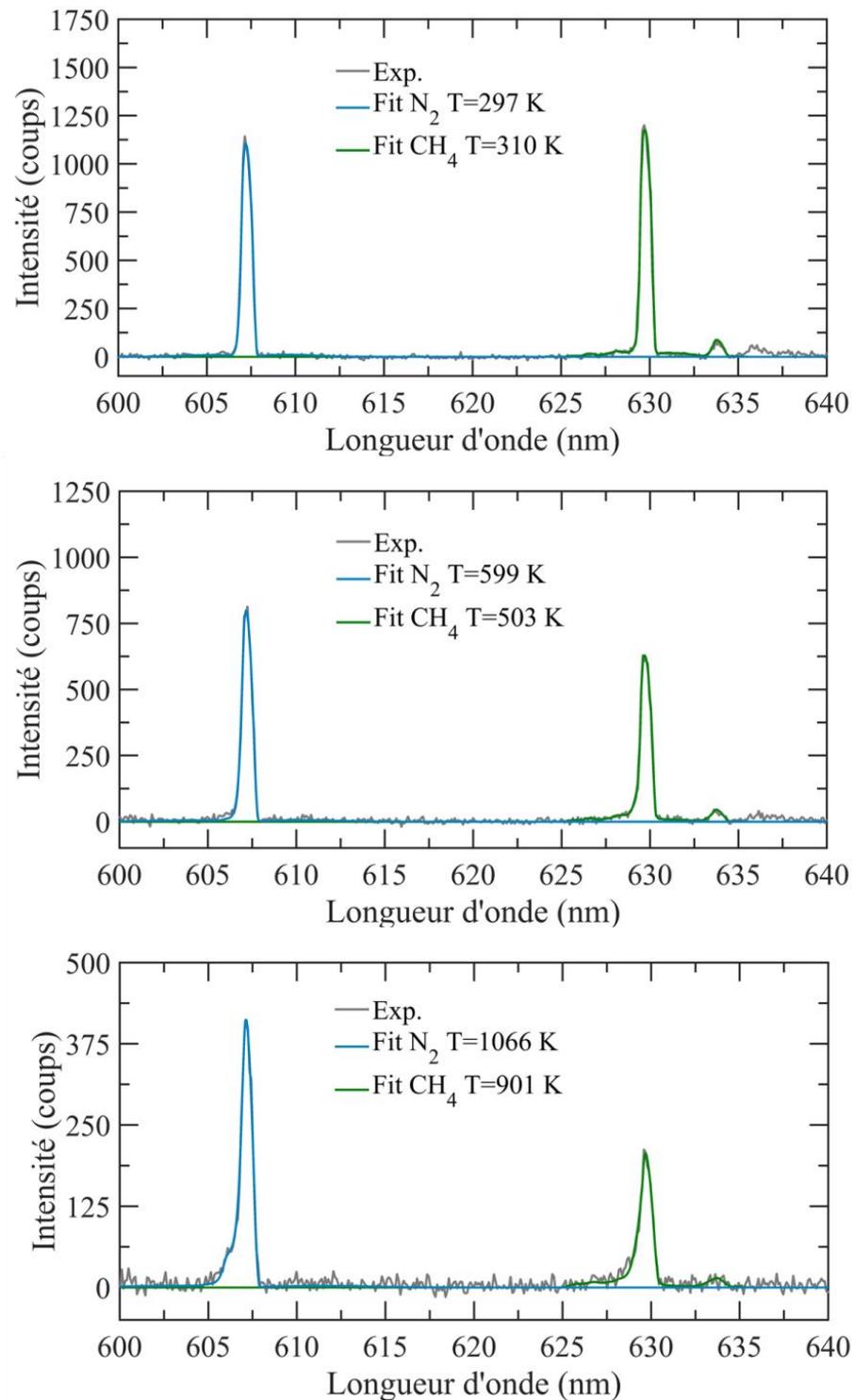


Figure 3-45 – Exemples de minimisation effectuées de manière indépendante sur les spectres mono-coups de  $N_2$  et de  $CH_4$

La minimisation reproduit bien la forme du spectre du méthane permettant ainsi de capturer la montée progressive en température de la molécule. Néanmoins, une légère sous-estimation de la température  $T_{\text{CH}_4}$  par rapport  $T_{\text{N}_2}$  est observée lorsque la température augmente.

Cette tendance se confirme sur le nuage de températures mono-coups de  $\text{CH}_4$  comparé à celui de  $\text{N}_2$  en Figure 3-46. Entre 300 K et 450 K, les deux températures mesurées s'accordent très bien (moins de 10K d'écart en moyenne). L'écart-type de la température du méthane dans cette zone ( $\pm 15\text{K}$ ) est même moins important que celui du  $\text{N}_2$  ( $\pm 39\text{K}$ ) témoignant d'une meilleure sensibilité du spectre de l'hydrocarbure dans cette gamme de température. À partir de 450 K, les deux températures mesurées commencent à diverger, avec une augmentation de  $T_{\text{CH}_4}$  avec la position radiale plus douce que  $T_{\text{N}_2}$ . Le nuage de  $T_{\text{CH}_4}$  reste toutefois assez compact entre 450 K et 1200 K, grâce au RSB élevé du spectre (au moins supérieur à 20) caractérisant cette région. À partir de 1200 K, les températures mesurées par le méthane se dispersent de manière assez impressionnante jusqu'à complètement diverger vers 1600 K, signant la fin de la détectabilité des molécules de méthane dans le front de flamme.

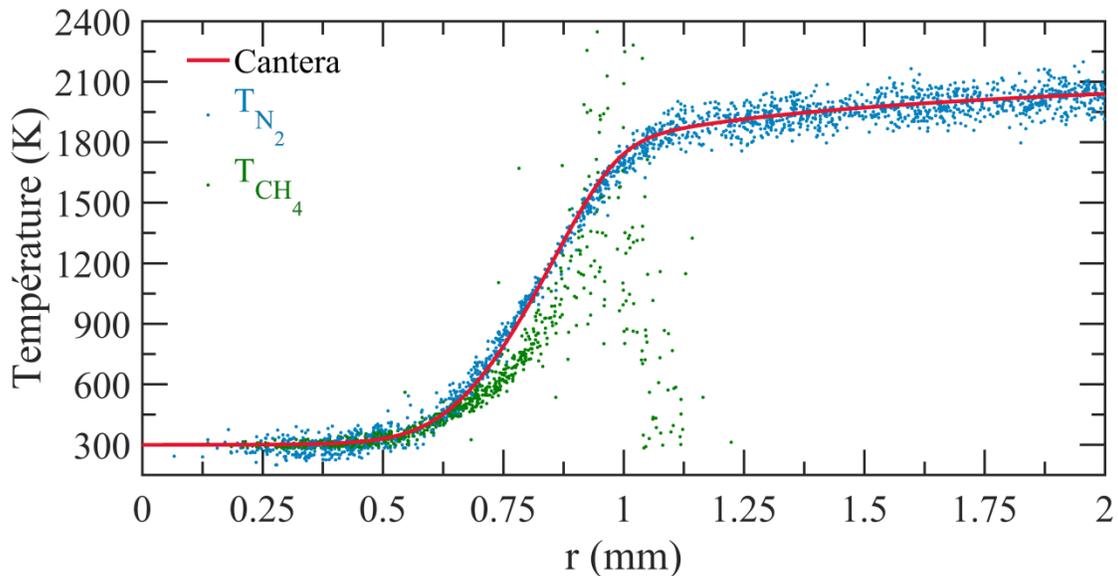


Figure 3-46 – Comparaison des nuages de température extraits à partir de la minimisation du spectre de  $\text{N}_2$  (bleu) et de  $\text{CH}_4$  (vert)

La différence de gradient de température mesurée par le méthane peut s'expliquer par un phénomène de nivellement spatial affectant la mesure. Dans le cas de l'azote, qui est une espèce inerte, le nivellement spatial des spectres ne provient que d'un seul gradient : celui de de température. Or dans le cas du méthane, les spectres acquis sont affectés par un gradient supplémentaire : le gradient de fraction molaire. Ici, celui-ci est négatif et renforce donc le gradient de densité dû à la seule dilatation thermique.

Ainsi, lorsque le spectre du méthane est nivelé spatialement, le spectre résultant est majoritairement dominé par la contribution du côté « froid » du gradient.

Pour illustrer ce phénomène, un profil théorique de  $T_{\text{CH}_4}$  affecté par le nivellement spatial est calculé. Le profil de température Cantera est d'abord découpé en portion de  $10\ \mu\text{m}$ . Ensuite pour chaque position radiale, un spectre moyen est construit à partir de la somme des spectres aux positions voisines, pondérés par leurs températures et leurs fractions molaires respectives. Ce spectre moyen artificiel, représentatif d'un volume de mesure de  $330\ \mu\text{m}$ , est ensuite minimisé. Le nouveau profil théorique, composé de mesures de température effectuées à partir de ces spectres artificiels, est comparé au nuage de  $T_{\text{CH}_4}$  en Figure 3-47. La sous-estimation de la température mesurée expérimentalement dans le gradient est bien reproduite par ce nouveau profil théorique.

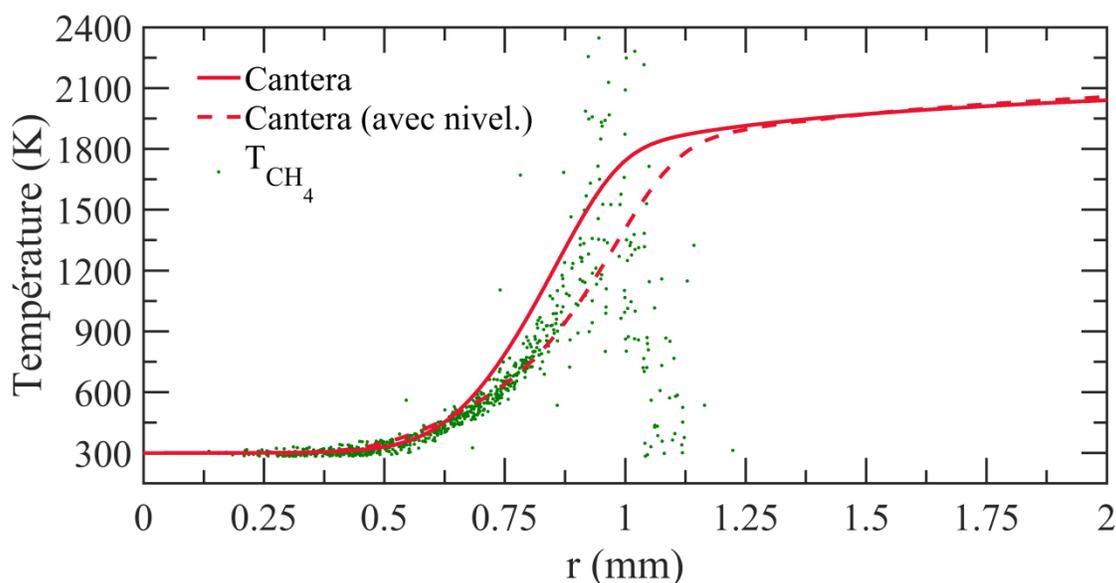


Figure 3-47 – Nuage de températures mono-coups obtenues par minimisation du spectre de  $\text{CH}_4$  comparé avec le profil Cantera (avec et sans nivellement spatial)

La thermométrie fondée sur l'ajustement du spectre du méthane constitue donc une alternative solide pour les mesures mono-coups de température mais la précision de la technique reste assez dépendante des effets de nivellement spatial à cause de la réactivité de la molécule. Cette sensibilité de la technique aux gradients de température et de fraction molaire rend la méthode difficile à mettre en œuvre dans les zones fortement réactives comme un front de flamme.

Néanmoins, les régions de la flamme du brûleur bluff-body où la température ne peut être extraite qu'à partir du spectre du méthane correspondent à des zones nettement plus favorables aux mesures. À  $r=0\ \text{mm}$ , c'est-à-dire dans le jet de méthane, la température est assez basse (environ 300 K) et aucune

réaction chimique n'a lieu. À partir de  $r = 2,6$  mm, l'écoulement du méthane se mélange progressivement dans les gaz brûlés, diminuant sa fraction molaire et augmentant sa température de 300 K jusqu'à environ 1000 K. Dans cette zone de mélange, l'impact du gradient de température et de fraction molaire sur la mesure de  $T_{CH_4}$  peut être considéré comme négligeable. Pour les positions radiales suivantes, où les températures sont supérieures à 1200 K et où le méthane est susceptible de réagir ou de se dissocier, les molécules d'azote sont présentes en quantité suffisante pour reprendre la thermométrie à partir du spectre de cette molécule.

### 3.2.2.2 Traitement des interférences de $C_2$

L'autre difficulté que pose le post-traitement des spectres collectés dans la flamme bluff-body est la présence de forts signaux lumineux parasites qui chevauchent le signal Raman des molécules. Ainsi, le spectre d'émission des bandes de Swan ( $d^3\Pi \rightarrow a^3\Pi$ ) du  $C_2$  peut être observé sur la majorité des spectres mono-coups acquis entre  $r = 5,2$  mm et  $r = 20,8$  mm. Dans la gamme spectrale collectée par le système de détection, cette contribution lumineuse se décompose en deux parties avec les bandes d'émission  $\Delta v = -1$  et les bandes  $\Delta v = -2$  (délimitées par des tirets sur la Figure 3-48). Les bandes d'émission  $\Delta v = -1$  sont tronquées et situées sur le bord du spectre entre 557 nm et 565 nm. Ces bandes ne sont pas problématiques en soi pour les mesures Raman, et ce malgré leur forte intensité. En effet, aucune des espèces Raman sondées ne diffuse dans cette gamme de longueur d'onde (exception faite de certaines raies rotationnelles de  $H_2$ ). Les bandes  $\Delta v = -2$ , bien qu'environ 10 fois moins intenses que les bandes  $\Delta v = -1$ , sont quant à elles beaucoup plus gênantes puisqu'elles émettent dans une zone comprise entre 595 nm et 620 nm, et peuvent donc se superposer aux spectres Raman de  $N_2$  et de  $CO$ , situés respectivement à environ 607 nm et 600 nm.

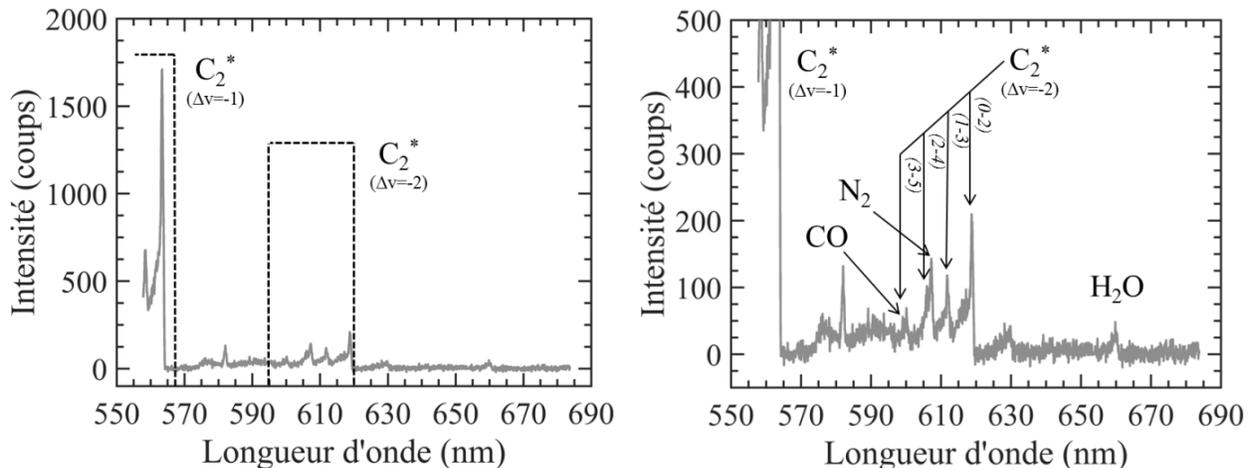


Figure 3-48 – Spectre mono-coup collecté à  $r = 7,8$  mm avec mise en évidence de l'émission du  $C_2$  (zoom du spectre à droite)

Si ce chevauchement devient trop important, les mesures de concentrations de ces deux molécules sont artificiellement surestimées et les mesures de température issues de la minimisation du spectre Raman de  $N_2$  sont également erronées. Le chevauchement de la bande d'émission (2-4) du  $C_2$  avec les transitions Raman ( $v=1 \rightarrow v=2$ ) et ( $v=2 \rightarrow v=3$ ) de  $N_2$  mène à une surestimation de la population des niveaux excités de l'azote, causant des erreurs de mesures de température pouvant dépasser les 500K lors de la minimisation.

Pour pouvoir effectuer des mesures de températures et de concentrations correctes, il est nécessaire de retirer cette contribution parasite du  $C_2$ . Cette dernière n'étant pas polarisée, une méthode usuelle pour la supprimer consiste à soustraire la part non-polarisée du signal collectée à sa part polarisée, afin de ne conserver que le signal Raman, qui lui, est polarisé [39] [17] [71]. Or dans le cas de diagnostic de flamme turbulente, cette méthode requiert de collecter simultanément la part polarisée et celle non-polarisée pour tenir compte de chaque fluctuation entre les tirs laser [40]. La mise en place d'un double système de détection représentant un certain coût et alourdissant de manière non-négligeable le protocole expérimental, d'autres méthodes de soustractions de l'émission parasite de  $C_2$  méritent d'être explorées.

Les techniques de mesures par ajustement spectral présentent l'avantage de permettre la soustraction d'interférences lumineuses de manière plus rigoureuse lors du post-traitement que les techniques de mesures par étalonnage où l'information spectrale n'est pas conservée. Afin de retirer la contribution des bandes de Swan sur le spectre collecté, une méthode robuste consiste à directement modéliser les raies d'émission du  $C_2$ . De cette manière, les spectres synthétiques de cette molécule peuvent être calculés quelle que soit la température et convolués avec la fonction d'appareil adéquate. Dans le cadre de cette thèse, un modèle de raies d'émission du  $C_2$  a donc été ajouté au code de simulation de spectre du CORIA. Ce modèle prend la forme d'une table contenant plus de 18 000 transitions comprises entre 550 et 700 nm. Les niveaux d'énergies  $E_i$  (compris entre 20 000 et 70 000  $cm^{-1}$ ) ainsi que les forces de transitions  $S_{ij}$ , ont été calculés par Pascal Boubert au CORIA à partir des travaux [114] [115] [116] de telle sorte que l'intensité  $I_{ij}$  de chaque raie d'émission d'un niveau  $i$  vers un niveau  $j$  puisse être directement calculée tel que :

$$I_{ij} = S_{ij} \times \exp\left(\frac{-h. c. E_i}{k. T_{C_2}}\right) \quad (3-11)$$

De la même manière que pour les spectres Raman, le spectre synthétique d'émission du  $C_2$  est construit à partir de la somme de la convolution de chaque raie individuelle avec la fonction d'appareil. Quelques

spectres synthétiques sont présentés en Figure 3-49 afin de mettre en évidence la sensibilité de l'émission de  $C_2$  à la température.

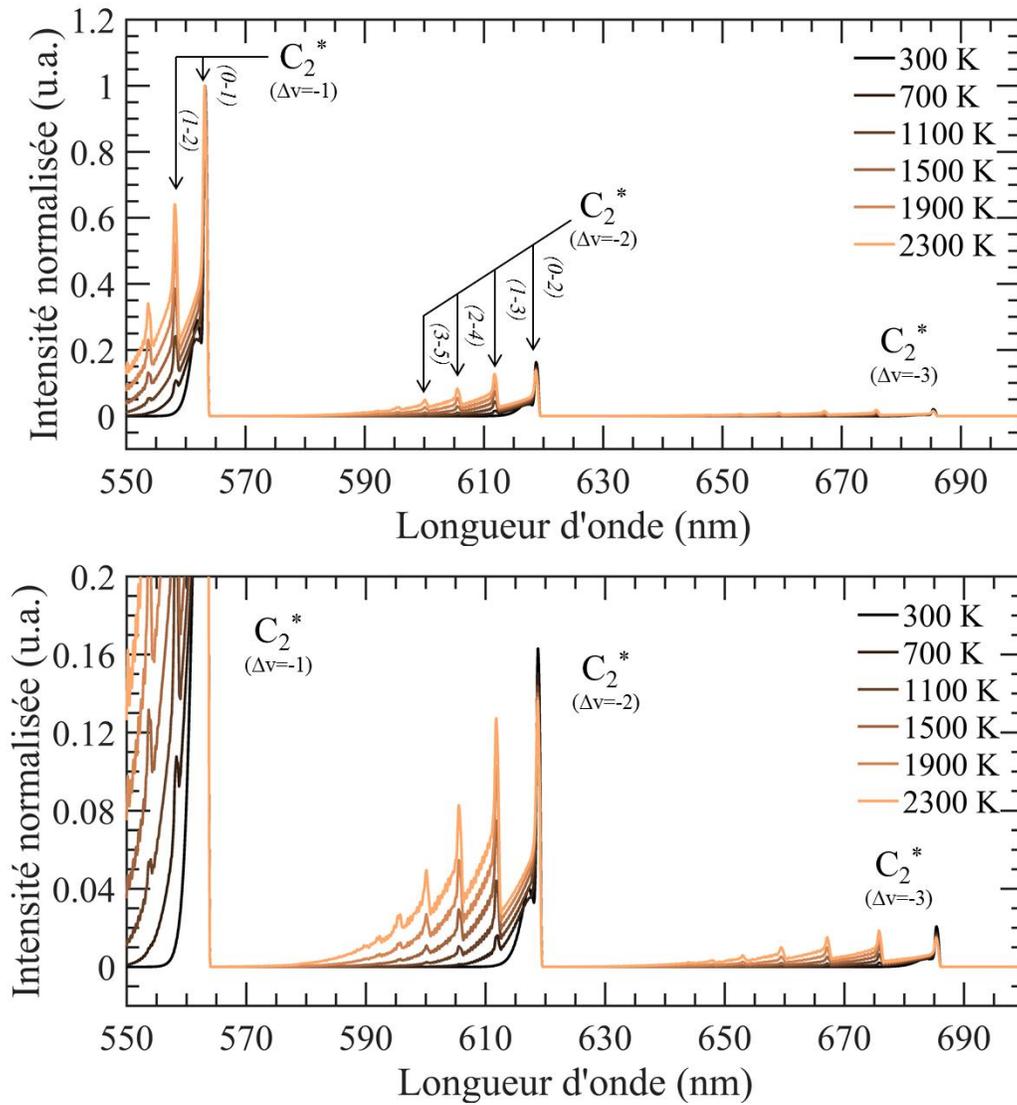


Figure 3-49 – Évolution du spectre synthétique d'émission de  $C_2$  avec la température (zoom en bas)

Ces spectres synthétiques montrent que la température a un impact important sur l'allure du spectre et notamment sur l'intensité relative des têtes de bandes  $\Delta v=-2$ . Ainsi pour soustraire correctement la contribution de la bande (2-4) du signal de  $N_2$  et de la bande (3-5) du signal de  $CO$ , la simulation du spectre de  $C_2$  à la bonne température est primordiale. Pour cette raison, les spectres synthétiques du  $C_2$  sont ajustés aux spectres expérimentaux en faisant varier leur intensité et leur température à l'aide de la même fonction de minimisation que pour la thermométrie Raman de  $N_2$ . La Figure 3-50 montre un exemple de spectre expérimental mono-coup minimisé. La minimisation est effectuée entre 558 nm et 565 nm, c'est-à-dire sur les bandes  $\Delta v=-1$  de l'émission de  $C_2$ . Ces bandes

présentent en effet l'avantage d'être caractérisées par un fort signal (plusieurs centaines voire milliers de coups), d'offrir une excellente sensibilité à la température par l'intensité relative des bandes (0-1) et (1-2) et d'être libres d'interférences avec des bandes Raman. La température  $T_{C_2}$  n'est pas considérée ici comme la température des molécules au sein du volume de mesure, et n'est utilisée que pour reproduire correctement la forme du spectre expérimental de  $C_2$ .

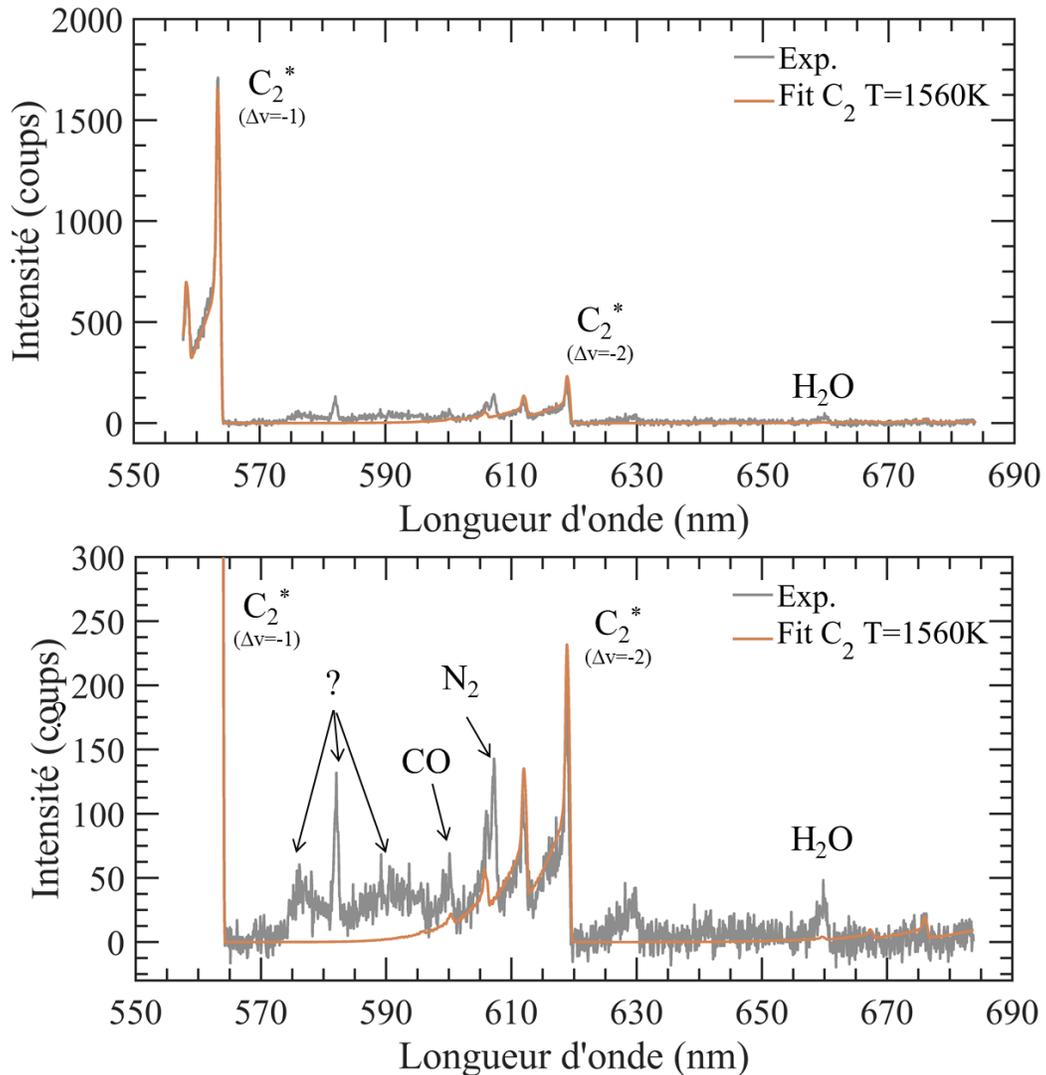


Figure 3-50 – Exemple de spectre mono-coup avec le spectre d'émission du  $C_2$  minimisé

Cet exemple montre que la minimisation de la bande  $\Delta v=-1$  de  $C_2$  permet de reproduire correctement l'émission de la bande  $\Delta v=-2$ , sans qu'aucun point expérimental situé entre 590 et 620 nm ne soit nécessaire, validant ainsi la stratégie de minimisation à partir de la bande  $\Delta v=-1$ . Cependant, il est à noter que sur certains des spectres mono-coups, les têtes de bandes (0-2) et (1-3), sont parfois légèrement surestimées, comme c'est le cas sur le spectre à gauche en Figure 3-51.

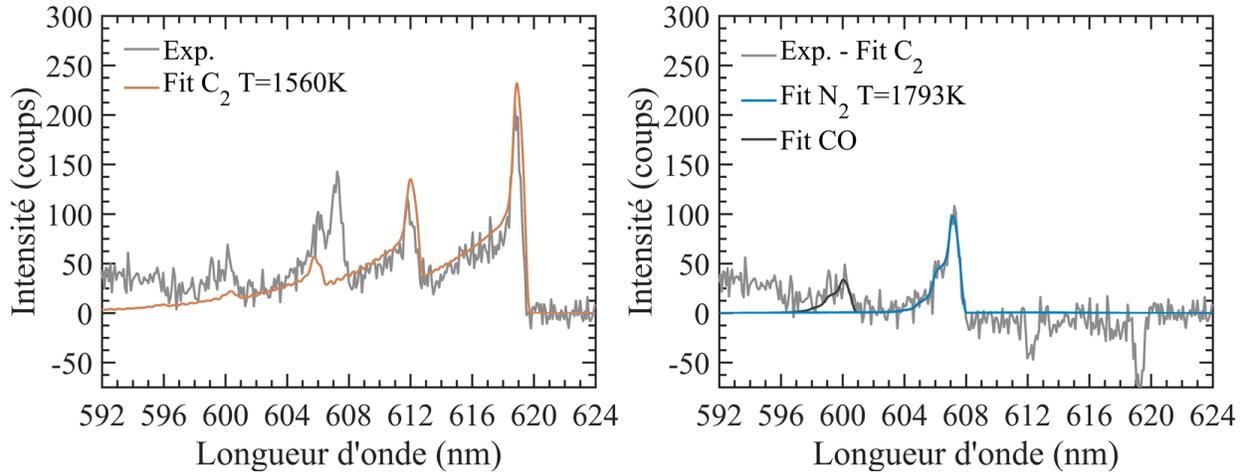


Figure 3-51 – Exemple de spectre mono-coup de N<sub>2</sub> et CO minimisé après soustraction des interférences de C<sub>2</sub>

Cet écart, qui ne dépend pas de la méthode de minimisation, peut être attribué aux limites des approximations utilisées pour le modèle synthétique du C<sub>2</sub> par rapport au spectre expérimental d'émission. En effet, alors que le modèle synthétique suppose une émission unique de C<sub>2</sub> à l'équilibre thermodynamique, le spectre collecté par la caméra résulte de la superposition de l'émission naturelle de C<sub>2</sub> produit dans la flamme et de l'émission du C<sub>2</sub> produit par photolyse avec le laser, comme expliqué en partie 1.2.1. Ces deux émissions d'origine différente ne sont pas nécessairement représentatives de molécules dans le même état thermodynamique, ce qui peut expliquer les différences avec le spectre synthétique du modèle boltzmanien à une seule température. Toutefois, malgré ces légères différences, la soustraction du spectre ajusté de C<sub>2</sub> au spectre expérimental permet d'isoler convenablement les spectres Raman de N<sub>2</sub> et de CO (spectre à droite de la Figure 3-51) pour les mesures de concentrations et de température.

Néanmoins, la simulation de l'émission de C<sub>2</sub> ne permet pas de s'affranchir de toutes les interférences lumineuses présentes sur le spectre, notamment le signal collecté entre 574 nm et 590 nm, identifié par des points d'interrogations sur le spectre en Figure 3-50. Cette émission, observée sur la majorité des spectres collectés dans les zones riches des flammes d'hydrocarbures, se divise en trois parties : un pic fortement polarisée à 582 nm, et deux bandes *a priori* non-polarisées entre 575 nm et 581 nm et entre 583 nm et 595 nm (Figure 3-52). L'origine de ces signaux n'est pas encore clairement identifiée, mais une hypothèse serait que la partie polarisée soit représentative de l'activité Raman d'un mode de vibration de molécules de type graphitique [117] [118] [119] et que les bandes non-polarisées soient liées à la fluorescence des HAP [16]. Des mesures supplémentaires sont nécessaires pour aller plus loin dans l'analyse de ces interférences lumineuses, mais des résultats préliminaires dans une flamme de diffusion de propane ont montré que le rapport d'intensité entre le pic polarisé et les deux bandes

évoluait en fonction de la hauteur sondée dans la flamme, laissant apparaître un éventuel potentiel de mesures pour l'étude de la croissance des suies dans les flammes.

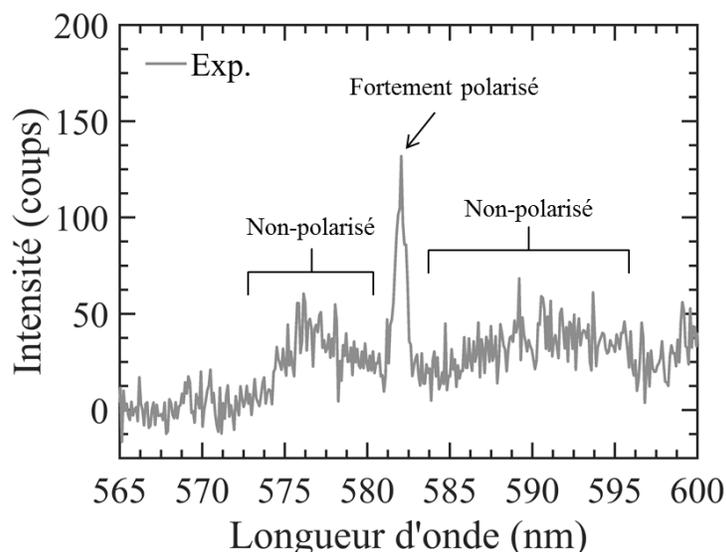


Figure 3-52 – Signal parasite présent dans les zones fuligineuses de la flamme

### 3.2.3 Mesures multi-scalaires Raman dans la flamme bluff-body ( $z=12$ mm)

Dans les paragraphes précédents, deux techniques fondées sur l'ajustement de spectres synthétiques ont été proposées afin de permettre l'extraction des mesures multi-scalaires des cas délicats de spectres collectés dans la flamme du brûleur bluff-body. Ces adaptations du post-traitement sont maintenant appliquées sur l'ensemble des échantillons de mesures des spectres collectés entre  $r=0$  mm et  $r=31$  mm à  $z=12$  mm.

La multiplicité des cas de spectres pour l'analyse de cette flamme bluff-body requiert l'élaboration d'une stratégie robuste de post-traitement. De plus, le caractère hautement turbulent de la flamme et les fluctuations de spectres associées imposent la définition d'une procédure unique de post-traitement pour pouvoir traiter tous les cas tir-à-tir de manière automatique.

Cette procédure est élaborée à partir de l'analyse qualitative des spectres initiée en partie 3.2.1.3. Elle consiste à d'abord ôter les contributions lumineuses parasites, en soustrayant d'abord le fond continu d'émission de flamme (approximé par un polynôme d'ordre 3) puis en minimisant de l'émission de  $C_2$ . Ensuite, la température est déterminée en fonction de la molécule thermomètre choisie ( $CH_4$  ou  $N_2$ ). Une fois la température connue, les minimisations de spectres pour les mesures de concentrations sont effectuées dans l'ordre suivant :  $N_2$  ou  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  et enfin  $O_2$ . Lors du post-traitement, le choix

de température entre  $T_{\text{CH}_4}$  et  $T_{\text{N}_2}$  dépend de la position radiale du volume de mesure. À  $r=0\text{mm}$ , c'est-à-dire dans le jet de méthane, les mesures sont uniquement extraites à partir de  $T_{\text{CH}_4}$ .

Entre  $r= 2,6$  et  $r= 4,9$  mm, le choix de la thermométrie est moins évident du fait de la présence simultanée de  $\text{N}_2$  et de  $\text{CH}_4$  en quantité importante et de la température modérée (entre 300 et 1000 K) du mélange. Les spectres collectés à cette position radiale, sont donc post-traités deux fois (avec  $T_{\text{CH}_4}$  puis avec  $T_{\text{N}_2}$ ). Pour les deux molécules, les températures moyennes ainsi que l'écart-type entre  $r=2,6\text{mm}$  et  $r= 4,9$  mm sont comparés en Figure 3-53. Ces valeurs statistiques sont réalisées à partir des températures mono-coups issues de la minimisation de 400 spectres mono-coups, en considérant valide  $T_{\text{N}_2}$  pour un  $\text{RSB}_{\text{N}_2}$  supérieure à 10 et  $T_{\text{CH}_4}$  fiable pour une température inférieure à 1500 K.

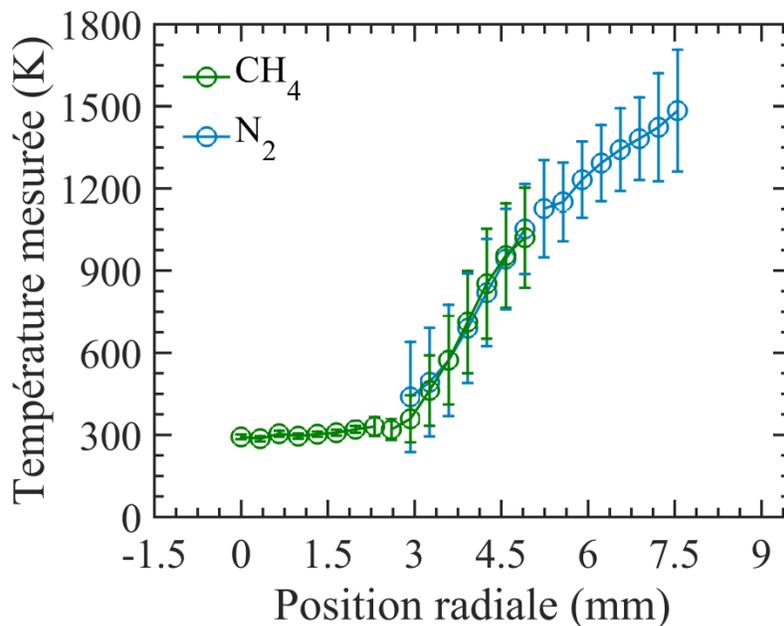


Figure 3-53 – Comparaison de  $T_{\text{CH}_4}$  et  $T_{\text{N}_2}$  entre  $r=0\text{mm}$  et  $7,5\text{mm}$

Entre  $r= 2,6$  mm et  $r= 4,9$  mm, les températures moyennes mesurées par l'ajustement du spectre de  $\text{CH}_4$  et l'ajustement de  $\text{N}_2$  présentent un faible écart (inférieur à 30 K entre 300 K et 1000 K). De plus, le profil mesuré dans cette zone s'accorde parfaitement avec le profil mesuré en amont avec  $T_{\text{CH}_4}$  et en aval avec  $T_{\text{N}_2}$ , avec des écarts-types identiques liés à la turbulence de la couche de mélange. Ces observations montrent la pertinence des deux techniques de thermométrie mono-coup dans cette zone de mélange.

Pour les positions radiales supérieures à  $r= 5,2$  mm, les températures sont calculées systématiquement à partir du spectre de  $\text{N}_2$ . C'est également à partir de cette position radiale que

l'émission de  $C_2$  devient importante au point d'entraver la thermométrie  $N_2$  si cette contribution parasite n'est pas ôtée correctement. Comme expliqué précédemment, cette interférence lumineuse est ici soustraite pour chaque spectre mono-coup à l'aide d'un spectre synthétique minimisé en intensité et en température à partir la bande d'émission  $\Delta v=-1$  du  $C_2$ . Les valeurs moyennes d'intensités de  $C_2$  extraites par minimisation ainsi que les fluctuations associées sont tracées en fonction de la position radiale en Figure 3-54.

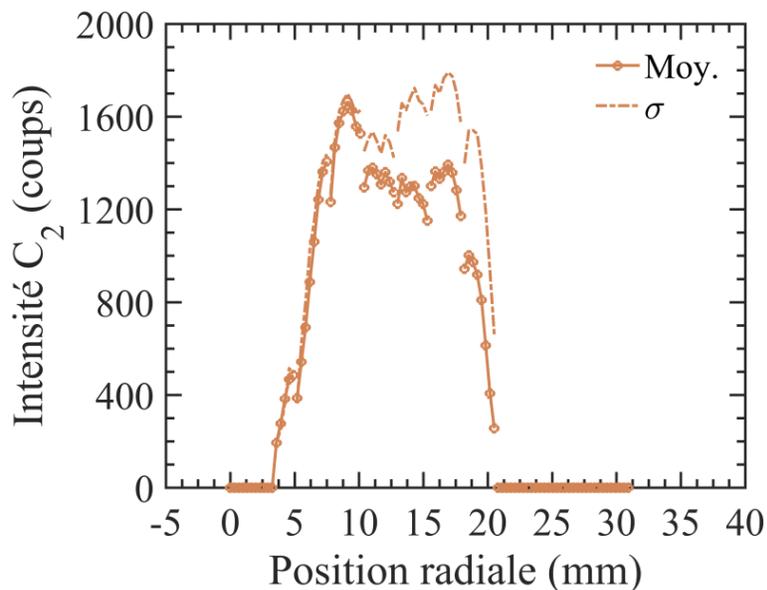
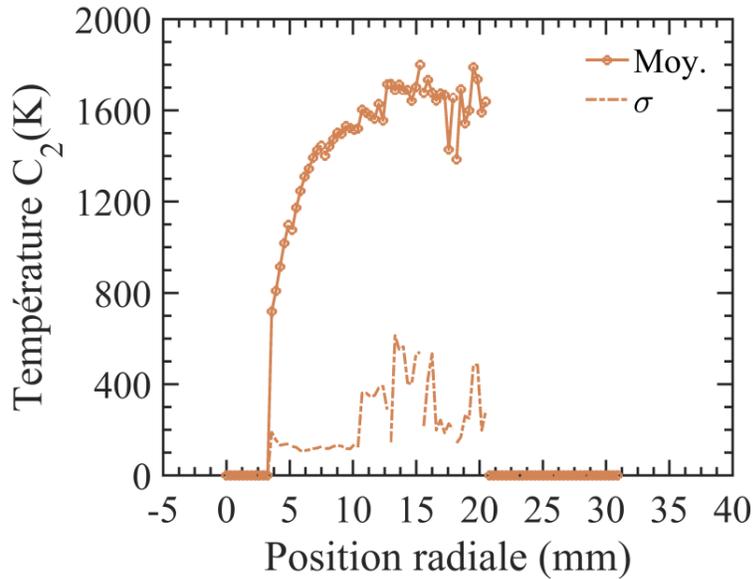


Figure 3-54 – Évolution du signal de  $C_2$  en fonction de la position radiale

Sur ce profil moyen, l'intensité d'émission de  $C_2$  augmente de manière très importante à partir de  $r=3,6$  mm pour atteindre un maximum à  $r=9,12$  mm avec 1600 coups en moyenne. Ensuite, le signal décroît légèrement pour stagner à environ 1300 coups entre 11 mm et 17,25 mm. Enfin, l'intensité de l'émission parasite chute brutalement pour être totalement négligeable à partir de 20,5 mm. Cette contribution du  $C_2$  au spectre collecté est marquée par une très forte variabilité tir-à-tir (fluctuations comprises entre 100 et 125% de la valeur moyenne) quelle que soit la position radiale sondée.

La température est le second paramètre minimisé pour l'ajustement du spectre expérimental de  $C_2$ . Les valeurs de températures moyennes  $T_{C_2}$  et leurs écart-types sont tracés en fonction de la position radiale en Figure 3-55. Ce profil montre que la température minimisée (autrement dit la forme des spectres) évolue très nettement en fonction de la position du volume de mesure dans la flamme.

Figure 3-55 – Évolution de  $T_{C_2}$  en fonction de la position radiale

Les évolutions de l'intensité et de la température de  $C_2$  minimisées en fonction de la position dans la flamme montrent que ces deux paramètres sont primordiaux pour reproduire correctement le spectre d'émission de  $C_2$ , légitimant ainsi la méthode de soustraction par ajustement de spectre. La minimisation étant réalisée pour chaque spectre mono-coup, les fortes fluctuations de ces deux paramètres sont prises en compte pour chaque image durant le post-traitement, ce qui rend la technique adaptée à l'étude de flamme turbulente comme la flamme bluff-body étudiée ici.

Ainsi, la mise en œuvre de la thermométrie Raman du méthane et la correction des interférences de  $C_2$  pour les mesures  $T_{N_2}$  permettent de tracer le profil de température complet en Figure 3-56.

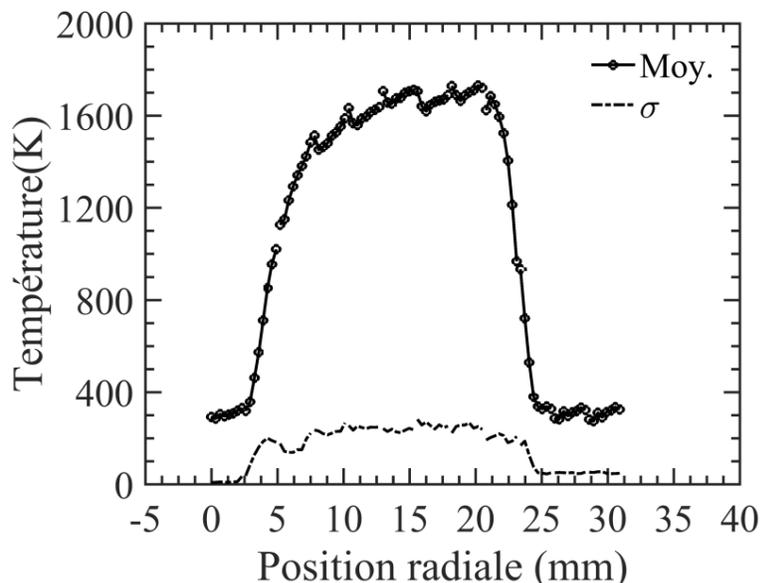


Figure 3-56 – Evolution de la température ( $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2$ ) en fonction de la position radiale

Le profil de température est délimité par deux zones de température à 300 K, localisant le jet central de méthane (entre  $r=0$  mm et  $r=2,6$  mm) et l'écoulement d'air (entre  $r=25$  mm et  $r=31$  mm). L'augmentation importante de la température à  $r=2,6$  mm et  $r=25$  mm marque les frontières de la zone de recirculation contenant des gaz brûlés. Celle-ci est caractérisée par une température moyenne comprise entre 1400 K et 1700 K et marquée par de fortes fluctuations (écart-type  $\pm 250$  K) du fait du caractère hautement turbulent de cette zone.

Il est intéressant de noter que le profil moyen de  $T_{\text{N}_2/\text{CH}_4}$  est ici très proche du profil moyen de  $T_{\text{C}_2}$  (Figure 3-57), montrant que les molécules de  $\text{C}_2$  responsables de l'émission parasite sont finalement dans un état assez proche de l'équilibre thermodynamique en rotation et en vibration. L'émission du  $\text{C}_2$  par chimiluminescence n'ayant été observée à l'équilibre qu'en rotation, on peut en déduire que le spectre d'émission collecté provient en majeure partie du  $\text{C}_2$  produit par photolyse [120]. Par ailleurs, comme les spectres de  $\text{C}_2$  et de  $\text{N}_2$  sont minimisés de manière indépendante, cette correspondance entre les deux températures permet de valider la justesse des mesures issues de la minimisation du spectre de  $\text{N}_2$  après correction de l'émission de  $\text{C}_2$ .

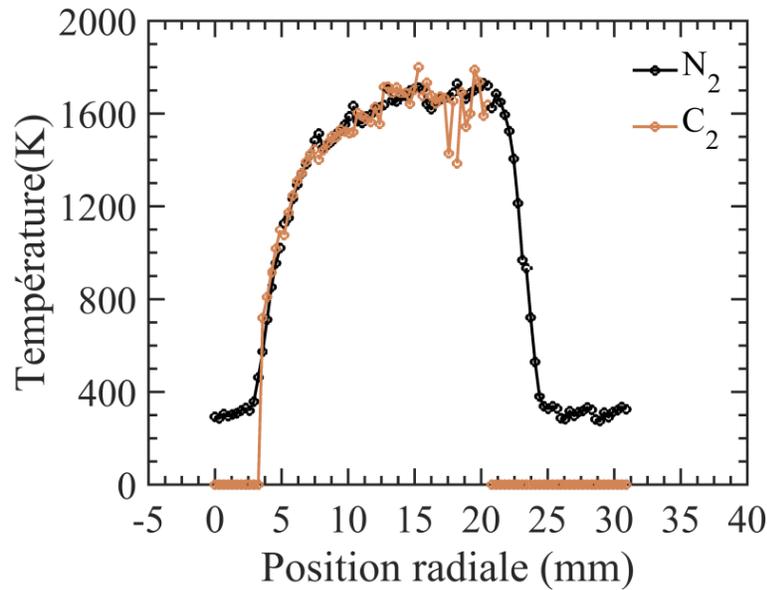
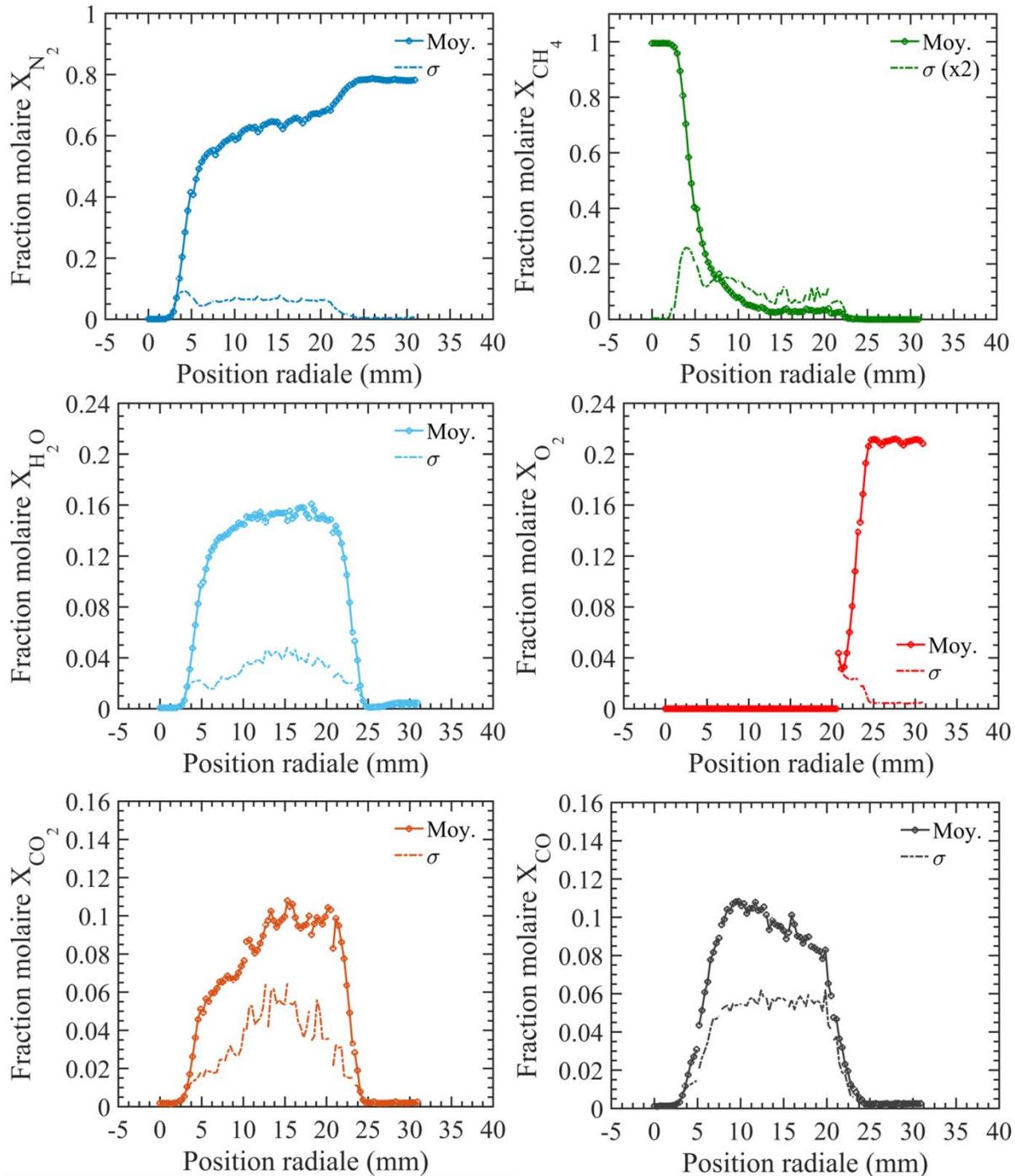


Figure 3-57 – Comparaison entre le profil de T et le profil de  $T_{C_2}$  en fonction de la position radiale.

Une fois les températures extraites des spectres mono-coups de  $N_2$  et de  $CH_4$ , les fractions molaires  $X_i$  de chaque espèce  $i$  sont calculées à partir de la densité moléculaire mesurée pour chaque espèce sondée. En supposant les espèces minoritaires comme négligeables, on peut écrire :

$$X_i = \frac{N_i}{N_{CH_4} + N_{N_2} + N_{CO} + N_{CO_2} + N_{H_2O} + N_{O_2}} \quad (3-12)$$

Les profils de fraction molaire moyenne des six molécules sont tracés en Figure 3-58. Les mesures de concentrations sont effectuées sur toute la longueur sondée, du centre du jet de méthane à  $r=0$  mm jusqu'à l'air ambiant à  $r=31$  mm, excepté pour le dioxygène où la mesure n'est effectuée que de  $r=20,50$  mm à  $r=31$  mm. En effet entre  $r=0$  mm et  $r=20,5$  mm, les spectres Raman du dioxygène ne sont pas exploitables du fait de la faible concentration de la molécule et de la présence d'importants chevauchements avec son spectre Raman. Entre  $r=0$  mm et  $r=5,2$  mm, le signal collecté à 580 nm est majoritairement dominé par le mode de vibration  $\nu_2$  du méthane et entre  $r=5,2$  mm et 20,50 mm par l'émission caractéristique des régions fuligineuses identifiée en Figure 3-52. Néanmoins, ces mesures manquantes ne concernent finalement que des régions riches de la flamme, c'est-à-dire des zones où la concentration de  $O_2$  peut être considérée comme très faible.

Figure 3-58 – Mesures multi-espèces de fraction molaire dans la flamme bluff-body ( $z=12\text{mm}$ )

La comparaison de chacun de ces profils permet de décrire la composition de l'écoulement de la flamme bluff-body. Sur la Figure 3-59, les profils moyens de fractions molaires multi-espèces sont superposés et comparés au profil de température à  $z=12\text{mm}$ . Les profils des produits de combustion

(CO<sub>2</sub>, CO et H<sub>2</sub>O) sont multipliés par deux pour des raisons de lisibilité. Le profil d'intensité normalisée du C<sub>2</sub> est également tracé afin d'identifier les zones riches en particules carbonées de la flamme.

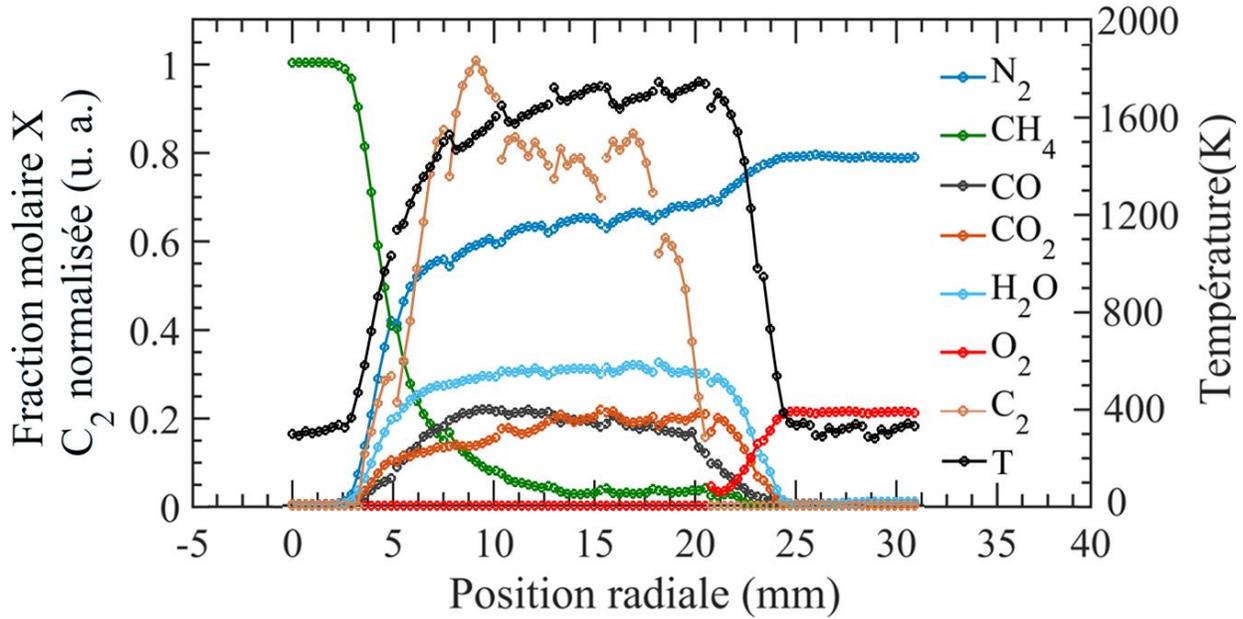


Figure 3-59 – Mesures moyennes multi-scalaires dans la flamme bluff-body (fractions molaires de CO<sub>2</sub>, CO et H<sub>2</sub>O multipliées par deux)

Les vitesses moyennes axiales U et radiales V du champ de vitesse à z= 12 mm, ainsi que leur écart-type obtenus par PIV sont tracés en Figure 3-60.

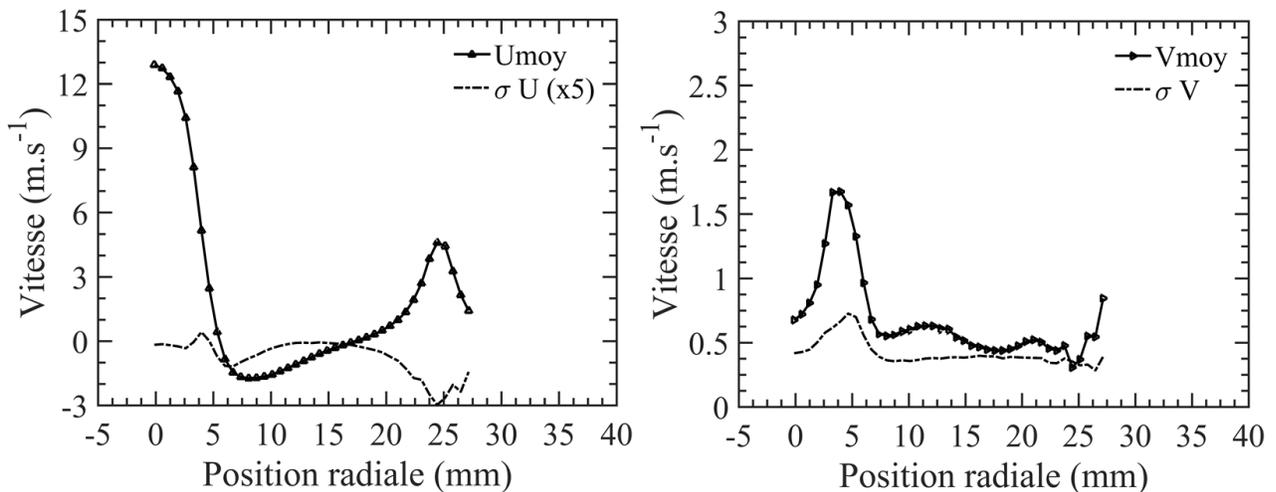


Figure 3-60 – Profils de vitesses axiales U et radiales V obtenus par PIV à z= 12 mm [112].

L'analyse de ces profils moyens couplés avec le champ de vitesse obtenue par PIV (Figure 3-43) permet de décrire les différents écoulements parcourant la flamme bluff-body.

Entre  $r=0$  mm et 2,6 mm, le volume de mesure se situe dans le jet potentiel de méthane (vitesse axiale maximale,  $X_{CH_4}=100\%$  et  $T=300$  K). À partir de  $r=2,6$  mm, l'écoulement se réchauffe et la fraction molaire de  $CH_4$  diminue au profit de celles des gaz inertes et brûlés ( $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  et  $CO$ ). À  $r=4,58$  mm, l'écoulement moyen est composé de 50 % de  $CH_4$  et de 50 % de gaz recirculants. Cette position radiale est proche de celle où la composante axiale du champ de vitesse est nulle ( $r=5,34$  mm). Cette région peut donc être assimilée comme la position moyenne de la rencontre entre l'écoulement ascendant de méthane avec l'écoulement descendant de gaz brûlés dans la zone de recirculation.

Dans cette zone, le développement du jet de méthane est bloqué par la zone de recirculation à contre-courant. Le fort gradient de vitesse entre ces écoulements provoque d'importants effets de cisaillement qui plissent l'écoulement de méthane, comme l'illustre l'image instantanée de particules en Figure 3-61. Ainsi dans cette zone fortement turbulente, les fluctuations de vitesse axiale et radiale sont maximales à  $r=4,00$  mm (Figure 3-60). Cette turbulence se vérifie également par l'écart-type des mesures Raman, où un pic de fluctuations est observable à  $r=4,25$  mm pour la mesure de température et de toutes les fractions molaires (Figure 3-56 et Figure 3-58).

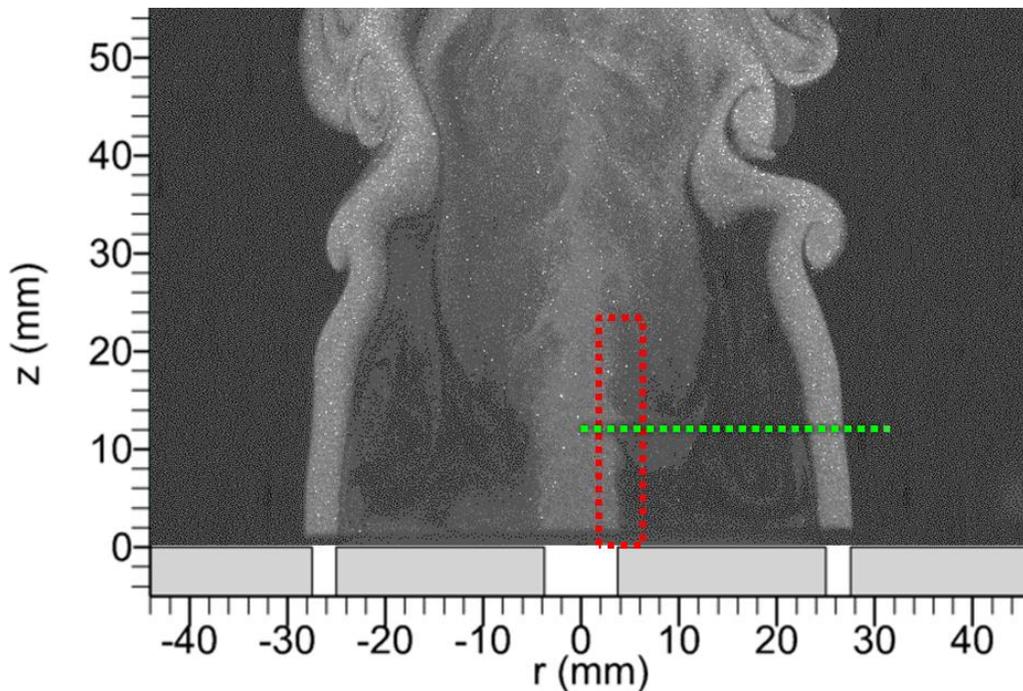


Figure 3-61 – Image instantanée de l'écoulement de particules dans la flamme bluff-body (position du volume de mesure en vert, zone de cisaillement en rouge)

Après cette zone de cisaillement, la fraction molaire de CO dépasse celle de CO<sub>2</sub> jusqu'à stagner autour de 10,5 % entre  $r=7,8$  mm et  $r=11,72$  mm, c'est-à-dire dans la région où l'émission de C<sub>2</sub> est la plus intense. En couplant ces informations avec le profil de vitesse où un maximum de vitesse axiale négative est observable entre 6,7 mm et 11,47 mm, on peut en conclure que l'écoulement moyen descendant est majoritairement composé de gaz brûlés de manière incomplète dont la température moyenne est de 1550 K environ.

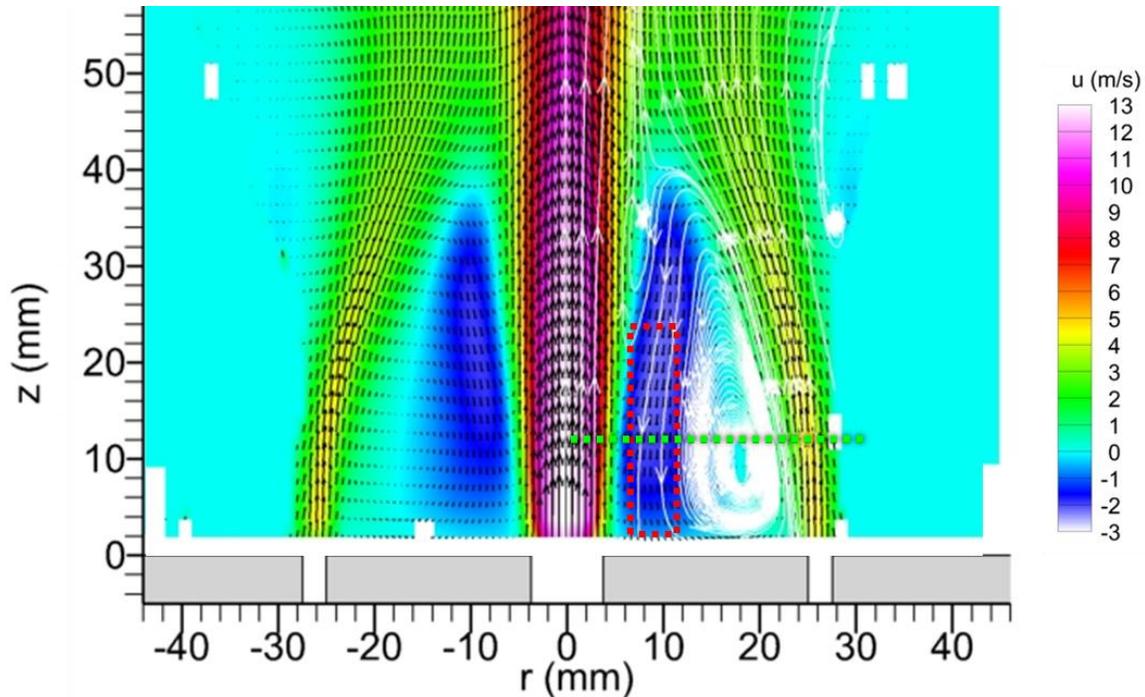


Figure 3-62 – Champ de vitesse axial obtenues par PIV avec ligne de courants (zone de l'écoulement de gaz brûlés de manière incomplète en rouge, positions du volume de mesure en vert)

À  $r=13$  mm, la fraction molaire de CO est égale à celle de CO<sub>2</sub> (environ 9,5 %). Après cette position radiale, la proportion de CO diminue lentement jusqu'à 8 % à  $r=19,85$  mm tandis que celle de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O stagnent à 9,5 % et 15% respectivement. Cette diminution progressive du CO au fur et à mesure que le volume de mesure se rapproche de la position moyenne du tourbillon centripète principal (dont le centre est localisé à  $z=10$  mm et  $r=18$  mm) témoigne qu'une partie du CO est oxydé durant la recirculation des gaz brûlés.

L'origine de cette oxydation du CO est identifiée en analysant les mesures aux positions radiales suivantes. Entre  $r=19,85$  mm et  $r=21,13$  mm, la fraction de molaire de CO diminue de 8,2 % à 4,7 %. Cette diminution de près de 40 % de la proportion de monoxyde de carbone est concomitante à l'apparition des molécules de O<sub>2</sub> dans le mélange (environ 3%), montrant le début du mélange entre

l'écoulement de gaz brûlés et celui d'air comprimé. Pourtant dans cette zone où un écoulement de gaz chauds se mélange avec un écoulement d'air à température ambiante, aucune diminution de la température moyenne n'est observée. Au contraire, la température stagne à environ 1700 K, (c'est-à-dire la température maximale mesurée à  $z=12$  mm). De plus, alors que la fraction molaire du  $\text{CO}_2$  devrait diminuer dans un cas de dilution pur, celle-ci reste égale à 10 % jusqu'à  $r=21,13$  mm. Ces éléments illustrent la présence d'une flamme de diffusion de CO dans cette région de la flamme. Cette réaction exothermique et productrice de  $\text{CO}_2$  explique pourquoi la température et la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  restent constantes malgré la dilution des gaz brûlés dans l'écoulement d'air comprimé. La présence d'une zone de réaction est confirmée par les images d'émissions de flamme (Figure 3-63), où un tore réactif d'un rayon d'environ 2 cm situé à l'intérieur de l'écoulement annulaire d'air comprimé oscille entre  $z=10$  mm à  $z=20$  mm.

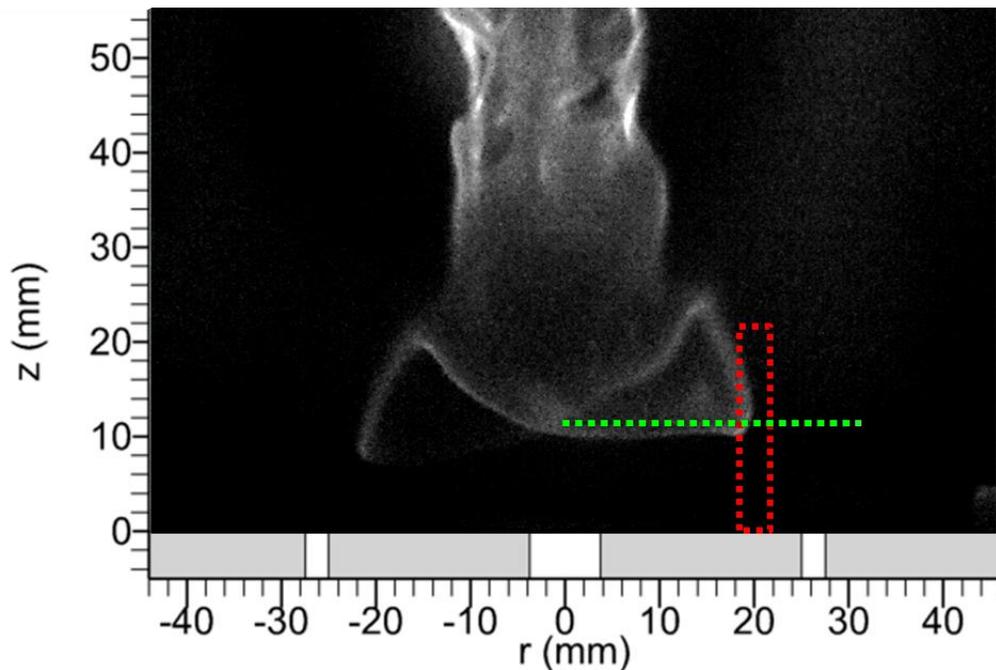


Figure 3-63 – Image instantanée d'émission de flamme (position du volume de mesure en vert, zone de consommation du CO en rouge)

À partir de  $r=21,13$  mm, les effets de dilution des gaz brûlés dominent ceux de la réaction chimique. Ainsi la température diminue rapidement de 1700 K à  $r=21,13$  mm à 300 K à  $r=24,72$  mm, tandis que la fraction molaire de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$  diminuent respectivement de 14,3 % et de 10 % à 0 %, au profit de la fraction molaire de  $\text{O}_2$  qui elle augmente de 3 % à 21 %. La position moyenne de la rencontre entre les deux écoulements co-courants est localisée à  $r=22,78$  mm à partir des fractions molaires de  $\text{N}_2$  et de  $\text{O}_2$  comparées à celles de l'air ambiant. À cette position, la teneur en  $\text{O}_2$  est de 10,5 % (soit 50 % par

rapport à l'air ambiant). Cette zone de mélange est caractérisée par de légères fluctuations des vitesses radiales et axiales, la configuration co-courant des deux écoulements formant une interface beaucoup plus lisse que celle au niveau du jet de méthane (Figure 3-61). Entre  $r = 24,72$  mm et  $r = 28$  mm, l'écoulement est composé d'air sec (79 % de  $N_2$ , 21 % de  $O_2$  à  $T \approx 300$  K et maximum local de vitesse axiale) provenant de la sortie annulaire du brûleur. Enfin, après cette position, le volume de mesure est situé dans l'air ambiant (apparition de  $H_2O$  de l'humidité de l'air sur les spectres Raman).

Ainsi, la comparaison des profils de mesures multi-scalaires Raman avec les résultats obtenus par imagerie de flamme ou par PIV ont permis d'identifier l'ensemble des écoulements dans la zone de recirculation, des plus simples (jet de méthane, écoulement d'air) aux plus complexes (tourbillon de gaz brûlés, flamme de diffusion de CO). Les mesures de température et de concentrations multi-espèces ont été extraites de chaque spectre mono-coup à l'aide d'une unique méthode de post-traitement afin de tenir compte de leur forte variabilité tir-à-tir causée par la turbulence de la flamme. La diversité des spectres collectés dans cette flamme a pu être traitée grâce à l'introduction dans le post-traitement de deux méthodes innovantes fondées sur l'ajustement de spectres. Une thermométrie originale fondée sur l'ajustement du spectre de méthane a été mise en place pour les mesures dans les zones de fortes concentrations en combustible. Ensuite, le calcul et l'ajustement de spectres synthétiques d'émission de  $C_2$  ont permis la soustraction rigoureuse de ce signal qui pouvait fausser les mesures de température et de concentrations dans les zones fuligineuses. Enfin, l'accord entre ces mesures multi-scalaires, obtenues dans des conditions difficiles, avec les résultats d'imagerie permet de valider la pertinence de la chaîne de mesures Raman par ajustement de spectre du CORIA pour l'étude de cas de flammes complexes, représentatives de nombreuses applications industrielles.

Le profil radial à  $z=12$  mm fournit déjà des informations précieuses pour la description de cette flamme bluff-body mais l'exploitation des mesures Raman à des hauteurs supérieures devrait permettre une compréhension encore plus approfondie des mécanismes de combustion. Cette cartographie complète Raman sera réalisée dans le cadre de la thèse de Nelson Valdez-Paulino.

## 3.3 Mesures dans une flamme diphasique

Dans la plupart des applications liées à la propulsion automobile ou aéronautique, le carburant est stocké sous forme liquide pour des questions d'encombrement et de facilité de ravitaillement. Le combustible est alors injecté sous forme de spray dans la chambre de combustion, produisant ainsi une flamme diphasique. Ce type de flamme, bien qu'omniprésente en propulsion, n'est que rarement étudié par diffusion Raman spontanée. Quelques publications des années 1990-2000 rapportent certes des mesures pour l'étude de l'injection automobile mais ces analyses restent souvent qualitatives [11] [13] [121] [122]. En effet, la présence de la phase liquide dans la flamme pose plusieurs difficultés pour extraire des spectres collectés des informations quantitatives. Tout particulièrement, les mesures par thermométrie Rayleigh sont systématiquement biaisées à cause de la diffusion de Mie intense des gouttelettes. Cet inconvénient pousse alors à recourir à d'autres méthodes de thermométrie, comme la somme de l'intensité Raman de toutes les espèces [74] ou le calcul du rapport Stokes/Anti-Stokes de  $N_2$  [13] [30]. Ces thermométries alternatives, en tant que techniques non-absolues, souffrent de sérieux inconvénients pour l'étude des flammes diphasiques où l'intensité du signal Raman collecté dépend de la proportion du liquide/gaz au sein du volume de mesures. L'objectif de cette partie est d'évaluer comment la technique de thermométrie absolue utilisée au CORIA et fondée sur l'ajustement de spectres, est adaptée à l'étude de flammes diphasiques et offre le même niveau de performances que pour les flammes monophasiques.

Le combustible utilisé dans cette expérience est de l'éthanol pur. Cet alcool, en tant que biocombustible constitue un solide candidat dans le cadre du développement des énergies renouvelables, et est déjà utilisé en tant que carburant alternatif pour les moteurs automobiles (E85) en complément des essences d'origine fossile [123].

### 3.3.1 Description du brûleur diphasique

Pour démontrer le potentiel de la chaîne Raman du CORIA pour l'analyse de la combustion diphasique, les mesures sont effectuées dans une flamme laminaire d'éthanol produite par un brûleur Bec Bunsen placé au centre d'un brûleur McKenna modifié dont le principe de fonctionnement est présenté en Figure 3-64.

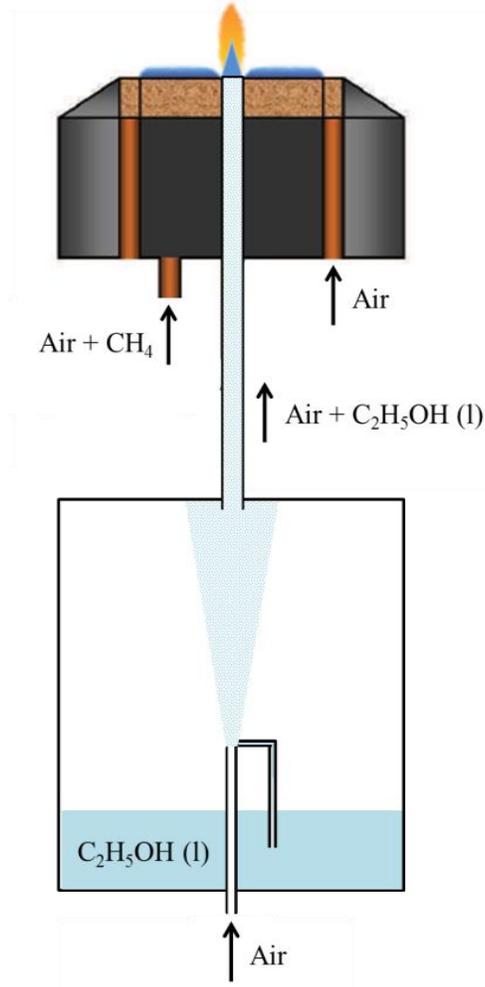


Figure 3-64 – Schéma de fonctionnement du brûleur McKenna diphasique

La flamme diphasique est formée par l'inflammation de gouttelettes d'éthanol transportées par un flux d'air central au sein d'un tube métallique de 4,5mm de diamètre qui traverse le poreux en bronze de 60mm de diamètre où une flamme plate de prémélange stœchiométrique  $\text{CH}_4/\text{air}$  est stabilisée. Cette flamme de garde apporte l'énergie thermique nécessaire pour maintenir la flamme diphasique accrochée aux lèvres du tube. La température du poreux est maintenue constante grâce à un circuit de refroidissement à l'eau. Un écoulement de  $20\text{nL}\cdot\text{min}^{-1}$  d'air sec traverse un second poreux annulaire de 70 mm de diamètre et isole la flamme, la protégeant ainsi des éventuelles perturbations provenant de l'air ambiant.

Un ensemenceur fabriqué au CORIA et habituellement utilisé pour les mesures PIV est utilisé pour générer le nuage de gouttes. Son principe de fonctionnement repose sur l'effet venturi : un écoulement d'air à forte vitesse à proximité de la sortie d'un tube capillaire plongé dans le fond de

l'ensemenceur aspire l'éthanol puis l'atomise. Les plus petites gouttes sont ensuite entraînées par le flux d'air pour rejoindre le tube au centre du brûleur. La distribution de taille de gouttes dans cet écoulement est supposée homogène avec un diamètre moyen de  $5\ \mu\text{m}$  [124]. Toutefois, des gouttes de taille plus importante peuvent également être transportées par le flux d'air, de par l'absence d'impacteur dans l'ensemenceur. En utilisant un débit d'air de  $1,25\text{nL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour la phase porteuse, une flamme conique stable d'environ 1 cm de hauteur est produite à la sortie du tube (photographie en Figure 3-65).



Figure 3-65 – Photographie de la flamme diphasique de gouttelettes d'éthanol avec flamme de garde  $\text{CH}_4/\text{air}$  discoïde

#### 3.3.2 Contraintes expérimentales en milieu diphasique

Par rapport aux flammes monophasiques, la présence de gouttes dans l'écoulement entraîne plusieurs changements majeurs pour la réalisation des mesures Raman.

- **Diffusion de Mie**

La diffusion de Mie est observée au niveau des gouttelettes lorsque le faisceau laser traverse une zone diphasique. Cette diffusion de la lumière, environ 1000 fois plus intense que la diffusion Rayleigh des gaz, constitue un véritable obstacle aux mesures Raman couplées à la thermométrie Rayleigh, puisqu'il est impossible de distinguer ces deux modes de diffusions élastiques de la lumière lors de la collection [74].

La diffusion de Mie permet néanmoins d'identifier les régions de la flamme où les gouttes sont présentes. Sur la photographie en Figure 3-66, le faisceau laser traverse de part en part la flamme diphasique à 3 mm de la sortie du brûleur. Une colonne de gouttelettes d'éthanol illuminées par multidiffusion confirme la présence d'une phase liquide dans les gaz frais de la flamme d'éthanol. Au niveau du point de focalisation, la diffusion de Mie de la phase liquide est d'ailleurs si intense que le capteur de l'appareil photo sature.

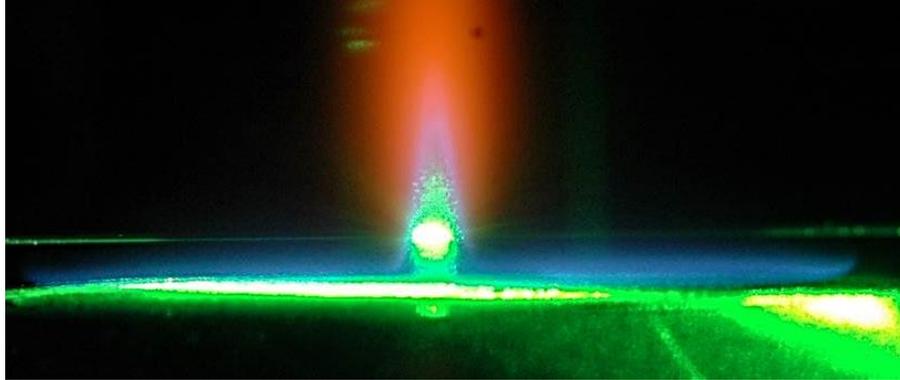


Figure 3-66 – Photographie de la flamme diphasique traversée par le faisceau laser ( $z=3\text{mm}$ )

Pour les mesures Raman par ajustement de spectres, la diffusion de Mie n'est pas gênante en soi à condition que le filtre à 532 nm puisse bloquer toute la lumière provenant des gouttes. Pour l'étude de cette flamme diphasique d'éthanol, le filtre Notch de la chaîne de collection du CORIA est *a priori* suffisamment performant pour qu'aucune contribution de la diffusion de Mie des gouttelettes ne soit relevée sur les spectres collectés.

- **Claquage optique**

Les résolutions spatiales et temporelles élevées de la combustion turbulente imposent des faisceaux focalisés et de forte énergie par impulsion pour les mesures Raman instantanées. Ces exigences pour la réalisation de mesures mono-coups deviennent problématiques pour l'étude de flammes diphasiques, où la présence de gouttes sur le chemin optique du faisceau laser peut créer des claquages optiques [125]. Par exemple, au point de focalisation avec une énergie par impulsion de 1,8 J pour une durée de 1  $\mu\text{s}$ , les gouttes subissent une irradiance de l'ordre de 13  $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cette densité d'énergie plus élevée que le seuil de claquage des gouttes (situé entre 1,9 et 5,2  $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le méthanol [29]) mène à une désintégration systématique des gouttelettes de combustible, formant localement un milieu hors-équilibre. L'apparition de ce phénomène est très pénalisante pour les mesures Raman puisque l'émission lumineuse de ce plasma induit par laser interfère avec les spectres Raman collectés. Ainsi, de fortes

émissions de  $H_\alpha$  [11] et de  $N^+$  [126] sont observées respectivement à 656 nm et à 567,5 nm sur les spectres mono-coups acquis lors d'un claquage optique (Figure 3-67), montrant l'ionisation du mélange éthanol-air.

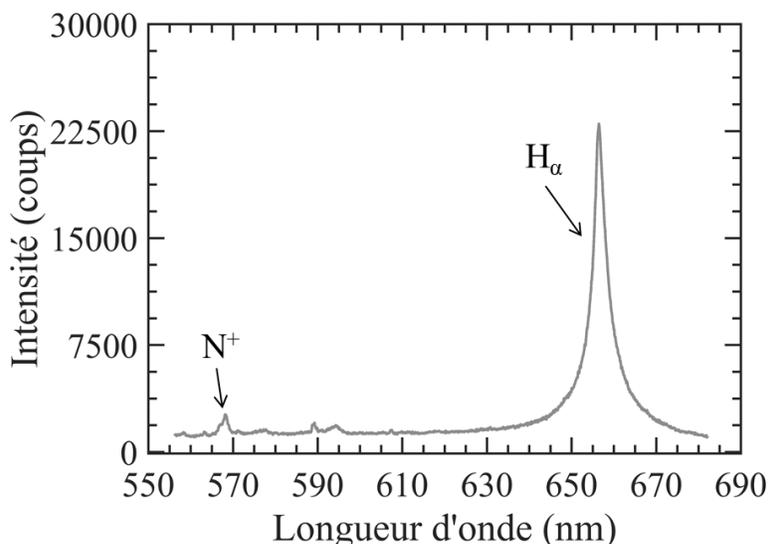


Figure 3-67 – Exemple de spectre mono-coup collecté lors d'un claquage optique

La création du plasma génère également une onde de choc qui perturbe la flamme et fait perdre le caractère non-intrusif de la technique. Afin de prévenir l'apparition de ces claquages optiques durant cette campagne de mesures, l'énergie par impulsion laser est fixée à 1,2 J en déphasant les cristaux doubleurs du laser. Avec cette énergie réduite, la fréquence d'apparition des claquages optiques est fortement diminuée (de 100 % d'occurrence à 1,8 J à moins de 20 % à 1,2 J) et le RSB des spectres mono-coups reste suffisamment convenable pour des mesures instantanées en flamme. Une autre solution pour lutter contre l'apparition de ces plasmas induits par laser aurait été de restreindre la focalisation du faisceau au sein du nuage de gouttes mais cette modification permettant de conserver une énergie par impulsion élevée n'a pas été jugée nécessaire.

- **Pureté du carburant**

Pour réaliser des mesures Raman en milieu diphasique, la pureté du combustible employé est un facteur important. En effet, certains des atomes présents dans la solution combustible, une fois chauffés dans la flamme, donnent lieu à de fortes émissions qui se superposent aux spectres collectés [127]. C'est le cas de l'atome de sodium par exemple, dont le spectre d'émission forme un doublet caractéristique à 589 nm. Durant les premières mesures dans la flamme diphasique où l'éthanol utilisé était de qualité standard, l'intensité de l'émission de  $Na^*$  était si intense que les pixels de la caméra dans cette gamme de

longueur d'onde saturaient. Pour éviter ce désagrément, le combustible a ensuite été remplacé par de l'éthanol AnalR NORMAPUR. L'utilisation de cette solution utilisée habituellement en spectroscopie a permis de diminuer l'intensité d'émission de  $\text{Na}^*$  de plus de 65536 coups à seulement quelques centaines de coups. Cet exemple met en perspective les difficultés susceptibles d'être rencontrées lors des campagnes de mesures en flamme diphasique avec des carburants « réels » dont la concentration en impuretés peut devenir problématique. Particulièrement, la présence de particules solides absorbantes dans les gouttelettes peut mener à une prolifération des claquages optiques, même à faible énergie laser.

### 3.3.3 Spectre Raman de l'éthanol

L'éthanol est la molécule la plus complexe étudiée dans ce manuscrit d'un point de vue spectroscopique, et la seule présente sous deux phases. L'objectif de ce paragraphe est de présenter de manière qualitative le spectre Raman de cet alcool en insistant sur les spécificités apportées par l'aspect diphasique.

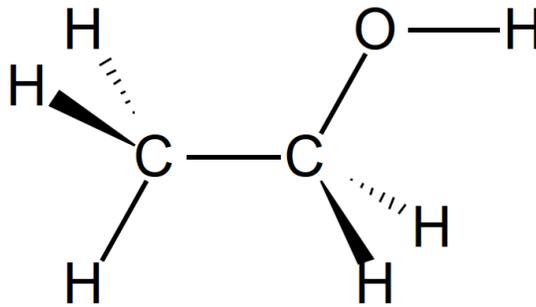


Figure 3-68 – Représentation de la structure moléculaire de l'éthanol

L'éthanol est une molécule composée d'un groupe éthyle auquel est rattaché un groupe hydroxyle. Sa formule chimique s'écrit donc  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  de manière semi-développée. De par sa structure géométrique composée de 9 atomes (Figure 3-68), la molécule est animée par 21 modes de vibrations. Le spectre Raman résultant de ces vibrations moléculaires peut se décomposer en trois parties.

- **Liaisons  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  :  $2800\text{-}3100\text{cm}^{-1}$**

La part la plus intense du spectre de l'éthanol se situe entre  $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  et est composée de trois bandes situées à  $2882\text{ cm}^{-1}$ , à  $2938\text{ cm}^{-1}$  et à  $2983\text{ cm}^{-1}$ . L'origine de ces bandes est d'ordinaire attribuée aux étirements symétriques et antisymétriques de  $-\text{CH}_2$  et de  $-\text{CH}_3$ . Néanmoins, des études spectroscopiques ont montré que ces bandes étaient en fait le fruit de chevauchement entre les modes

fondamentaux d'étirements du groupe éthyle et le premier harmonique des modes de flexion de  $-CH_2$  et de  $-CH_3$ , actifs par résonance de Fermi [128] [129].

Dans cette gamme de nombre d'onde, le spectre Raman de l'éthanol liquide adopte une forme assez proche du spectre l'éthanol gazeux mais avec des bandes plus larges et intenses (Figure 3-69).

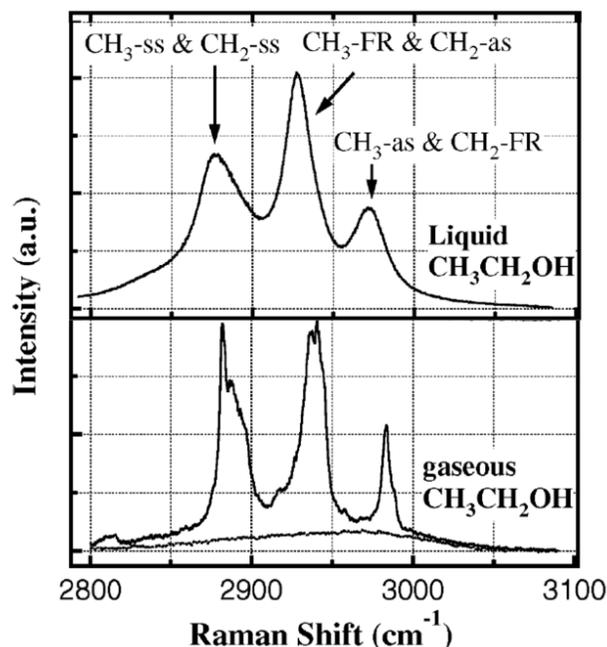


Figure 3-69 – Spectre Raman des bandes CH de l'éthanol en phase liquide et gazeuse [128]

- **Liaison OH : 3100-3800cm<sup>-1</sup>**

La deuxième partie du spectre Raman de l'éthanol correspond au groupe hydroxyle de la molécule. Le spectre Raman de l'étirement de  $-OH$  se situe entre 3100-3800cm<sup>-1</sup> et adopte deux formes (Figure 3-70). Lorsque l'éthanol est en phase gazeuse, un pic Raman est localisé vers 3685cm<sup>-1</sup>. Dans la phase liquide, à cause des forces internucléaires, la liaison  $-OH$  n'est plus aussi bien définie et le spectre s'étale alors de 3100 cm<sup>-1</sup> à 3800 cm<sup>-1</sup>. Ce comportement s'observe aussi bien avec le méthanol [29] qu'avec l'eau [130]. En milieu diphasique, la contribution de la bande  $-OH$  de la phase liquide peut être comparée à celle du pic  $-OH$  de la phase gazeuse afin d'estimer la proportion de liquide et de vapeur au sein du volume de mesures [121] [29].

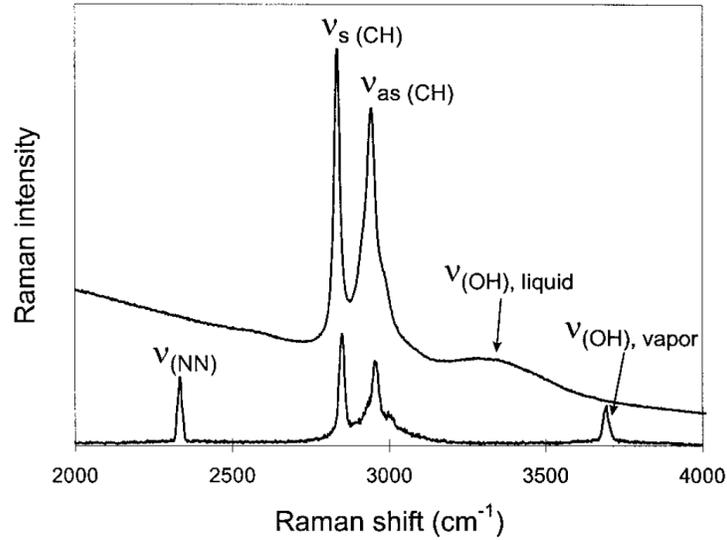


Figure 3-70 – Spectre du méthanol en phase liquide et gazeuse [29]

Il est à noter que la bande -OH en phase liquide possède également une sensibilité à la température (Figure 3-71) pouvant être exploitée afin d’extraire la température des gouttes d’éthanol [131]. Cette thermométrie reste toutefois assez difficile à mettre en œuvre dans les sprays et n’a à notre connaissance jamais été appliquée en combustion diphasique.

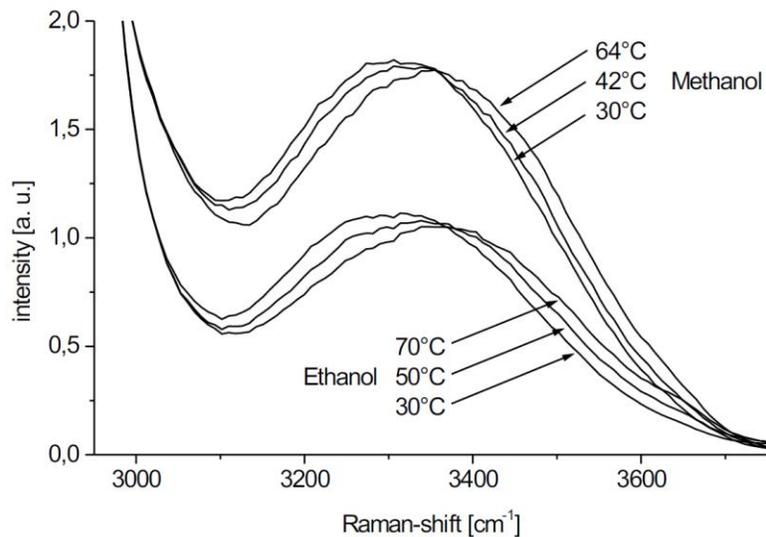


Figure 3-71 – Dépendance à la température du spectre Raman de l’éthanol liquide et du méthanol liquide dans la région OH [131]

- **Autres liaisons : 800-1600  $\text{cm}^{-1}$**

Les autres contributions au spectre Raman de l'éthanol se situent entre 800 et 1600 $\text{cm}^{-1}$ . Les nombreux modes de vibrations actifs dans cette gamme de nombre d'onde donnent lieu à plusieurs chevauchements de transitions Raman qui rendent difficile l'assignement de certaines bandes (Figure 3-72).

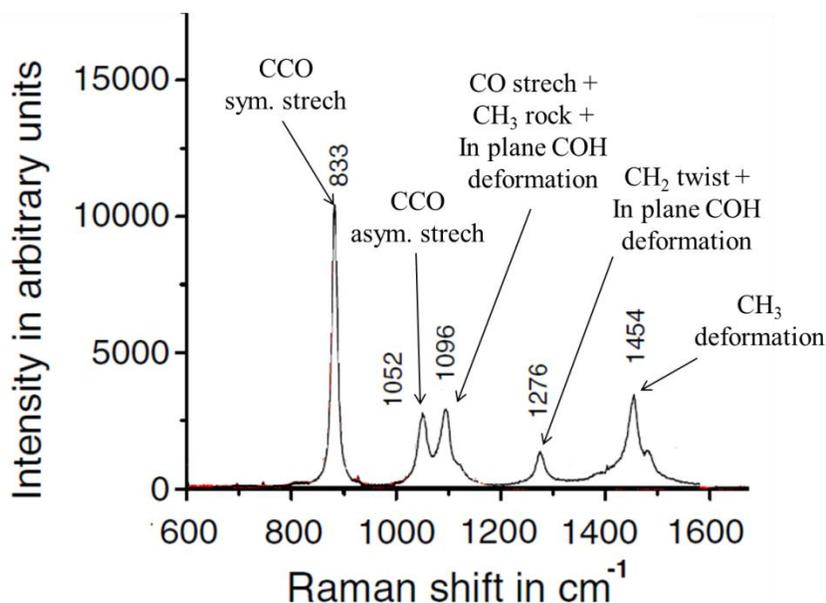


Figure 3-72 – Mode de vibrations visibles sur le spectre de l'éthanol entre 800 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  [132] (avec assignement de [133])

Les transitions à 833 $\text{cm}^{-1}$  et à 1052 $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement à l'étirement symétrique et asymétrique de la liaison C-C-O. Il s'agit de deux modes caractéristiques de l'éthanol qui permettent de le distinguer du méthanol [134]. Les transitions suivantes sont plus ambiguës à définir à cause des nombreux chevauchements entre les transitions. D'après la référence [133], la transition à 1096 $\text{cm}^{-1}$  est le fruit du chevauchement de l'étirement C-O, du roulement -CH<sub>3</sub> ainsi que de la déformation dans le plan de C-O-H, tandis que la bande à 1276 $\text{cm}^{-1}$  correspond à la torsion de -CH<sub>2</sub> et à la déformation dans le plan de C-O-H. Enfin, le mode de vibration à 1454 $\text{cm}^{-1}$  est représentatif de la déformation symétrique de -CH<sub>3</sub>. Il n'y a *a priori* aucune différence particulière entre les spectres de l'éthanol phase gazeuse et en phase liquide pour cette gamme de nombre d'onde.

Ainsi, à cause de sa géométrie complexe et son nombre important de mode de vibrations, le spectre Raman de l'éthanol n'est pas encore complètement établi dans la littérature et l'assignement de certaines bandes reste encore sujet à controverse. En spectroscopie diphasique, cette complexité est

encore accrue puisque certaines parties du spectre Raman de la molécule peuvent varier d'une phase à l'autre. L'activité Raman de la molécule d'éthanol est synthétisée dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 – Récapitulatif de l'activité Raman de la molécule d'éthanol entre 800 et 4000  $\text{cm}^{-1}$

Mode de vibration	Décalage Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Longueur d'onde (nm) ( $\lambda_0=532\text{nm}$ )
Étirement sym. C-C-O	833	556,7
Étirement asym. C-C-O	1052	563,5
Étirement C-O + Roulement - CH <sub>3</sub> + Déformation C-O-H	1096	564,9
Torsion -CH <sub>2</sub> + Déformation C-O-H	1276	570,7
Déformation -CH <sub>3</sub>	1454	576,6
Étirement sym. -CH <sub>3</sub> + Étirement sym. -CH <sub>2</sub>	2882	628,3
Étirement asym. -CH <sub>2</sub> + Flexion -CH <sub>3</sub>	2938	630,6
Étirement asym. -CH <sub>3</sub> + Flexion -CH <sub>2</sub>	2983	632,4
Étirement -OH	3685	661,7

### 3.3.4 Analyse des spectres collectés dans le nuage de gouttes de la flamme diphasique

Le spectre Raman de la molécule d'éthanol ayant été introduit, des exemples de spectres expérimentaux collectés au sein du nuage de gouttes de la flamme diphasique sont maintenant présentés.

- **Spectre d'éthanol en phase gaz et liquide**

Deux exemples de spectres collectés dans le nuage de gouttes sont représentés en Figure 3-73 et en Figure 3-74.

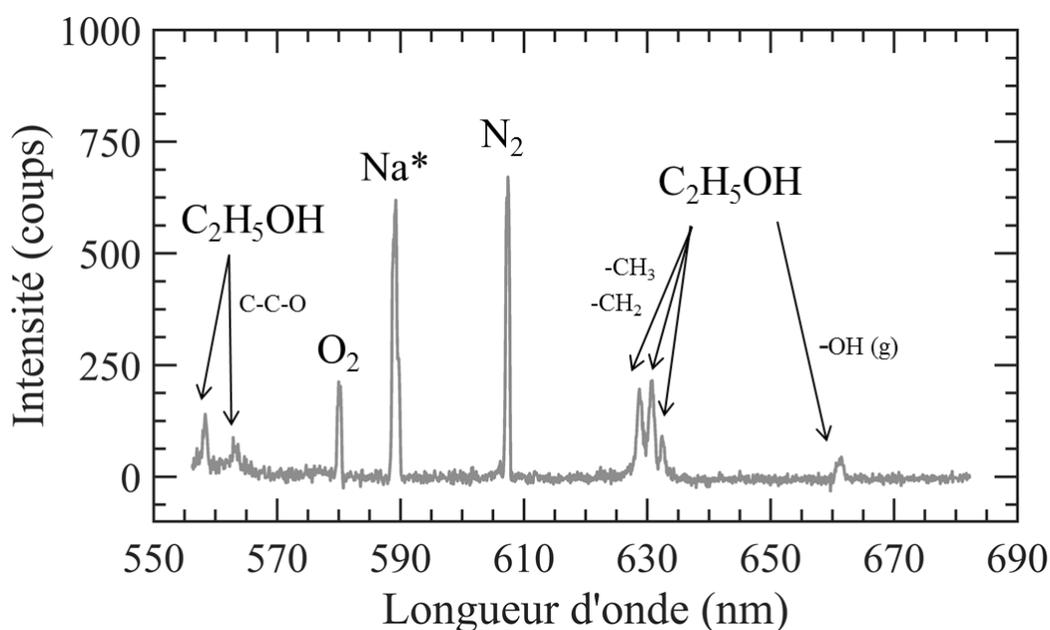


Figure 3-73 – Exemple de spectre mono-coup collecté dans le nuage des gouttes (phase gazeuse)

Sur ce premier spectre, les trois bandes caractéristiques des étirements du groupe éthyle sont identifiables entre 625 et 635 nm. Leur intensité modérée (environ 200 coups) ainsi que la présence de la bande OH visible à 661,8 nm montre que le spectre collecté est représentatif d'un mélange de vapeur d'éthanol et d'air sec. Les étirements symétrique et asymétrique de la liaison C-C-O sont également visibles sur la partie gauche du spectre. Ce type de spectre, où le volume de mesure ne contient que du gaz, est caractérisé par peu de variabilité tir-à-tir du point de vue de l'intensité du spectre de N<sub>2</sub>, de O<sub>2</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, montrant que l'écoulement en sortie du tube central du brûleur McKenna peut être considéré comme parfaitement prémélangé.

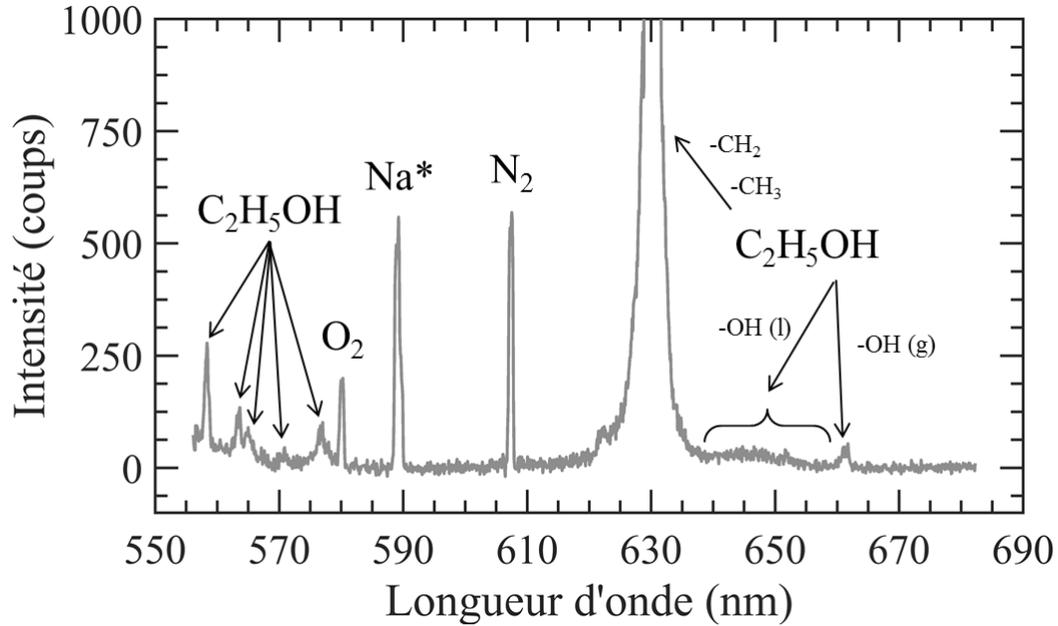


Figure 3-74 – Exemple de spectre mono-coup collecté dans le nuage des gouttes (phase liquide et gazeuse)

Sur ce deuxième spectre mono-coup, les transitions du groupe éthyle de l'éthanol sont beaucoup plus intenses (jusqu'à saturation) et une bande continue de OH est collectée entre 635 et 660 nm. Ces éléments montrent qu'une ou plusieurs gouttes d'éthanol se trouvaient dans le volume de mesures lors de l'acquisition. D'ailleurs, grâce à la densité moléculaire importante de l'éthanol, la totalité des transitions Raman de la molécule entre 550 et 580 nm sont détectables sur ce spectre. Le volume de mesures reste majoritairement composé d'air et de vapeur d'éthanol puisqu'il n'y a pas de variation particulière de l'intensité Raman de  $N_2$  et  $O_2$  et que la transition OH gazeux persiste à  $3685\text{ cm}^{-1}$ . Il est à noter qu'aucune interférence due à la diffusion de Mie des gouttelettes n'est relevée sur ce spectre, prouvant que le filtre Notch supprime correctement la diffusion élastique de la lumière, même en présence de gouttes.

- **Diffusion Raman stimulée des gouttelettes**

Contrairement aux spectres d'éthanol purement gazeux, les spectres collectés en présence de gouttes d'éthanol sont caractérisés par une très forte variabilité tir-à-tir, tant en terme d'intensité que de forme. Plus particulièrement, certaines transitions de l'éthanol, comme les étirements des liaisons  $-CH_3$ ,  $-CH_2$  et  $C-C-O$  peuvent être considérablement amplifiées (de quelques centaines de coups jusqu'à la saturation des capteurs de la caméra). La position et l'intensité de ces signaux amplifiés varient d'un tir laser à l'autre, déformant considérablement le spectre de l'éthanol comme le montrent les quelques exemples de spectres mono-coups réunis sur la Figure 3-75.

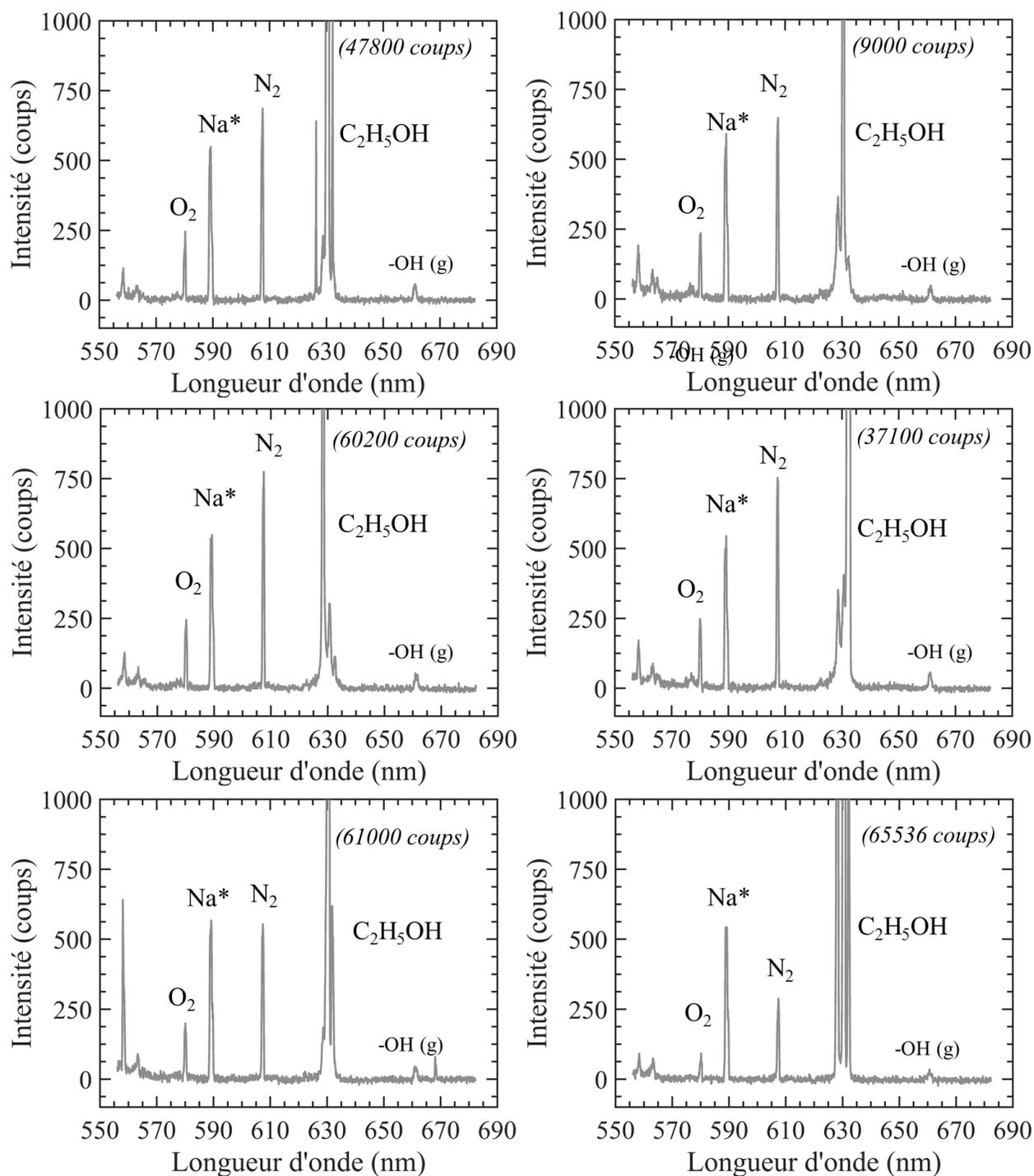


Figure 3-75 – Exemples de spectre mono-coup avec diffusion Raman stimulée de l'éthanol

L'origine de ces amplifications soudaines et localisées s'explique par une interaction entre le laser et les microgouttes d'éthanol. Lorsque la longueur d'onde de la diffusion Raman spontanée correspond à un mode de résonance de la microparticule, cette dernière se comporte comme une cavité optique et stimule la transition Raman impliquée [135]. Ce phénomène a déjà été observé dans des

gouttelettes d'eau mais aussi d'éthanol [136] dont un exemple est visible en Figure 3-76. Cette résonance dépend de la taille des gouttes (on parle alors *morphology depend resonances* ou MDR) et peut être utilisé pour estimer le diamètre des gouttelettes impliquées dans le processus de résonance [137] [138]. Toutefois, la majorité de ces expériences de CEDS (pour *Cavity Enhanced Droplet Spectroscopy*) porte sur l'étude de gouttes individuelles [139], c'est-à-dire dans des conditions expérimentales beaucoup plus simples que l'étude d'un nuage de gouttes de combustible en milieu réactif, le phénomène dépendant de la taille mais aussi de la position de la goutte dans le faisceau laser.

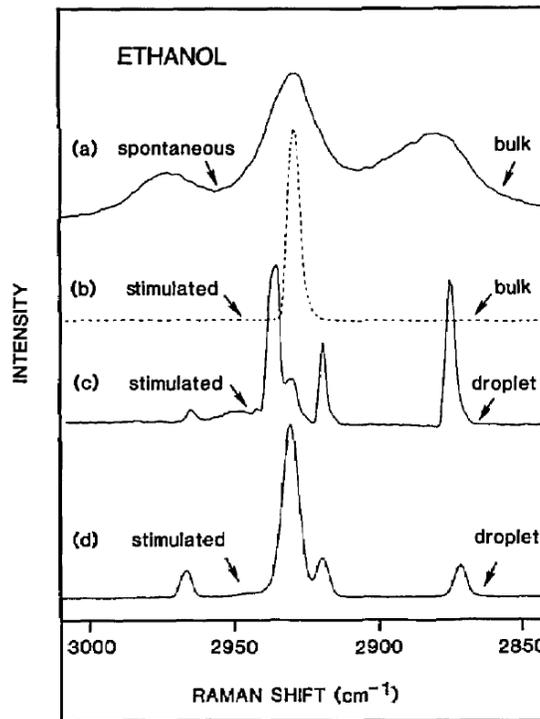


Figure 3-76 – Spectre de diffusion Raman de l'éthanol stimulée par MDR [136]

La complexité du nuage de gouttes de la flamme diphasique ne permet pas encore d'extraire des informations quantitatives à partir des spectres de diffusion Raman de l'éthanol stimulées par MDR. La grande diversité des spectres collectés, témoigne toutefois de la grande sensibilité de la technique qui doit dépendre de plusieurs paramètres du brouillard d'éthanol (densité de gouttelettes, distribution de tailles, position par rapport au faisceau...).

### 3.3.5 Profil de température au sein de la flamme diphasique

La comparaison des images collectées dans le nuage de gaz frais de la flamme diphasique d'éthanol montrent que leur forme très variable en fonction de la densité et de la taille des gouttelettes présentes dans le volume de mesure complexifie l'analyse des spectres. Cependant, aucune interférence particulière provenant de la diffusion de Mie ou de la diffusion Raman stimulée des gouttelettes n'ayant été relevée dans la gamme spectrale de  $N_2$  (entre 600 et 610 nm), les mesures de température par ajustement du spectre Raman de cette molécule peuvent être mises en œuvre.

La procédure de minimisation par ajustement de spectres est appliquée sur un échantillon de 400 spectres 1D mono-coups de  $N_2$  collectée à  $z=3\text{mm}$  de part et d'autre du front de flamme diphasique. Les températures moyennes et les écarts types issues de la minimisation de ces spectres mono-coups sont tracés pour 8 ROI en Figure 3-77.

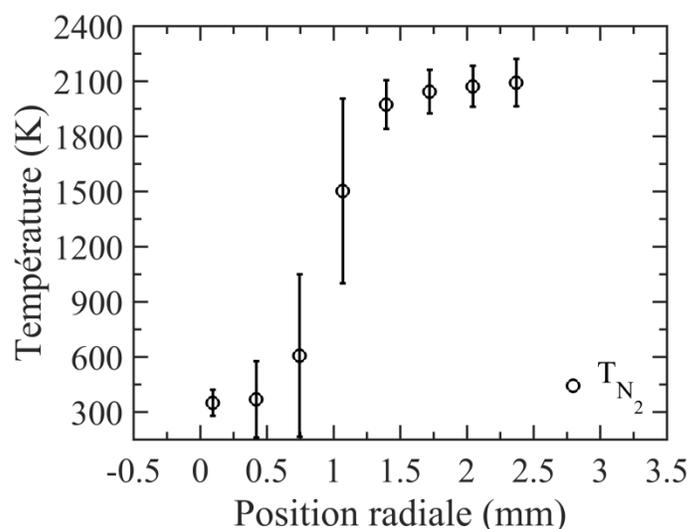


Figure 3-77 – Profil de température moyen et écart-type à travers le front de flamme diphasique ( $z=3\text{mm}$ )

Sur ce profil moyen, les zones correspondant aux gaz frais et aux gaz brûlés sont clairement identifiées et les températures mesurées dans ces zones homogènes sont respectivement de  $333\text{ K} \pm 56\text{ K}$  et de  $2077\text{ K} \pm 111\text{ K}$ . Ces incertitudes de mesures sont plus importantes que celles obtenues dans la flamme monophasique  $CH_4/\text{air}$  où la température des gaz frais était mesurée à  $298\text{ K} \pm 39\text{ K}$  et celle des gaz brûlés à  $2053\text{ K} \pm 67\text{ K}$ . Ceci s'explique par la différence importante du RSB de  $N_2$  entre les deux expériences. Dans le cas diphasique, la diminution de l'énergie laser (de 1,8 J à 1,2 J) et la réduction de l'angle solide de collection à  $z=3\text{mm}$  due à la circonférence du brûleur McKenna mènent à un RSB de  $N_2$

d'environ 150 dans les gaz frais et de 13 dans les gaz brûlés, contre respectivement 325 et 30 dans le cas monophasique.

L'écart-type des mesures moyennes dans la zone de montée en température sont quant à elles plus importantes à cause des légères oscillations du front de flamme par rapport au référentiel de la caméra. Ces fluctuations sont estimées à  $\pm 160 \mu\text{m}$  en ajustant chaque profil instantané de température par une fonction erreur. Le décalage de la position du front de flamme est supprimé en superposant chaque profil mono-coup de température dans le référentiel de la flamme, permettant de former le nuage de points de la Figure 3-78. La continuité du nuage de points montre que le gradient de température au sein du front de flamme est très bien capturé par les profils mono-coups de température et que ces derniers sont adaptés à des mesures instantanées d'épaisseur de flamme (mesurée ici à  $372 \mu\text{m} \pm 89 \mu\text{m}$ ).

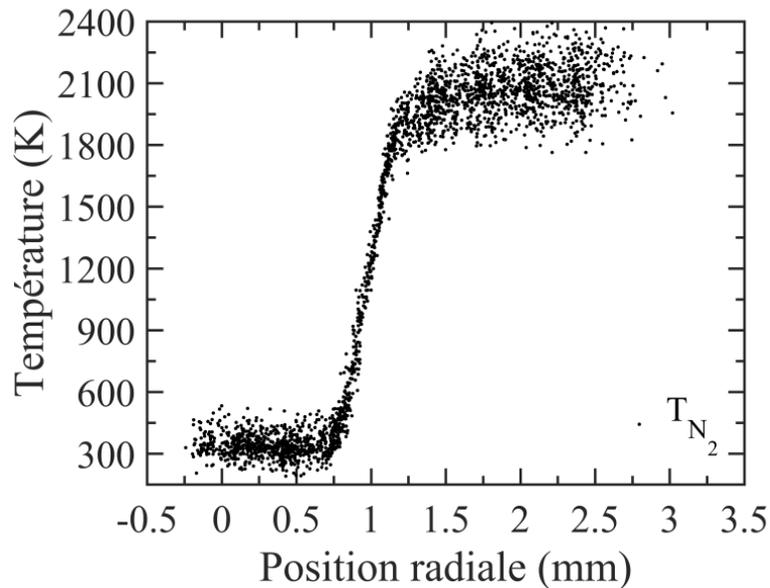


Figure 3-78 – Nuage de températures mono-coups au travers le front de flamme diphasique ( $z=3 \text{ mm}$ )

Ainsi, la mise en œuvre d'une méthode de thermométrie par ajustement de spectre de  $\text{N}_2$  permet de décrire l'intégralité du profil de température au travers un front de flamme diphasique. La qualité du spectre de  $\text{N}_2$  n'étant pas altérée par la diffusion de Mie ou la diffusion Raman stimulée des gouttelettes d'éthanol, des mesures mono-coups de température d'une justesse identique à celles obtenues en flamme monophasique sont obtenues de 300 K à 2100 K. Malgré les conditions défavorables (énergie laser et angle de collection réduits), les incertitudes de mesures dans les gaz brûlés n'excèdent pas les 5 %, c'est-à-dire des incertitudes similaires à celles pouvant être obtenues en monophasique à un RSB équivalent. Ces résultats montrent que la thermométrie par ajustement du spectre de  $\text{N}_2$  est insensible à la présence de

### 3.3 Mesures dans une flamme diphasique

---

gouttes dans le volume de mesures. Cette méthode est donc adaptée à l'analyse de flamme diphasique, c'est-à-dire dans des flammes où les autres techniques de mesures de température utilisées en spectroscopie Raman sont habituellement limitées voire impossibles à mettre en œuvre.

## CHAPITRE 4. MESURES MULTI-SCALAIRES DANS LES OXYFLAMMES

Les processus de combustion présents dans l'industrie sont des sources importantes de gaz à effet de serre qui peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'environnement. Dans l'objectif de réduire l'impact écologique de leurs installations, des nouvelles stratégies de combustion sont explorées [140] [141]. Tout particulièrement, l'intégration de techniques de capture et de séquestration du  $\text{CO}_2$  dans les procédés industriels constitue une solution pertinente pour empêcher le rejet de ce produit de combustion directement dans l'atmosphère [142] [143].

Pour stocker le  $\text{CO}_2$  en combustion aérobie, il est nécessaire d'isoler ce dernier des autres gaz brûlés (principalement l'azote et la vapeur d'eau). Si l'extraction de  $\text{H}_2\text{O}$  par condensation est relativement simple à mettre en œuvre, la séparation des 70 %  $\text{N}_2$  composant le reste de gaz brûlés requiert la mise en place d'une unité de séparation spécialisée. Cette dernière repose principalement sur l'utilisation d'un solvant (monoéthanolamine ou MEA) absorbant le  $\text{CO}_2$  des gaz brûlés. Cette technique de séparation, effectuée en aval de la combustion est avantageuse dans le sens où aucune adaptation de la chambre de combustion n'est nécessaire après l'intégration de l'unité de séparation. Toutefois, cette méthode de séparation reste assez énergivore et donc coûteuse [144] [145].

Une autre solution consiste à recourir à l'oxycombustion [146]. Dans ce type de procédé, l'azote de l'air ambiant est préalablement séparé de l'oxygène. Cette combustion à l'oxygène pur permet d'obtenir en sortie de chambre de combustion des fumées sèches composées à plus de 95 % de  $\text{CO}_2$ . Néanmoins, l'absence d'azote dans l'écoulement des gaz frais n'est pas sans conséquence sur les mécanismes se déroulant dans le foyer de combustion. Tout particulièrement, la température et les transferts thermiques y sont nettement plus importants (température de l'ordre de 3000 K en oxyflamme pur contre environ 2000 K en flamme aérobie) et deviennent ainsi difficilement supportables pour des installations initialement conçues pour la combustion aérobie. Pour retrouver des points de fonctionnement moins extrêmes thermiquement, une partie des gaz brûlés peut être récupérée en aval de la chambre pour diluer les gaz frais en entrée du brûleur. La mise en place de cette boucle de recirculation permet de récupérer une partie de la chaleur des gaz brûlés mais aussi de revenir à des conditions thermiques plus adaptées aux installations aérobies, en compensant la perte volumique du ballast thermique de  $\text{N}_2$  par le  $\text{CO}_2$  des gaz brûlés.

De par les propriétés physico-chimiques différentes de N<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> (masse volumique, émissivité, capacité calorifique, réactivité...), de nombreux paramètres de la combustion aérobie sont modifiés en oxycombustion diluée au CO<sub>2</sub>, comme par exemple la cinétique chimique, les vitesses de flammes ou les transferts thermiques et radiatifs [147] [148] [149] [150]. Les procédés d'oxycombustion demandent alors de meilleures connaissances académiques afin d'adapter au mieux les installations industrielles existantes et améliorer le rendement de cette technologie émergente. Tout particulièrement, le développement de techniques de mesures adaptées à ce cas particulier de la combustion est nécessaire.

La chaîne de mesure par diffusion Raman spontanée développée au CORIA permet de réaliser des mesures multi-scalaires de température et de concentrations pour l'étude de flammes aérobies. Ce chapitre présente une méthode de mesures permettant d'étendre le domaine d'application de la technique à l'étude d'oxyflames. Une thermométrie originale fondée sur la thermométrie Raman du CO<sub>2</sub> est d'abord proposée. Les mesures de température issues de cette nouvelle méthode sont ensuite validées dans le cas d'écoulements simples et d'une oxyflamme laminaire diluée au CO<sub>2</sub>. Enfin, l'adaptabilité de la technique de mesure dans une configuration représentative d'un système industriel est discutée.

### **4.1 Thermométrie à partir du spectre Raman de CO<sub>2</sub>**

La thermométrie Raman par ajustement spectral est une technique de mesures avantageuse puisque la minimisation du spectre d'une seule molécule est suffisante pour extraire la température du milieu sondé. Néanmoins, cet avantage est à double tranchant puisque les mesures ne sont plus possibles dès lors que la molécule thermomètre n'est plus présente dans l'écoulement. Le chapitre précédent illustre le potentiel de la technique avec la minimisation du spectre de N<sub>2</sub> dans différents cas de flammes aérobies. Or dans les flammes d'oxycombustion, la molécule d'azote est tout simplement absente, rendant impossible les mesures de température à partir de cette espèce chimique. Il est alors nécessaire d'effectuer les mesures à partir du spectre Raman d'une autre molécule.

Dans la plupart des procédés d'oxycombustion et notamment dans l'objectif de capture et de séquestration du dioxyde de carbone, l'oxygène est mélangé préalablement avec du CO<sub>2</sub> afin d'abaisser la température adiabatique de flamme. La molécule triatomique possède alors la caractéristique d'être présente à la fois dans les gaz frais et dans les gaz brûlés et en quantité assez importante (plusieurs dizaines de pourcents), reprenant ainsi les avantages de N<sub>2</sub> pour la thermométrie en combustion aérobie. La molécule de CO<sub>2</sub> constitue alors le meilleur candidat parmi les molécules disponibles dans le code de simulation de spectres pour une thermométrie Raman alternative pour l'étude des oxyflames.

Dans la littérature, quelques travaux [78] [50] [43] rapportent des mesures de températures en flammes par ajustement du spectre Raman du  $\text{CO}_2$  mais aucune de ces études plutôt dédiés à la validation de la spectroscopie à haute température ne satisfait les conditions requises pour des mesures multi-scalaires précises pour l'étude de l'oxycombustion turbulente. Tout d'abord, les spectres du  $\text{CO}_2$  minimisés dans ces travaux sont à chaque fois acquis à une forte résolution spectrale, ne permettant pas de collecter les spectres Raman d'autres espèces et empêchant *de facto* des mesures simultanées multi-espèces. De plus, les limites de la modélisation du spectre synthétique utilisée dans ces publications peuvent causer d'importantes erreurs sur les mesures à haute température [43]. Enfin, dans ces études qui ne portent que sur des cas de flammes laminaires, aucune mesure mono-coup n'est reportée : les températures sont systématiquement extraites à partir de spectre moyen obtenu par accumulation d'images.

Dans les prochains paragraphes, la thermométrie Raman du  $\text{CO}_2$  est étudiée pour notre dispositif expérimental conçu pour des mesures multi-scalaires instantanées par simulation de spectres. Tout d'abord, la sensibilité du spectre de  $\text{CO}_2$  à la température est analysée pour la faible résolution spectrale du système de collection. La validité du modèle synthétique du spectre du  $\text{CO}_2$  ainsi que la justesse de la technique sont ensuite estimées à travers l'étude d'écoulements simples. Enfin, des mesures mono-coups sont effectuées afin de vérifier si le protocole expérimental est assez robuste pour extraire des températures instantanées fiables pour le diagnostic de flammes turbulentes.

#### **4.1.1 Sensibilité du spectre**

Une analyse de la sensibilité du spectre de  $\text{CO}_2$  selon deux gammes de température est menée afin de déterminer si le spectre Raman de cette molécule à faible résolution spectrale peut constituer un bon thermomètre. Des spectres synthétiques de diffusion Raman spontanée du  $\text{CO}_2$  sont d'abord construits entre 300 K et 900 K en utilisant le modèle introduit en partie 2.3.2. Les spectres sont normalisés en Figure 4-1 afin de mettre en évidence leur sensibilité.

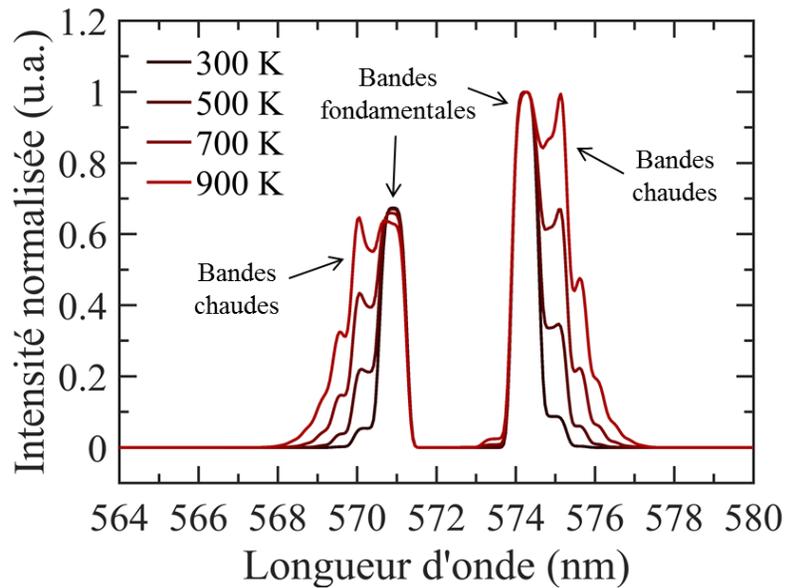


Figure 4-1 – Evolution du spectre synthétique de CO<sub>2</sub> avec la température (de 300K à 900K)

Lorsque la température augmente, les niveaux vibrationnels excités de la molécule se peuplent, donnant naissance à de nouvelles transitions qui modifient la forme des deux parties caractéristiques du spectre Raman du CO<sub>2</sub>. Ainsi de 300 K à 900 K, les deux bandes du CO<sub>2</sub> s'étalent vers l'extérieur du spectre, augmentant les limites du domaine spectral du CO<sub>2</sub> de 570-575 nm à environ 568-577 nm. Alors que le spectre vibrationnel de N<sub>2</sub> ne montre une sensibilité à la température qu'à partir d'environ 700 K avec le peuplement du premier niveau vibrationnel excité (d'énergie égale à 2330 cm<sup>-1</sup>), le spectre du CO<sub>2</sub> montre cette sensibilité dès 300 K grâce à la paire de transitions à 570,3 nm et 574,9 nm du premier niveau vibrationnel excité du CO<sub>2</sub>, particulièrement bas (d'énergie égale à 667 cm<sup>-1</sup>). Pour cette gamme de température, le spectre Raman du CO<sub>2</sub> montre donc une meilleure sensibilité que le spectre de N<sub>2</sub>, avec une déformation du spectre assez spectaculaire dès 300K.

Par ailleurs, malgré la faible résolution spectrale, il est possible de distinguer, sur les deux parties du spectre, des bandes dont les intensités relatives montrent elles aussi une sensibilité à la température. Ces « bandes » sont en fait le fruit du chevauchement de plusieurs transitions vibrationnelles après convolution avec la fonction d'appareil, comme le montre la Figure 4-2, où le spectre Raman synthétique du CO<sub>2</sub> est construit à 900 K, avec et sans convolution.

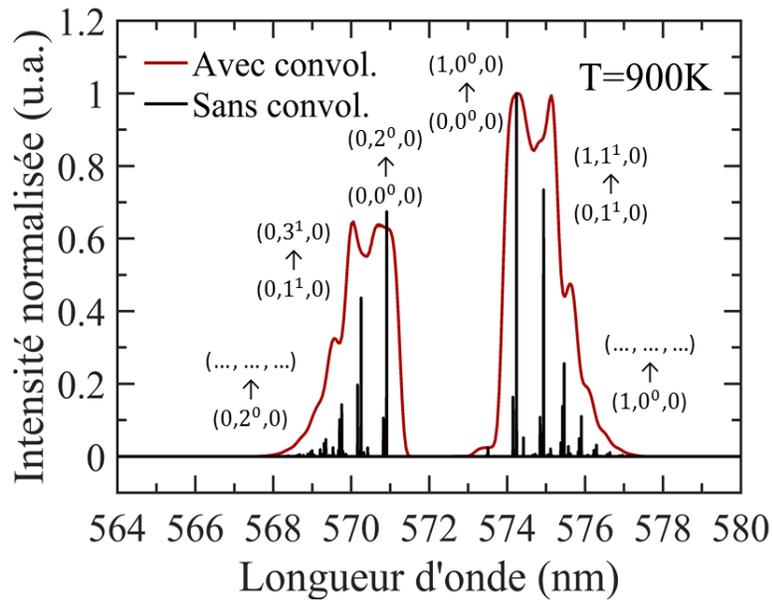


Figure 4-2 – Comparaison de spectre synthétique du  $\text{CO}_2$  à 900K avec et sans convolution avec la fonction d'appareil

Cette comparaison montre que la convolution des transitions vibrationnelles a un effet particulièrement notable sur la forme générale du spectre. Alors qu'avec une fonction d'appareil infiniment fine, ce sont les transitions partant du niveau fondamental (à 570,9 nm et 574,2 nm) qui dominent clairement le spectre, la convolution de plusieurs transitions vibrationnelles rapprochées donne lieu à des chevauchements qui forment finalement des nouveaux maxima à 570 nm et 575,1 nm sur le spectre convolué. Ce changement de forme induit par la convolution montre qu'une technique de thermométrie fondée sur l'intensité relative de plusieurs transitions vibrationnelles n'est pas adaptée pour une molécule comme le  $\text{CO}_2$  et que seule une méthode fondée sur la simulation de spectres est suffisamment robuste pour pouvoir tenir compte de tous ces chevauchements.

Des spectres synthétiques sont construits pour des températures plus élevées en Figure 4-3. Avec la température, les bandes spectrales du  $\text{CO}_2$  continuent de s'étaler vers les bords du spectre jusqu'à atteindre 567-578 nm à 2100 K. Cet élargissement se fait au détriment de l'intensité des transitions du niveau fondamental à 570,9 nm et 574,2 nm, qui à cette résolution spectrale, ne représentent plus le maximum d'intensité du spectre dès 900 K.

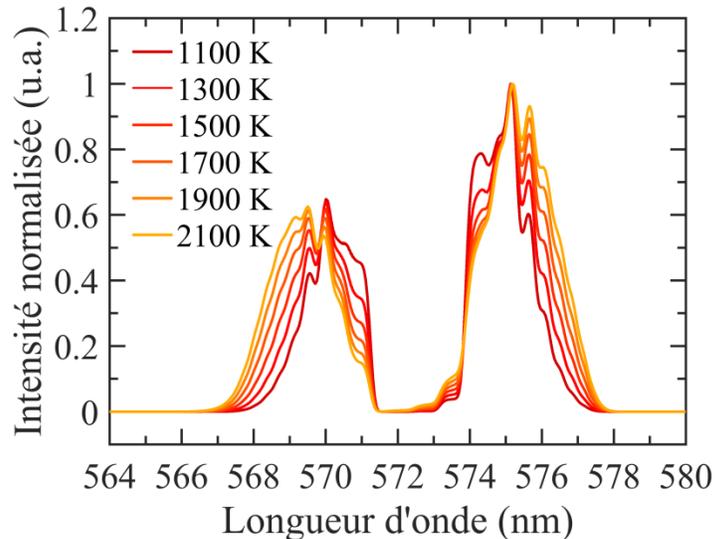


Figure 4-3 – Évolution du spectre synthétique de CO<sub>2</sub> avec la température (de 1100K à 2100K)

La comparaison de ces spectres vibrationnels du CO<sub>2</sub> simulés à plusieurs températures met en évidence que ceux-ci montrent une excellente sensibilité sur une large gamme de température (de 300 K à 2100 K), malgré la faible résolution spectrale. Cette analyse n'ayant été menée qu'à partir de spectres synthétiques, il faut maintenant confronter le modèle théorique aux spectres expérimentaux, notamment pour vérifier si une description purement vibrationnelle du spectre du CO<sub>2</sub> est adaptée à la mesure de température en flamme.

#### 4.1.2 Analyse de la qualité de la modélisation et justesse de mesure

Pour comparer les spectres expérimentaux aux spectres synthétiques, des spectres moyens de CO<sub>2</sub> sont collectés dans des écoulements simples. Pour les températures entre 300 K et 1000 K, les mesures sont effectuées dans un mélange 25 % CO<sub>2</sub> / 75 % air en sortie d'un réchauffeur Sureheat JET (OSRAM Sylvania) placé à la verticale. Les mesures sont effectuées au ras de la sortie du réchauffeur afin d'éviter toute dilution avec l'air ambiant. Le débit du mélange de gaz est maintenu au-dessus des 60 litres standard par minute (slpm) afin d'éviter la surchauffe de l'équipement. La température de sortie définit le point de fonctionnement du réchauffeur et est contrôlée par une boucle de régulation en utilisant la mesure d'un thermocouple de type K placé en sortie du réchauffeur. Pour les températures de l'ordre de 2000 K, les mesures sont effectuées dans les gaz brûlés de la flamme stœchiométrique de bec Bunsen étudiée en partie 3.1. Afin que les spectres moyens ne soient pas biaisés par d'éventuels déplacements du front de flamme, les spectres sont collectés dans les gaz brûlés homogènes, 24 mm au-dessus des lèvres du

brûleur, c'est-à-dire au-dessus de la flamme bec Bunsen. Cette zone avait été identifiée comme homogène en température et en composition dans de précédents travaux [25].

Des spectres expérimentaux moyens de  $\text{CO}_2$  dans les gaz chauds et dans les gaz brûlés sont comparés en Figure 4-4 à des spectres synthétiques calculés à une température de référence (respectivement la température du thermocouple et la température issue de la minimisation du spectre de  $\text{N}_2$ ).

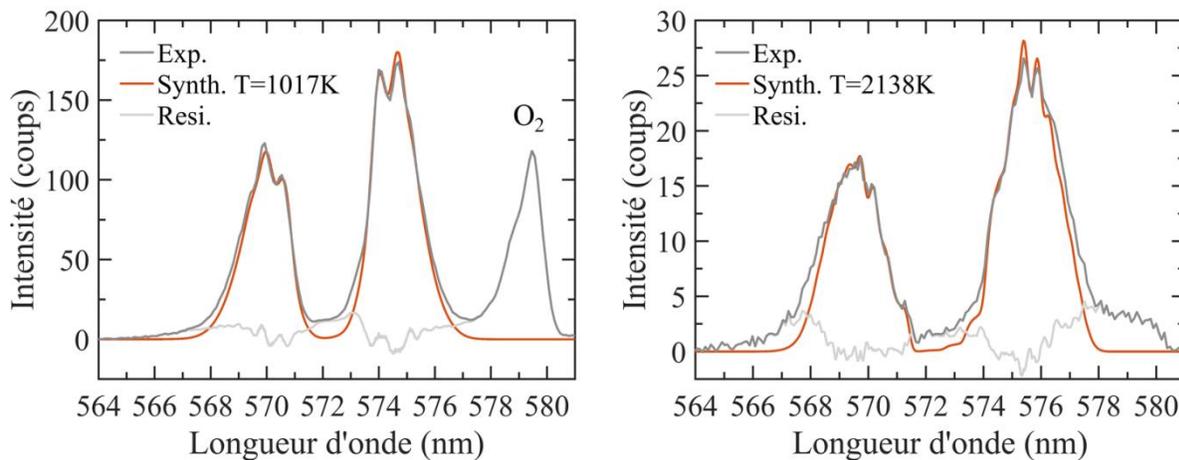


Figure 4-4 – Comparaison des spectres expérimentaux moyens de  $\text{CO}_2$  avec les spectres synthétiques calculés à une température de référence (à gauche en sortie de réchauffeur ; à droite dans les gaz brûlés)

Ces spectres montrent que pour les deux températures, les deux parties du spectre Raman du  $\text{CO}_2$  sont bien reproduites par la modélisation tant en terme de position que d'intensité, ce qui constitue un point positif par rapport à la modélisation de Geyer où l'intensité relative des deux bandes principales du  $\text{CO}_2$  ne sont pas bien reproduites à haute température (Figure 2-22 – Spectre expérimental de  $\text{CO}_2$  à 300 K et à 2200 K (noir) et spectre synthétique et ajusté avec RAMSES (polarisation parallèle en rouge ; polarisation perpendiculaire en bleu) Figure 2-22). En revanche, il existe un plus grand désaccord dans la région centrale et sur les bords extérieurs du spectre expérimental. Ce signal manquant est représentatif de la partie rotationnelle du spectre Raman de  $\text{CO}_2$ , composée des branches O, S, P et R [94] [27]. Alors que ces transitions rovibrationnelles sont légèrement surestimées dans la simulation RAMSES, ici elles ne sont tout simplement pas prises en compte par le modèle de spectre Raman de  $\text{CO}_2$  du fait de la description purement vibrationnelle utilisée [76].

Bien que le spectre soit majoritairement dominé par les transitions purement vibrationnelles, il est nécessaire de vérifier si la non-modélisation de la partie rotationnelle du spectre a un impact sur la

justesse des mesures par ajustement. La température des spectres moyens dans les gaz chauds et dans les gaz brûlés est extraite en minimisant le spectre synthétique avec le spectre expérimental moyen du CO<sub>2</sub>. Les températures issues de ces minimisations sont compilées en Figure 4-5 et comparées avec les températures de référence (température thermocouple entre 300 K et 1000 K et thermométrie Raman N<sub>2</sub> pour T>1500 K).

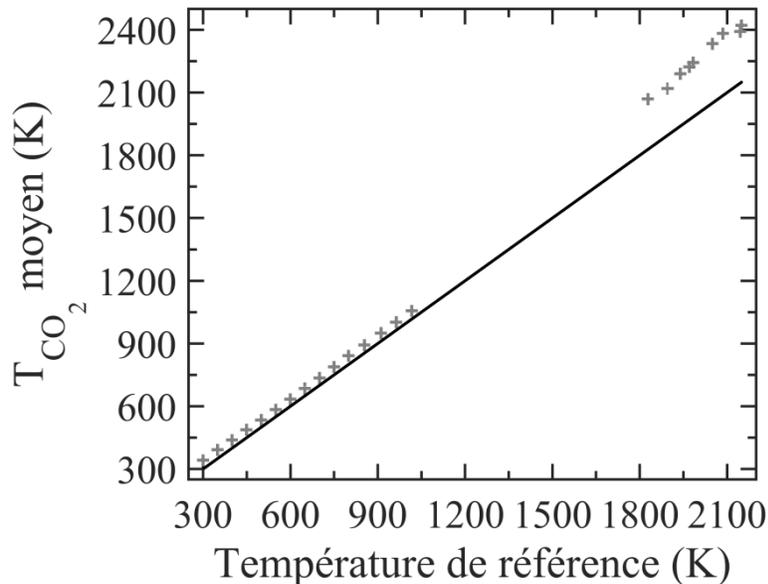


Figure 4-5 – Températures extraites de la minimisation du spectre moyen du CO<sub>2</sub> en fonction de la température de référence

Entre 300 K et 1000 K, la montée en température est très bien capturée par la minimisation, adoptant le comportement linéaire de la droite  $T_{CO_2} = T_{ref}$ . Toutefois, la température mesurée pour chaque point de fonctionnement du réchauffeur est surestimée de 40 K en moyenne. Cette erreur systématique, relativement acceptable à 1000 K (justesse supérieure à 95%), augmente de manière importante dans les gaz brûlés. La justesse y est seulement de 85%, avec une température mesurée pour CO<sub>2</sub> de 2441 K contre une température de référence T<sub>N<sub>2</sub></sub> de 2138 K. L'origine de cette surestimation importante de plus de 300K peut être identifiée en comparant les spectres minimisés à T<sub>N<sub>2</sub></sub> et à T<sub>CO<sub>2</sub></sub> en Figure 4-6.

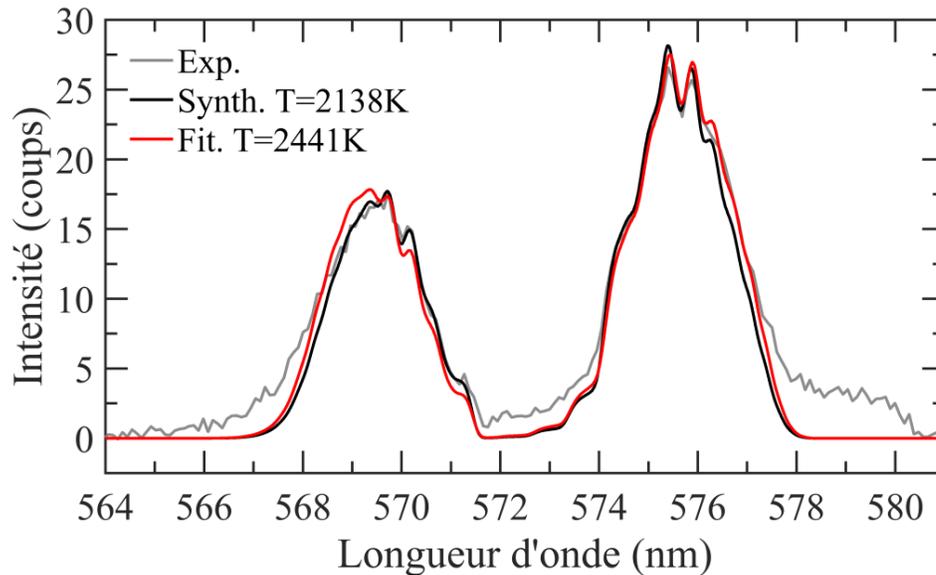


Figure 4-6 – Comparaison entre le spectre minimisé à température fixée obtenue par thermométrie  $N_2$  (noir) et à température variable (rouge)

La procédure de minimisation consiste à réduire l'écart entre le spectre expérimental et un spectre modélisé en faisant varier la forme de ce dernier. Lorsque la température est fixée, seule l'intensité du spectre synthétique peut être ajustée, ce qui permet de mettre en évidence les écarts entre la modélisation et l'expérience comme il a été vu sur les spectres de la Figure 4-4. Lorsque la température devient une variable, le calcul de minimisation dispose d'un degré de liberté supplémentaire pour combler l'écart entre le spectre synthétique et le spectre réel expérimental. Or comme les bandes vibrationnelles chaudes du  $CO_2$  se situent majoritairement sur les ailes extérieures du spectre, c'est-à-dire là où la différence entre le modèle purement vibrationnel et le spectre expérimental rovibrationnel est la plus importante, la température est artificiellement surestimée durant la minimisation afin d'étendre le spectre pour réduire le résiduel moyen sur la fenêtre spectrale. On peut ainsi voir sur la Figure 4-6 que l'écart avec le spectre expérimental entre 576 nm et 578 nm est moindre pour le spectre minimisé à 2441 K que pour celui à 2138 K. Cette réduction de l'écart dans cette zone s'accompagne toutefois d'incohérences sur la modélisation des autres parties du spectre. Par exemple à 569 nm, la forme du spectre est finalement moins bien restituée à 2441 K qu'à 2138 K.

Ainsi, l'absence de la partie rotationnelle du spectre dans la modélisation du  $CO_2$  biaise la procédure de minimisation, ne permettant pas de restituer correctement la forme du spectre et causant d'importantes erreurs de mesures à haute température. Néanmoins, ce biais peut être contourné en changeant la stratégie de minimisation. Jusqu'à présent, les spectres étaient arbitrairement minimisés sur toute leur gamme spectrale, c'est-à-dire de 565 nm à 578 nm. Or, en définissant des bornes plus

restreintes, il est possible de minimiser uniquement certaines parties du spectre Raman du CO<sub>2</sub> et ainsi réduire l'impact de la contribution rotationnelle sur l'erreur de mesure. De nouvelles bornes pour la minimisation sont donc définies à partir d'un compromis entre plusieurs critères : offrir une bonne sensibilité sur toute la gamme de température, limiter l'influence des ailes rotationnelles sur la justesse et définir sur une gamme spectrale suffisamment étendue pour disposer d'assez de points expérimentaux pour la minimisation de spectres bruités pour les mesures mono-coups. La position des nouvelles bornes pour la minimisation du spectre de CO<sub>2</sub> (entre 568,75 nm - 572,0 nm et entre 574 nm - 575,5 nm) est finalement obtenue de manière empirique par ajustement itératif de la fenêtre spectrale pour optimiser la justesse de la mesure de 300 K à 2200 K. Les températures issues de la minimisation de spectres moyens « réduits » du CO<sub>2</sub> sont comparées aux températures de référence en Figure 4-7.

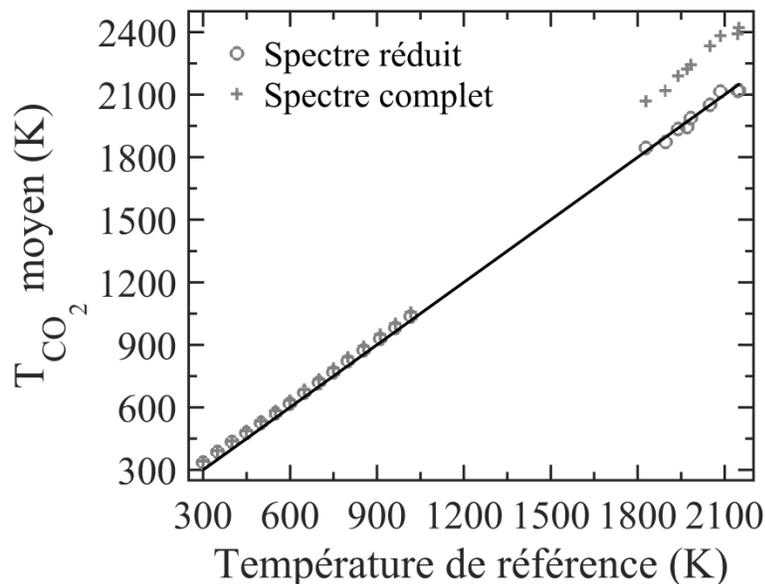


Figure 4-7 – Températures extraites de la minimisation du spectre moyen du CO<sub>2</sub> avec les nouvelles bornes de minimisations

La minimisation de ces spectres réduits a un impact très positif sur la justesse de la mesure de température. À haute température notamment, la justesse de la mesure de température augmente de 85% à plus de 98% en moyenne entre 1800 K et 2100 K. Pour les basses températures, l'écart systématique observé précédemment est divisé par deux, passant de 40 K à 20 K entre 500 K et 1000 K. Toutefois, une surestimation un peu plus importante de la température continue d'être observée entre 300 K et 500 K, quelles que soient les bornes d'intégration choisies pour la minimisation. Une des hypothèses permettant d'expliquer cette erreur résiduelle est que la population du premier niveau excité vibrationnel est surestimée pour les températures basses à cause du signal de fond rotationnel du CO<sub>2</sub>, comme illustré en

Figure 4-8. Cette potentielle surestimation du premier niveau excité s'associe néanmoins d'une erreur de mesure relativement modérée qui diminue rapidement avec le peuplement de nouveaux niveaux excités (de 36K d'erreur à 300K à moins de 20K à partir de 500K). Par ailleurs, cette erreur étant systématique, elle pourrait aussi être corrigée *a posteriori* à partir d'une valeur étalon.

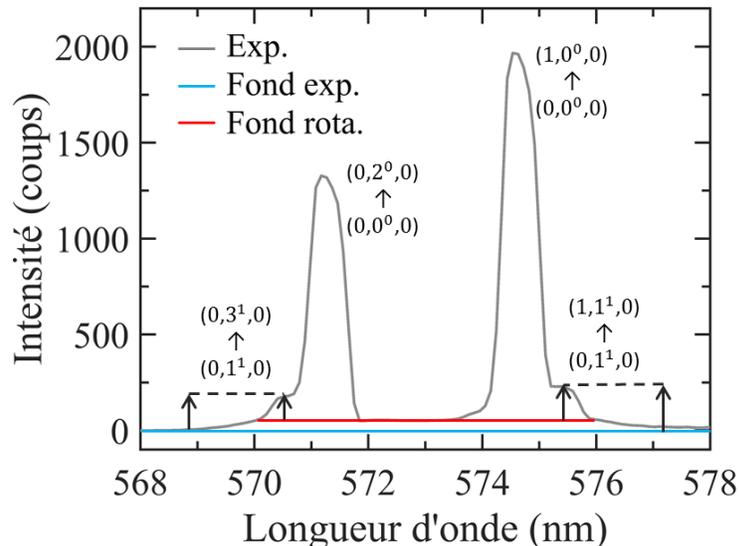


Figure 4-8 – Mise en évidence d'une potentielle surestimation des premiers niveaux excités du CO<sub>2</sub> lors de la minimisation

Ainsi, la définition de nouvelles bornes pour la minimisation permet d'améliorer de manière très satisfaisante la justesse de la technique de mesure par ajustement du spectre vibrationnel du CO<sub>2</sub>. Cette bonne justesse est valide pour une gamme étendue de température, rendant la méthode de thermométrie opérationnelle pour des mesures en oxyflamme, depuis les gaz frais jusqu'aux gaz brûlés.

### 4.1.3 Températures mono-coups dans les gaz chauds et dans la flamme CH<sub>4</sub>/air

Après avoir défini une procédure de post-traitement appropriée à partir de l'analyse de spectres expérimentaux moyens, la justesse et les incertitudes des mesures mono-coups sont caractérisées dans la perspective de mesures en oxyflamme turbulente.

Quatre cents spectres mono-coups collectés dans l'écoulement de gaz chaud pour plusieurs points de fonctionnement du réchauffeur sont minimisés en utilisant les nouvelles bornes déterminées précédemment. Les données statistiques (moyenne et écart-type) des températures issues de ces minimisations sont comparées à la température de référence par thermocouple en sortie de réchauffeur et à T<sub>N2</sub> en Figure 4-9.

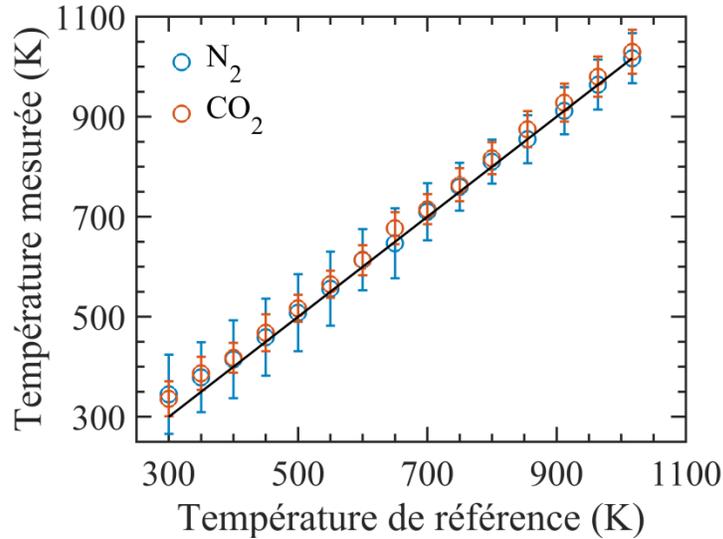


Figure 4-9 – Comparaison entre valeurs moyennes et écarts-type de  $T_{N_2}$  et  $T_{CO_2}$  entre 300 K et 1000 K en fonction de la température du thermocouple du réchauffeur

Les températures moyennes issues des spectres mono-coups de la diffusion Raman du CO<sub>2</sub> reproduisent bien la montée en température pour les différents points de fonctionnement du réchauffeur. Les mesures sont encore affectées par une surestimation qui décroît avec la température (de 35 K à 300 K à moins de 20 K à partir de 550 K). L'écart-type des mesures est de l'ordre de  $\pm 30$  K de 300 K à 850 K. Cette incertitude modérée, deux fois moins importantes que celle de N<sub>2</sub> alors que celui-ci est la molécule majoritaire de l'écoulement, témoigne de la meilleure sensibilité du spectre de CO<sub>2</sub> dans cette gamme de température. À partir de 850 K, les incertitudes absolues de  $T_{CO_2}$  augmentent pour atteindre  $\pm 45$  K à 1000 K. Cette légère augmentation des incertitudes est associée au déclin progressif du RSB des spectres mono-coups avec la température, dont un exemple à 1023 K est visible en Figure 4-10.

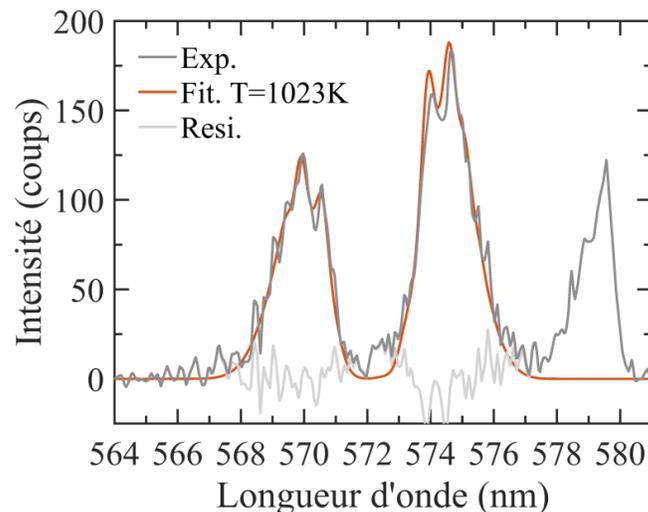


Figure 4-10 – Minimisation d'un spectre CO<sub>2</sub> mono-coup dans les gaz chauds

Dans cette gamme de température, les incertitudes de mesures sur  $T_{CO_2}$  sont modérées mais peuvent être encore réduites si on améliore la finesse des spectres. En effet, il est important de rappeler que ces mesures dans les gaz chauds ont été effectuées avec le spectrographe Spectrapro 300i. La fonction d'appareil plus large et asymétrique de ce dernier, lisse les déformations du spectre de  $CO_2$  avec la température (Figure 4-11) par rapport à ceux collectés avec le spectrographe Isoplan 320i (Figure 4-1), ce qui peut mener à une plus grande dispersion des mesures lors de la minimisation.

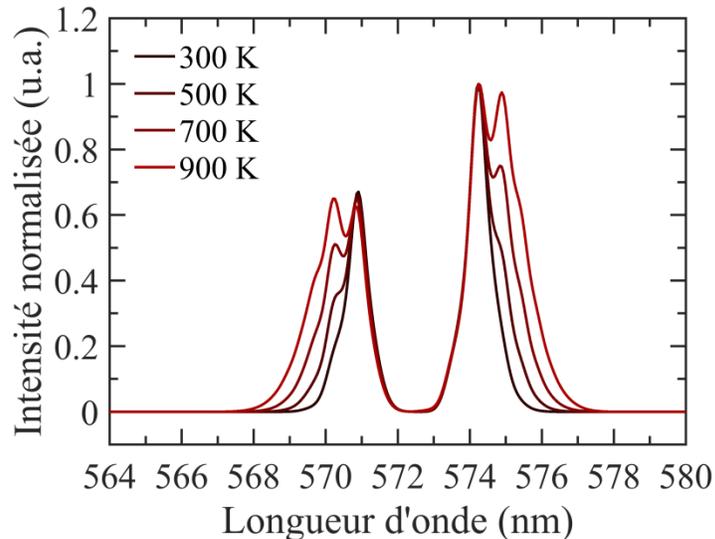


Figure 4-11 – Sensibilité du spectre synthétique de  $CO_2$  avec l'ancien dispositif

Si dans le cadre de cette thèse, des mesures supplémentaires en sortie de réchauffeur n'ont pu être réalisées, des mesures effectuées avec le nouveau dispositif dans un mélange  $CH_4/O_2/CO_2$  montrent que les incertitudes de  $T_{CO_2}$  sont actuellement de l'ordre de  $\pm 10$  K entre 300 K et 400 K. Ainsi, tout comme pour  $T_{N_2}$ , les incertitudes sur  $T_{CO_2}$  dans cette gamme de température sont réduites grâce à la meilleure sensibilité du spectre Raman apportée par le nouveau spectromètre.

La justesse et les incertitudes des mesures mono-coups sur  $T_{CO_2}$  ayant été discutées pour des températures allant jusqu'à 1000 K, cette discussion est menée pour des températures plus élevées. Les températures extraites de spectres mono-coups de  $CO_2$  le long d'un profil radial au-dessus des gaz brûlés sont maintenant comparées avec les températures extraites du spectre de  $N_2$  en Figure 4-12.

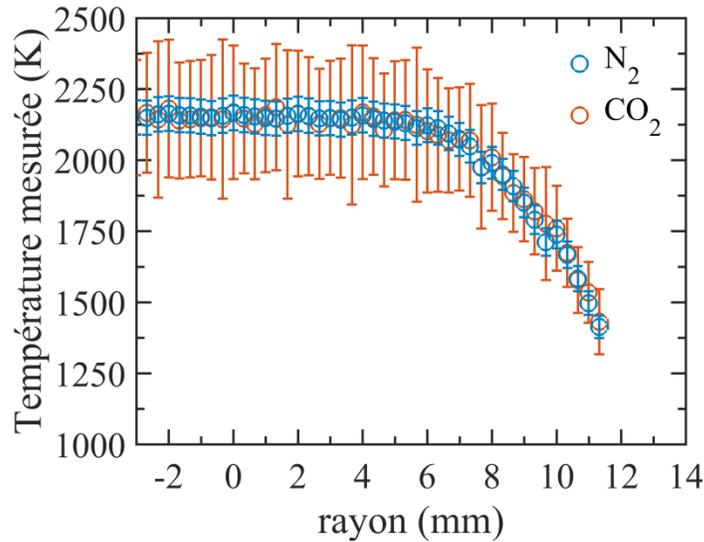


Figure 4-12 – Comparaison entre valeurs moyennes et écarts-type de  $T_{N_2}$  et  $T_{CO_2}$  dans les gaz brûlés

L'accord entre la mesure moyenne de  $T_{N_2}$  et de  $T_{CO_2}$  est excellent sur toute la gamme de température sondée (de 1300 K à 2150 K). Dans la zone la plus chaude où la température avoisine les 2130 K, l'écart entre les deux températures mesurées n'excède pas les 40 K, aboutissant ainsi à une justesse de mesures supérieure à 98 % pour  $T_{CO_2}$ .

Dans ces gaz brûlés composés à 70% de  $N_2$ , la proportion de  $CO_2$  n'excède pas les 9%. Pour cette raison, les spectres mono-coups de la molécule polyatomique (Figure 4-13) sont caractérisés par un rapport signal sur bruit assez faible (environ 7), ce qui mène à une dispersion importante de mesures de températures effectuées par minimisation ( $2133 \text{ K} \pm 240 \text{ K}$ ). L'azote, avec son RSB d'environ 34, constitue une molécule thermomètre beaucoup plus adaptée pour des mesures mono-coups dans les gaz brûlés de cette flamme aérobie ( $2147 \text{ K} \pm 55 \text{ K}$ ).

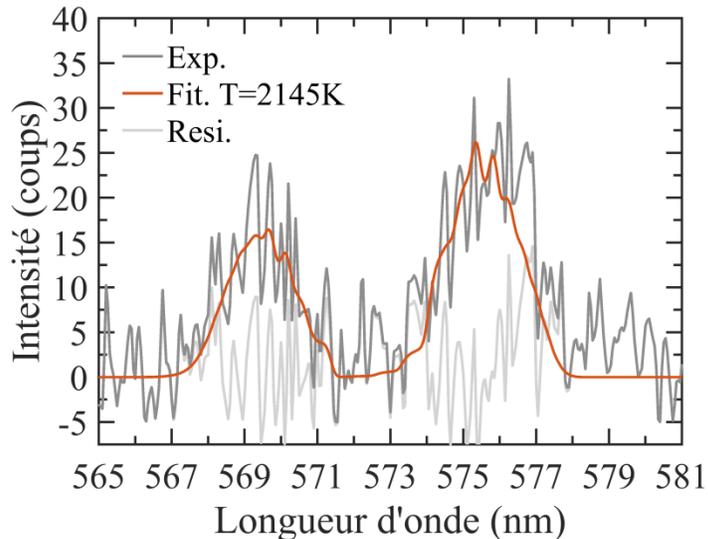


Figure 4-13 – Minimisation d'un spectre  $\text{CO}_2$  mono-coup dans les gaz brûlés d'une flamme méthane-air à la stœchiométrie

Ainsi, les mesures mono-coups de  $T_{\text{CO}_2}$  sont justes sur une grande gamme de température (de 300 K à 2150 K), mais la faible concentration de  $\text{CO}_2$  dans les gaz brûlés de la flamme méthane/air stœchiométrique pénalise la thermométrie par ajustement de spectres mono-coups. Les mesures de température extraites du spectre de  $\text{N}_2$  doivent donc être priorisées dans le cas des flammes aérobies, où le RSB de  $\text{N}_2$  est bien plus important que celui de  $\text{CO}_2$ . Toutefois, l'absence de  $\text{N}_2$  dans les applications d'oxycombustion et les plus fortes concentrations en  $\text{CO}_2$  justifient l'utilisation de la thermométrie Raman de la molécule polyatomique.

## 4.2 Mesures multi-scalaires dans une oxyflamme laminaire

Dans cette partie, des mesures effectuées dans une oxyflamme  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$  de type bec Bunsen sont analysées et comparées avec les résultats fournis par la simulation numérique.

### 4.2.1 Description de l'oxyflamme

Une oxyflamme laminaire de méthane est stabilisée sur les lèvres du brûleur bec Bunsen décrit précédemment dans la partie 3.1.1 de ce manuscrit. Les gaz frais consistent en un prémélange de 16,2 % de  $\text{CH}_4$ , de 27,5 % d' $\text{O}_2$  et de 56,3 % de  $\text{CO}_2$ , soit une richesse égale à 1,18. Le débit de chaque écoulement de gaz est contrôlé par des débitmètres Bronkhorst de capacité modérée ( $0\text{-}10 \text{ nL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Le nombre de Reynolds en sortie du brûleur est de l'ordre de 1500 et les variations du front de flamme autour de sa position moyenne sont estimées à environ  $\pm 140 \mu\text{m}$ .

Une photographie de l'oxyflamme traversée par le faisceau laser est présentée en Figure 4-14. Sur cette image, les zones de hautes températures sont facilement identifiables grâce la diminution de l'intensité de la diffusion Rayleigh du laser. Les mesures sont effectuées à  $z= 12$  mm au-dessus des lèvres du brûleur. À cette hauteur dans la flamme, les effets de courbures et d'étirement sont supposés négligeables et permettent d'approximer la flamme par un modèle de flamme de prémélange unidimensionnelle.

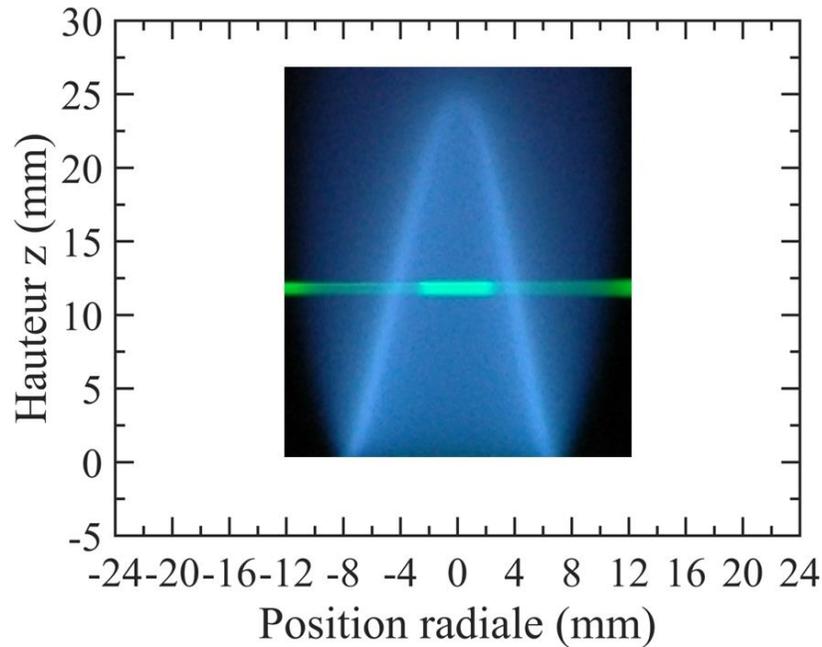


Figure 4-14 – Photographie de la flamme laminaire  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$  avec position du faisceau laser

Pour ce cas d'oxycombustion, la modélisation du front de flamme est de nouveau assurée par le logiciel Cantera en utilisant un modèle de propagation de flamme libre de prémélange 1D et le modèle GRI-Mech 3.0. Bien que ce modèle de cinétique chimique soit à l'origine conçu pour la combustion du méthane avec l'air, ce mécanisme est fréquemment utilisé pour l'étude de l'oxycombustion diluée au  $\text{CO}_2$  [151] [152] [150] [148].

Les profils de température et de densités moléculaires des espèces majoritaires fournis par la modélisation sont affichés en Figure 4-15. Ces calculs sont effectués en reprenant la composition des gaz frais à pression atmosphérique, et pour une température initiale de 360 K. La valeur de cette température correspond à celle mesurée dans les gaz frais à partir du spectre de  $\text{CO}_2$ .

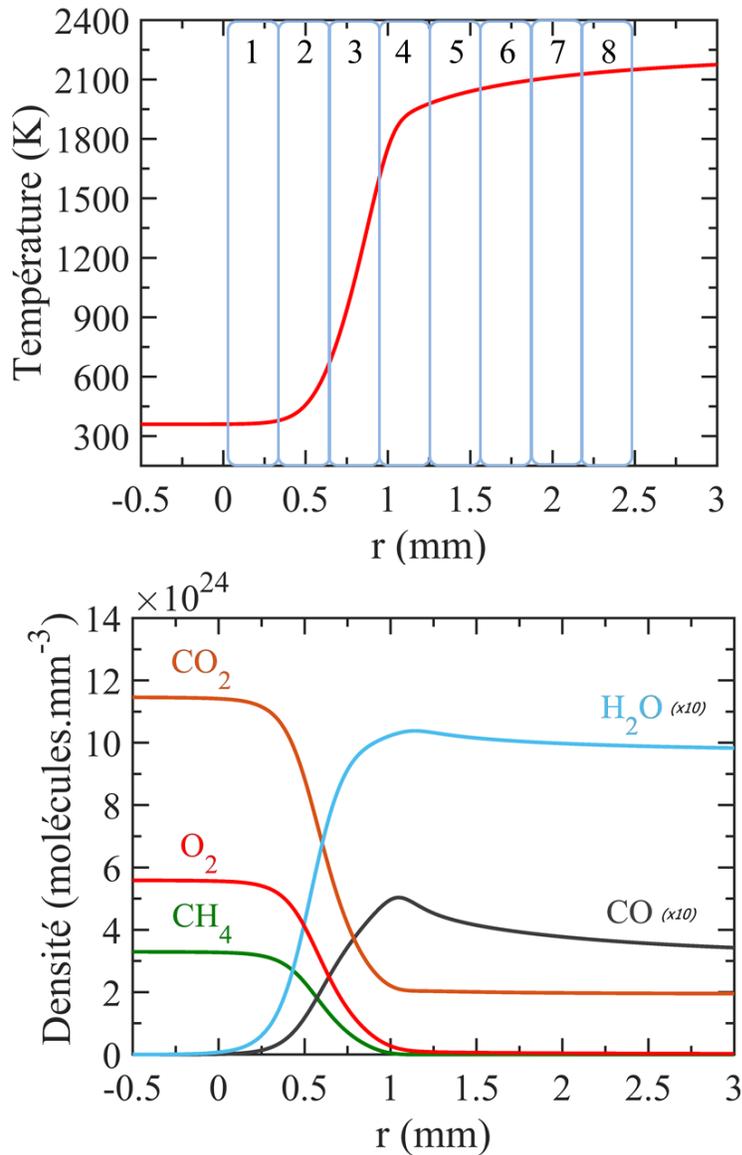


Figure 4-15 – Modélisation Cantera du profil de température et de densité moléculaire au travers une flamme de prémélange  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$  (conditions stœchiométriques)

Le brûleur bec Bunsen est placé radialement de telle sorte que la caméra puisse collecter simultanément tout le gradient de température au sein du front de flamme. La mesure 1D est composée de 8 volumes de mesures de  $330\mu\text{m}$  de résolution spatiale. La position de chaque région d'intérêt, corrigée afin de tenir compte de l'angle d'incidence entre le faisceau et le front de flamme, est indiquée en Figure 4-15.

Des exemples de spectres mono-coups collectés de part et d'autre du gradient de température montrent la présence permanente du  $\text{CO}_2$  dans la flamme et confirme l'absence totale d'azote dans l'écoulement marquant l'absence d'entrée d'air dans la zone explorée.

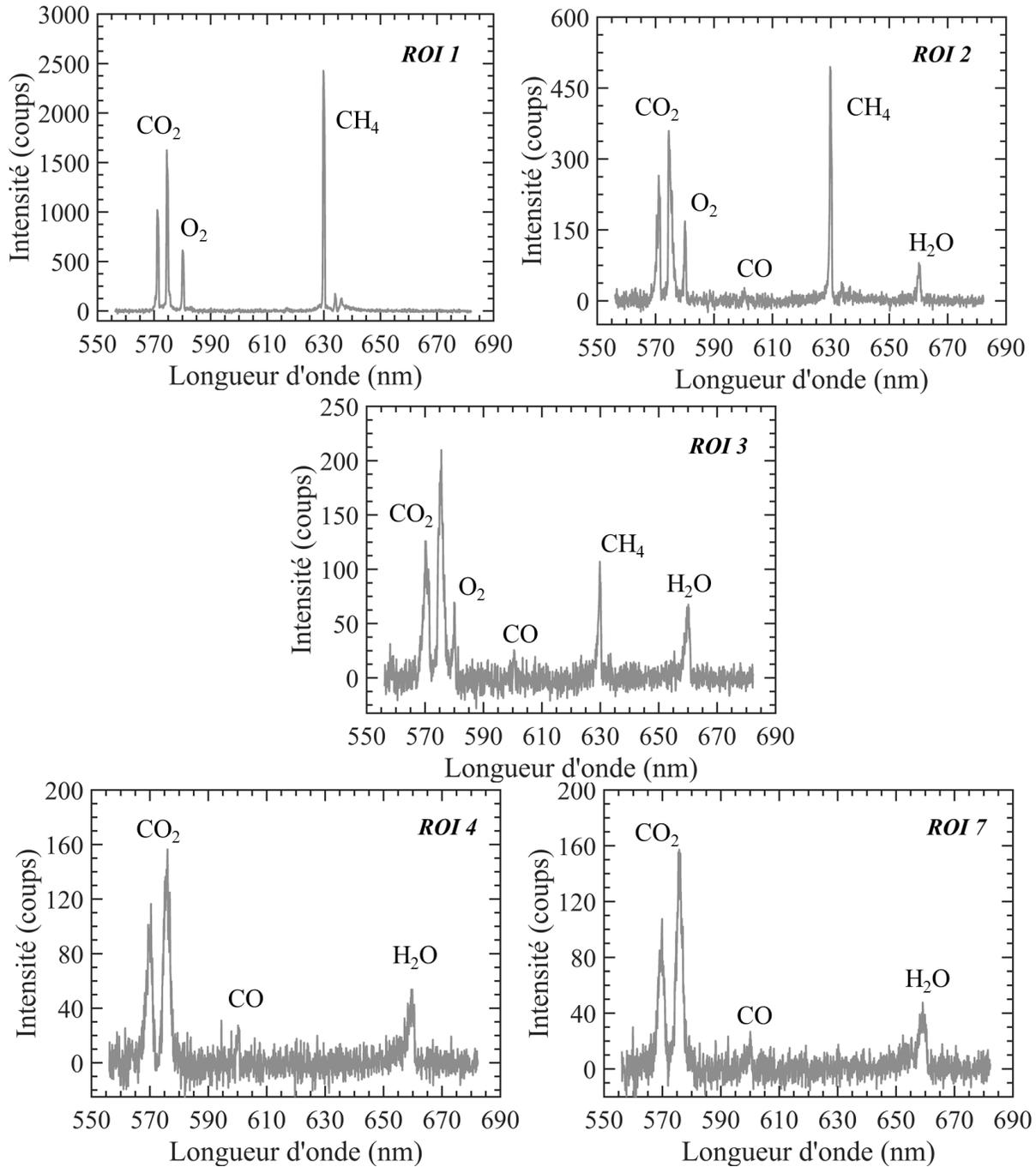


Figure 4-16 – Exemples de spectre mono-coup de part et d'autre du gradient de température de l'oxyflamme diluée au  $\text{CO}_2$

## 4.2.2 Profil de température

La flamme étudiée ici possède l'avantage d'avoir du  $\text{CO}_2$  de part et d'autre du front de flamme, permettant ainsi de réaliser des mesures de températures tout le long du profil radial. La comparaison de quelques spectres mono-coups expérimentaux du  $\text{CO}_2$  en Figure 4-17 met en évidence que la sensibilité du spectre Raman du  $\text{CO}_2$  se vérifie sur les spectres expérimentaux mono-coups.

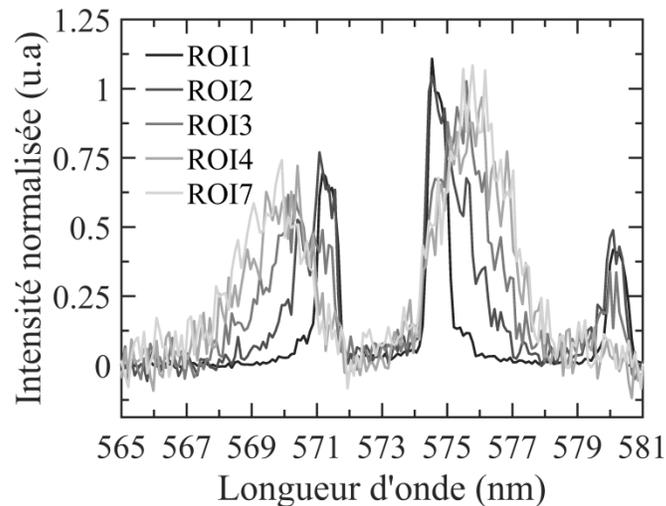


Figure 4-17 – Evolution des spectres mono-coups de  $\text{CO}_2$  à travers le front de flamme

La procédure de minimisation élaborée en partie 4.1 est appliquée sur une série de 400 mesures mono-coups 1D, au travers du front de flamme. En Figure 4-18, quelques exemples de spectres mono-coups minimisés à plusieurs températures montrent que la minimisation est suffisamment robuste pour capturer correctement la forme des spectres expérimentaux malgré le bruit de mesure aux différentes températures.

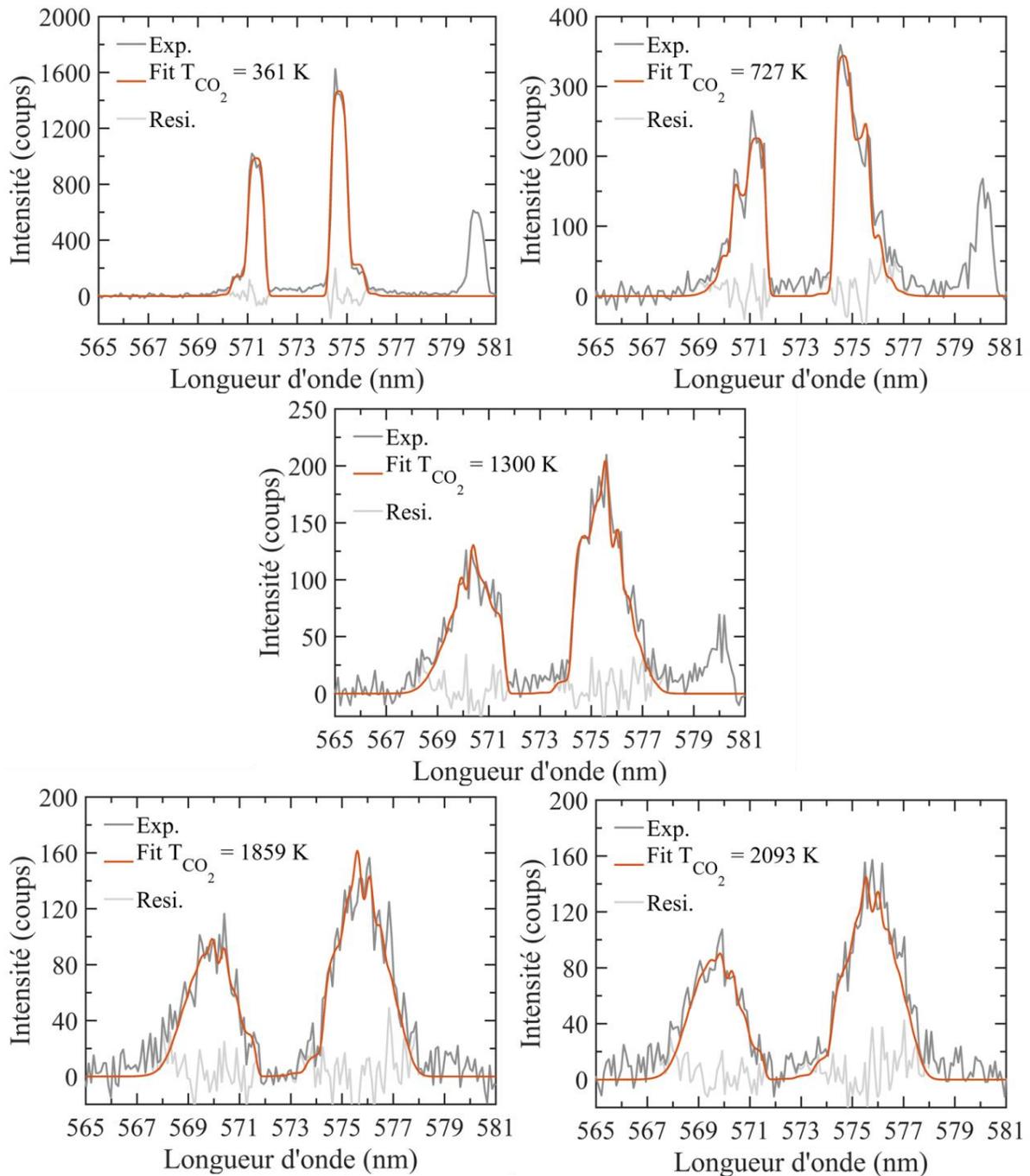


Figure 4-18 – Minimisation des spectres mono-coups à partir du modèle synthétique de diffusion Raman spontanée du CO<sub>2</sub>

Les températures moyennes ainsi que l'écart-type des mesures sont représentées pour chaque ROI en Figure 4-19 et comparées avec la modélisation Cantera.

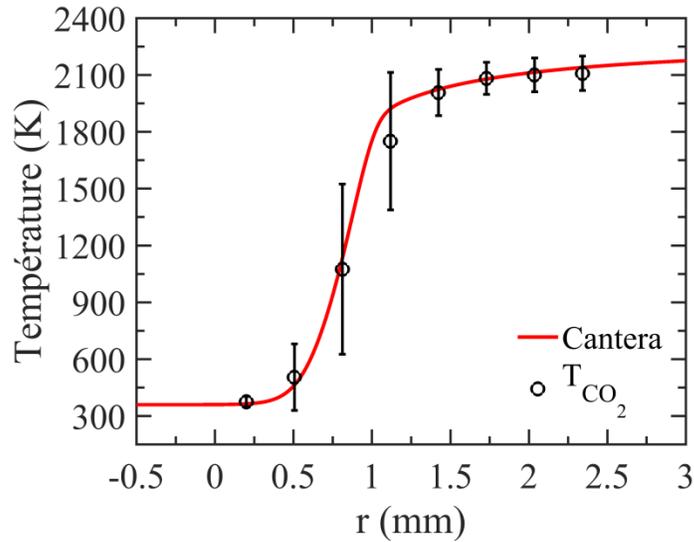


Figure 4-19 – Profil de température moyenne et écart-type au travers du front de flamme

Le profil moyen  $T_{\text{CO}_2}$  reproduit bien la montée en température fournie par la modélisation. Dans les gaz brûlés (ROI 5, 6, 7 et 8), l'écart entre la température moyenne mesurée et la modélisation est inférieure à 1,5 % et l'écart-type est de l'ordre de 3,7 %. Ces incertitudes de mesures, égales à  $\pm 90\text{K}$  pour une température de l'ordre de 2100 K, sont très inférieures à celles observées précédemment dans les gaz brûlés de la flamme aérobie pour la même gamme de température ( $2133\text{ K} \pm 240\text{ K}$ ). Cette réduction importante des incertitudes sur la mesure de température est attribuée au plus fort RSB (37) caractérisant les spectres mono-coups dans cette oxyflamme diluée au  $\text{CO}_2$  (Figure 4-18).

De la même manière que pour la flamme laminaire aérobie, des fluctuations importantes de températures sont présentes dans la zone du front de flamme (ROI 2, 3 et 4) à cause des légers déplacements du front de flamme autour de sa position d'équilibre. Afin de décrire convenablement le gradient de température, chaque profil mono-coup de  $T_{\text{CO}_2}$  est translaté de telle sorte que les points d'inflexion de chaque profil se superposent. Les positions du gradient maximal sont déterminées en approximant chaque profil mono-coup par une fonction erreur. Le nuage de mesures instantanées de  $T_{\text{CO}_2}$  après recalage spatial est disponible en Figure 4-20.

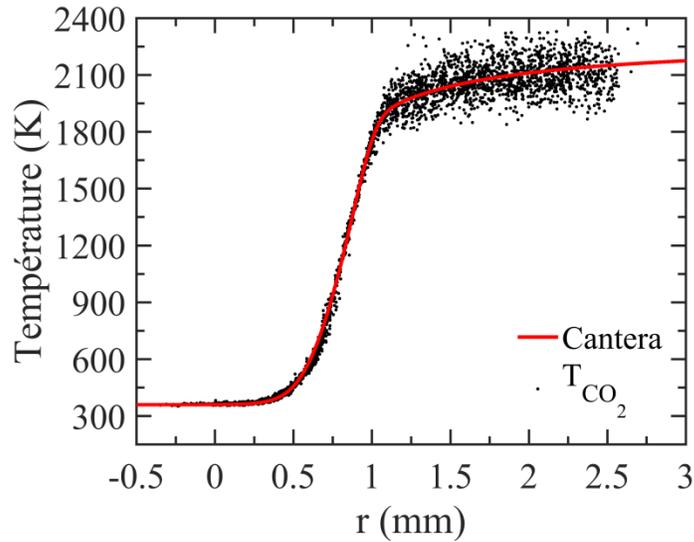


Figure 4-20 – Nuage de températures mono-coups obtenu par minimisation du spectre de  $\text{CO}_2$  au travers du front de flamme ( $330 \mu\text{m}$  de résolution spatiale)

L'accord entre le nuage de  $T_{\text{CO}_2}$  mono-coups et la modélisation Cantera est très satisfaisant sur toute la gamme de température. Les mesures sont particulièrement resserrées dans la zone des gaz frais ( $\pm 10 \text{ K}$ ) et dans la montée en température jusqu'à environ  $1950 \text{ K}$  grâce à la haute sensibilité du spectre et le RSB important (de 375 jusqu'à 40) caractérisant les spectres mono-coups dans cette zone. Les mesures de températures sont plus dispersées ( $\pm 90 \text{ K}$ ) à partir de  $1950 \text{ K}$ , c'est-à-dire dans la zone où les spectres mono-coups sont les plus bruités (RSB compris entre 32 et 40).

Le rapport signal-sur-bruit est le résultat d'un compromis entre niveau de signal et résolution spatiale. Il a été montré en chapitre 3 qu'une très bonne résolution spatiale était requise pour éviter les effets de nivellement en particulier pour les mesures de concentration. En changeant le binning de la caméra de 8 à 13 régions d'intérêt, il est possible d'augmenter la résolution des mesures 1D de  $330 \mu\text{m}$  à  $200 \mu\text{m}$ . Des mesures de  $T_{\text{CO}_2}$  effectuées à partir de spectres 1D collectées à cette plus forte résolution spatiale sont comparées à la modélisation en Figure 4-21.

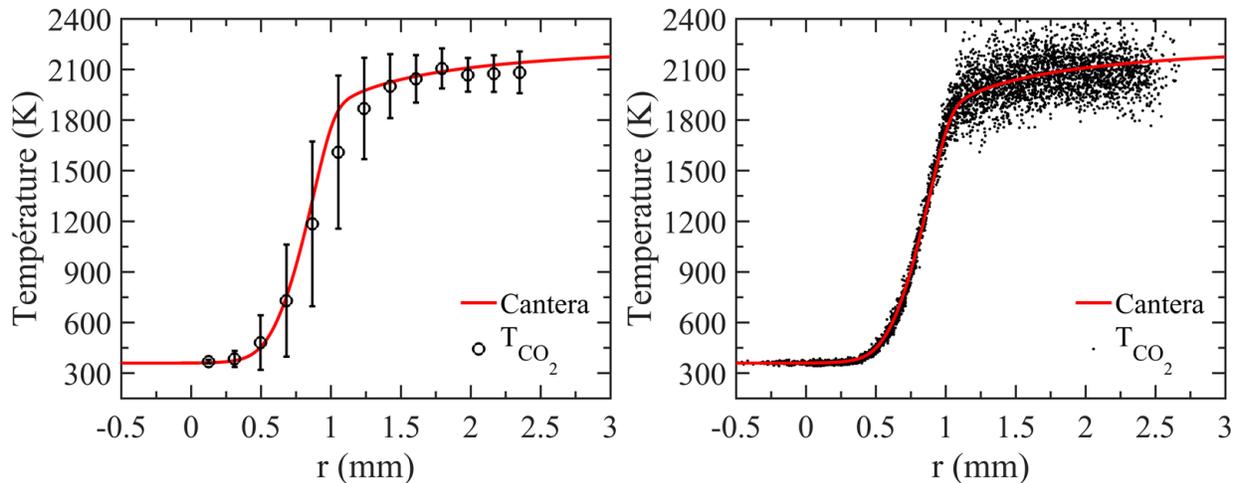


Figure 4-21 – Profil de température moyen et nuage de  $T_{\text{CO}_2}$  à une plus forte résolution spatiale (200  $\mu\text{m}$ )

L'augmentation de la résolution spatiale n'a pas d'impact particulier sur la justesse de la mesure, qui reste excellente sur toute la gamme de température sondée. Les mesures pour les deux résolutions spatiales décrivent de manière similaire la montée en température au sein du front de flamme, mettant en évidence que la mesure  $T_{\text{CO}_2}$  n'est pas impactée par des effets de nivellement spatial dans ce front de flamme. En revanche, à la résolution spatiale de 200  $\mu\text{m}$ , une plus grande dispersion de mesures ( $\pm 110$  K) est observée dans les gaz brûlés. Cette augmentation des incertitudes de 3,7% à 5,3% est liée à la réduction du RSB du signal de  $\text{CO}_2$  induit par l'augmentation de la résolution spatiale (de 37 à 330  $\mu\text{m}$  jusqu'à 22 à 200  $\mu\text{m}$ ). Ces incertitudes de l'ordre de 5% restent cependant très correctes pour décrire des profils de températures mono-coups dans l'oxyflamme, comme en témoignent le recalage réussi de tous les profils instantanés en Figure 4-21.

### 4.2.3 Profils multi-espèces de densité moléculaire

La pertinence des mesures de températures issues de la minimisation du spectre de  $\text{CO}_2$  dans la flamme  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$  de richesse 1,18 est éprouvée dans le cadre de mesures de densités moléculaires. Cinq espèces chimiques ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) sont présentes de manière significative dans cette oxyflamme riche. La procédure de calcul de densités est similaire à celle décrite en partie 3.1.4. Elle consiste à d'abord minimiser le spectre du  $\text{CO}_2$  afin d'extraire simultanément la température du milieu et la surface du spectre expérimental de cette molécule. Ensuite, les surfaces Raman des quatre autres molécules sont calculées en minimisant chaque spectre mono-coup à  $T_{\text{CO}_2}$ . Pour la mesure de  $\text{CO}$ , la procédure particulière décrite en partie 3.1.4.5 pour tenir compte du chevauchement du spectre de  $\text{N}_2$  est *de facto* obsolète dans cette oxyflamme. Le calcul de surface de  $\text{CO}$  est donc effectué à partir de la minimisation directe du spectre de  $\text{CO}$  seul.

Un exemple de spectre mono-coup complet avec les spectres des cinq espèces minimisées à  $T_{\text{CO}_2}$  est tracé en Figure 4-22. La faiblesse du signal résiduel montre que la température unique issue de la minimisation du spectre de  $\text{CO}_2$  est suffisamment fiable pour construire fidèlement les spectres synthétiques des quatre autres molécules. Le signal résiduel est ainsi proche du niveau de bruit sur toute la gamme de longueur d'onde sondée exceptée entre 567 nm et 578 nm, où la partie rotationnelle du spectre Raman de  $\text{CO}_2$  subsiste, tout en restant inférieure à une dizaine de coups, soit environ 5% du signal de  $\text{CO}_2$ .

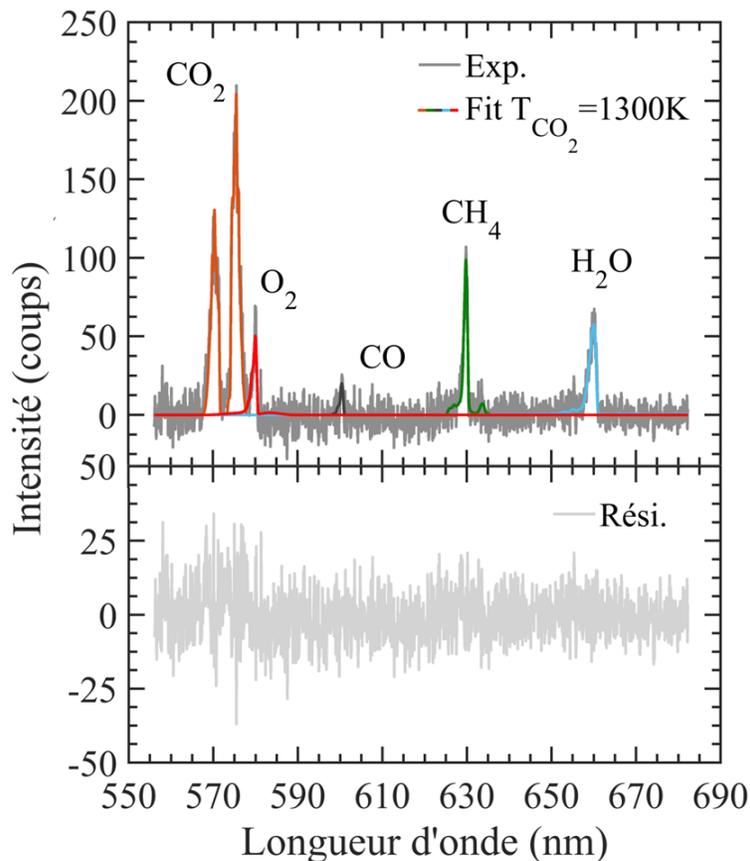


Figure 4-22 – Minimisation multi-espèces dans la zone de réaction de l'oxyflamme

Les nuages de densités moléculaires des cinq molécules au travers le front de flamme sont représentés en Figure 4-23 et comparés à la simulation Cantera. Les valeurs expérimentales de concentration dans les gaz frais et les gaz brûlés ainsi que les mesures de gradient de densité sont synthétisées pour chaque espèce dans le Tableau 4-1. Les gradients de densité moléculaires sont obtenus en approximant les profils de densité moléculaire mono-coup par une fonction erreur. Les statistiques de densités moléculaires de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{CH}_4$  dans les gaz frais sont réalisés à partir de 400 mesures de la ROI 1, tandis que les statistiques de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}$  dans les gaz brûlés sont effectuées à partir de 400 mesures de la ROI 7.

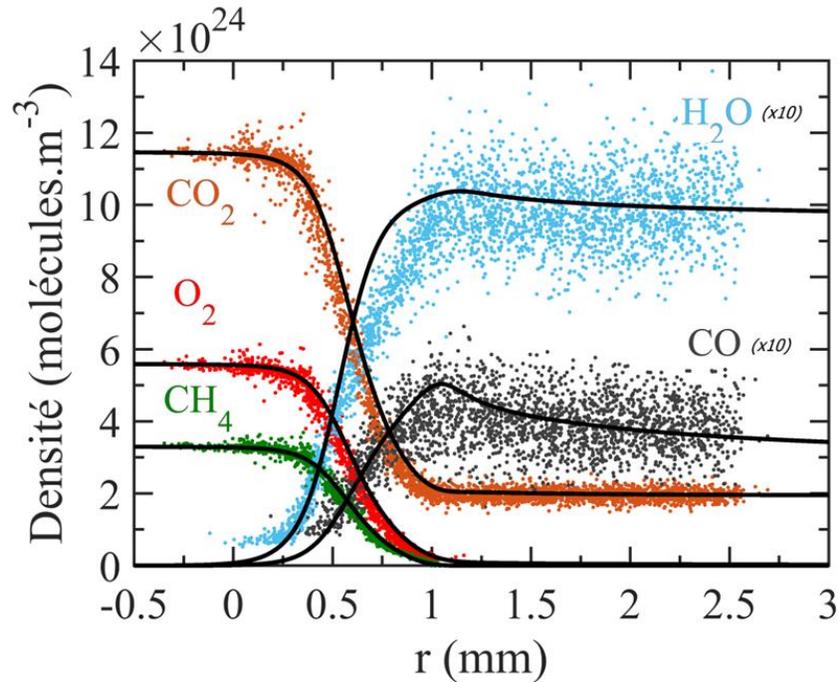


Figure 4-23 – Nuage de densités moléculaires comparé à la modélisation Cantera (trait plein)

 Tableau 4-1 – Synthèse des performances de la chaîne de mesures pour l'étude d'une oxyflamme riche de type bec Bunsen à 330  $\mu\text{m}$  de résolution spatiale

Molécule	Mesures de concentration (molécules.m <sup>-3</sup> )			Mesures de gradient (molécules.m <sup>-3</sup> .mm <sup>-1</sup> )		
	Valeur exp.	Justesse	Incertitudes	Valeur exp.	Justesse	Incertitudes
<b>CO<sub>2</sub> (GF)</b>	1,13.10 <sup>25</sup> ± 1,84. 10 <sup>23</sup>	99%	1,6 %	- 2,19.10 <sup>25</sup> ± 2,45. 10 <sup>24</sup>	95,7 %	11,2 %
<b>CO<sub>2</sub> (GB)</b>	1,97.10 <sup>24</sup> ± 1,49. 10 <sup>23</sup>	98,9 %	7,6 %			
<b>O<sub>2</sub> (GF)</b>	5,47.10 <sup>24</sup> ± 1,30.10 <sup>23</sup>	98,7 %	2,4 %	- 1,11.10 <sup>25</sup> ± 1,05. 10 <sup>24</sup>	96,5 %	9,5 %
<b>CH<sub>4</sub> (GF)</b>	3,26.10 <sup>24</sup> ± 7,84. 10 <sup>22</sup>	99 %	2,4 %	- 6,98.10 <sup>24</sup> ± 7,76. 10 <sup>23</sup>	97,2 %	11,1 %
<b>H<sub>2</sub>O (GB)</b>	9,77.10 <sup>23</sup> ± 7,93. 10 <sup>22</sup>	98,1 %	8,1 %	1,52.10 <sup>24</sup> ± 2,15.10 <sup>23</sup>	61,5 %	14,1 %
<b>CO (GB)</b>	3,87.10 <sup>23</sup> ± 6,74. 10 <sup>22</sup>	98,9 %	17,4 %	7,88.10 <sup>23</sup> ± 2,99. 10 <sup>23</sup>	81,2 %	38,0%

Les profils expérimentaux reproduisent le comportement prédit par la modélisation. Tout particulièrement, les valeurs de densités moyennes dans les gaz frais et dans les gaz brûlés montrent un excellent accord (compris entre 98 % et 99 %) avec la concentration théorique des cinq espèces chimiques.

Dans les gaz frais, l'incertitude sur la mesure de concentration de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$ , n'excède pas les 2,5 %. Cette incertitude est inférieure à celle estimée précédemment dans les gaz frais de la flamme méthane-air de la partie 3.1, qui était de l'ordre de 3-4 %. Cette réduction de l'écart-type est à relier aux incertitudes plus modestes qui caractérisent la mesure de température dans l'oxyflamme ( $\sigma_{T_{\text{CO}_2}} \pm 10 \text{ K}$ ) par rapport à la flamme aérobie ( $\sigma_{T_{\text{N}_2}} \pm 39 \text{ K}$ ) dans les gaz frais, liée à la plus grande sensibilité du spectre de  $\text{CO}_2$  dès 300 K alors que la sensibilité du spectre de  $\text{N}_2$  n'apparaît qu'à partir d'environ 700 K.

Dans les gaz brûlés, les incertitudes de mesures de concentrations de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  sont plus importantes à cause de la réduction du RSB. Pour  $\text{H}_2\text{O}$ , elles sont de l'ordre de 8 %, c'est-à-dire une valeur semblable à celle obtenue dans les gaz brûlés de la flamme méthane-air. Ceci montre l'effet conjoint du RSB et de l'incertitude de la mesure de température sur l'incertitude de la mesure de concentration, cette dernière étant directement liée à la loi des gaz parfaits. Ainsi, l'incertitude plus importante sur la mesure de température dans les gaz brûlés ( $\sigma_{T_{\text{CO}_2}} \pm 90 \text{ K}$  contre  $\sigma_{T_{\text{N}_2}} \pm 67 \text{ K}$ ) compense finalement le meilleur RSB caractérisant le spectre de  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'oxyflamme (10 contre 5 en aérobie). Pour  $\text{CO}_2$ , les incertitudes de mesures de concentrations sont bien moins importantes dans l'oxyflamme que dans la flamme aérobie (7,5% contre 15%). Ces incertitudes de mesures réduites sont liées à la plus forte concentration de  $\text{CO}_2$  dans les gaz brûlés de l'oxyflamme diluée au  $\text{CO}_2$  (57% contre 8% en aérobie) qui mène finalement à un RSB beaucoup plus élevé (38 contre 4 en aérobie). Toutefois, l'incertitude sur la mesure de température, ainsi que la minimisation du spectre expérimental sur des bornes réduites font que ces incertitudes de mesure restent malgré tout plus importantes que celles caractérisant  $\text{N}_2$  dans la flamme aérobie à un RSB du même ordre de grandeur (3% pour un RSB d'environ 32). La mesure de concentration de  $\text{CO}$  est caractérisée par les incertitudes les plus importantes (17,4%) à cause du faible RSB (4) qui caractérise le spectre de cette espèce intermédiaire minoritaire.

L'écart entre les gradients de densité moléculaire expérimentaux et ceux théoriques n'excèdent pas les 5 % pour  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{CH}_4$  et leurs mesures mono-coups sont caractérisées par de faibles incertitudes de l'ordre de 10 %. Pour  $\text{H}_2\text{O}$ , malgré l'incertitude modeste (14 %) l'écart avec la valeur théorique est plus important (39 %). Cet écart, ainsi que le léger décalage (30  $\mu\text{m}$ ) des profils de densité de  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$  mène à s'interroger sur les limites des hypothèses qui permettent d'approximer cette flamme conique en une flamme 1D et leurs effets sur les mécanismes de transport des espèces chimiques. Les

mesures de gradient de CO sont caractérisées par l'incertitude la plus élevée (40 %) à cause du faible RSB (entre 2 et 4) caractérisant le spectre de la molécule tout le long du front de flamme.

En conclusion, une thermométrie alternative fondée sur l'ajustement de spectres Raman du CO<sub>2</sub> a été élaborée dans la perspective de mesures en oxyflamme. Cette méthode de mesure a ainsi permis de décrire intégralement et fidèlement le gradient de température d'une oxyflamme riche laminaire de type bec Bunsen. La justesse de ces températures mono-coups est également corroborée par la justesse des mesures simultanées de densités multi-espèces.

Cette application de la thermométrie Raman CO<sub>2</sub> constitue ici un résultat particulièrement original de par le caractère multi-scalaires et mono-coups des mesures, ouvrant de solides perspectives pour l'étude par diffusion Raman spontanée d'oxyflamme turbulente. La méthode de mesure, fondée sur l'ajustement de spectre, reprend tous les avantages de la thermométrie Raman N<sub>2</sub> (température absolue, insensible aux réflexions du laser sur des parois, possible en diphasique...) ce qui la rend applicable dans de nombreuses configurations de combustion. Tout particulièrement, cette thermométrie qui ne requiert aucun étalonnage constitue une réponse pertinente à l'étude d'oxyflammes de températures élevées (autour de 2500 K) où la quantité non-négligeable de radicaux biaise systématiquement les mesures de température obtenues par diffusion Rayleigh [153].

### **4.3 Vers l'échelle semi-industrielle : HIPROX**

Le SINTEF (Trondheim, Norvège) est un organisme menant des activités de recherche dans le domaine de l'énergie et de l'environnement, en collaboration étroite avec de nombreux partenaires industriels. Depuis plus d'une dizaine d'années, une partie des activités de recherche de ce laboratoire privé s'est orientée vers l'étude de l'oxycombustion pour les turbines à gaz. Tout particulièrement, une installation du nom d'HIPROX (pour High Pressure OXy-fuel combustion facility), a été développée afin de permettre l'étude expérimentale d'oxyflammes turbulentes à haute pression. Cette installation d'échelle semi-industrielle reproduit les conditions de combustion rencontrées dans les cycles réels de turbine à gaz en oxycombustion avec recirculation des gaz brûlés, envisagés notamment dans les procédés de capture et de séquestration du CO<sub>2</sub>.

HIPROX est conçue pour permettre l'intégration de techniques de diagnostic laser. L'installation norvégienne constitue alors une excellente opportunité pour tester et appliquer dans un cas réel le protocole de mesures développé au CORIA pour l'étude de l'oxycombustion. Les mesures multi-scalaires de température et de concentrations obtenues par diffusion Raman spontanée représentent des

informations précieuses pour mieux comprendre les spécificités de la technologie de l'oxycombustion diluée au  $\text{CO}_2$  et qui compléteraient les analyses déjà réalisées sur HIPROX [154].

Dans la littérature, des mesures multi-scalaires Raman ont déjà été effectuées pour plusieurs configurations de combustion à haute pression, avec l'analyse de flammes d'hydrogène [21] [155], de flammes de kérosène de réacteurs d'avions [156] [157] ou encore pour l'étude de turbines à gaz en combustion aérobie [28] [31] [158] ou en oxycombustion [159]. Toutefois, l'intégration d'une chaîne de mesure mono-coup Raman sur une installation de type semi-industrielle constitue toujours un véritable défi. Plusieurs difficultés pour les mesures peuvent être relevées [28]. D'abord, les hautes énergies par impulsion laser nécessaires aux mesures mono-coups peuvent causer des dommages sévères aux hublots de l'installation. De plus ces derniers, souvent de taille restreinte afin d'être compatibles avec les contraintes de haute pression et de température, limitent l'angle solide de collection Raman, induisant une perte importante de signal par rapport à des mesures dans un environnement non-confiné. La précision des mesures Raman peut également être dégradée par l'altération des propriétés des transmissions des hublots à cause des importantes charges thermiques que subissent ces derniers et de l'accumulation de suies et autres impuretés sur les fenêtres. Les techniques de mesures quantitatives fondées sur l'étalonnage de spectres collectés dans une flamme de référence sont également désavantagées puisque la procédure d'étalonnage est souvent difficile à mettre en œuvre au sein de l'enceinte haute pression. Enfin, si la pression amplifie l'intensité du signal Raman du fait de la densité moléculaire plus élevée [160], cette augmentation n'est pas toujours strictement linéaire à cause de l'évolution du facteur de compressibilité des gaz avec la pression et la température. Par exemple, à 60 bars et à 300 K, l'intensité du signal de  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  s'éloigne de 3 % et 7 % d'une proportionnalité linéaire alors que pour  $\text{CO}_2$ , cet écart atteint 80 % [161]. Cette non-linéarité du signal à des pressions très élevées en fonction de l'espèce chimique complexifie de manière importante les procédures d'étalonnage. Toutefois, pour des pressions relativement modérées entre 1 et 10 bars, c'est-à-dire la gamme de pression de HIPROX, cet effet peut être considéré comme négligeable.

Devant les difficultés que posent les mesures Raman en flamme haute pression, une étude de faisabilité des mesures mono-coups 1D par diffusion Raman spontanée sur HIPROX est réalisée dans cette partie. Les spécificités et les contraintes de l'installation semi-industrielle et de la chaîne de mesures sont d'abord présentées, et leurs possibles interactions mises en évidence. Des mesures Raman effectuées dans des cas d'oxyflames réelles sont ensuite commentées. Enfin, les pistes d'amélioration de la qualité de ces mesures sont discutées dans la perspective de mener des campagnes de mesures Raman de plus grande envergure.

### 4.3.1 Description de HIPROX

HIPROX est une installation semi-industrielle permettant de reproduire expérimentalement un cycle de turbine à gaz en oxycombustion avec recirculation de gaz brûlés. Ce dispositif complexe d'oxycombustion à haute pression peut se décomposer en trois parties : le brûleur, la chambre de combustion et la chambre haute pression (Figure 4-24).

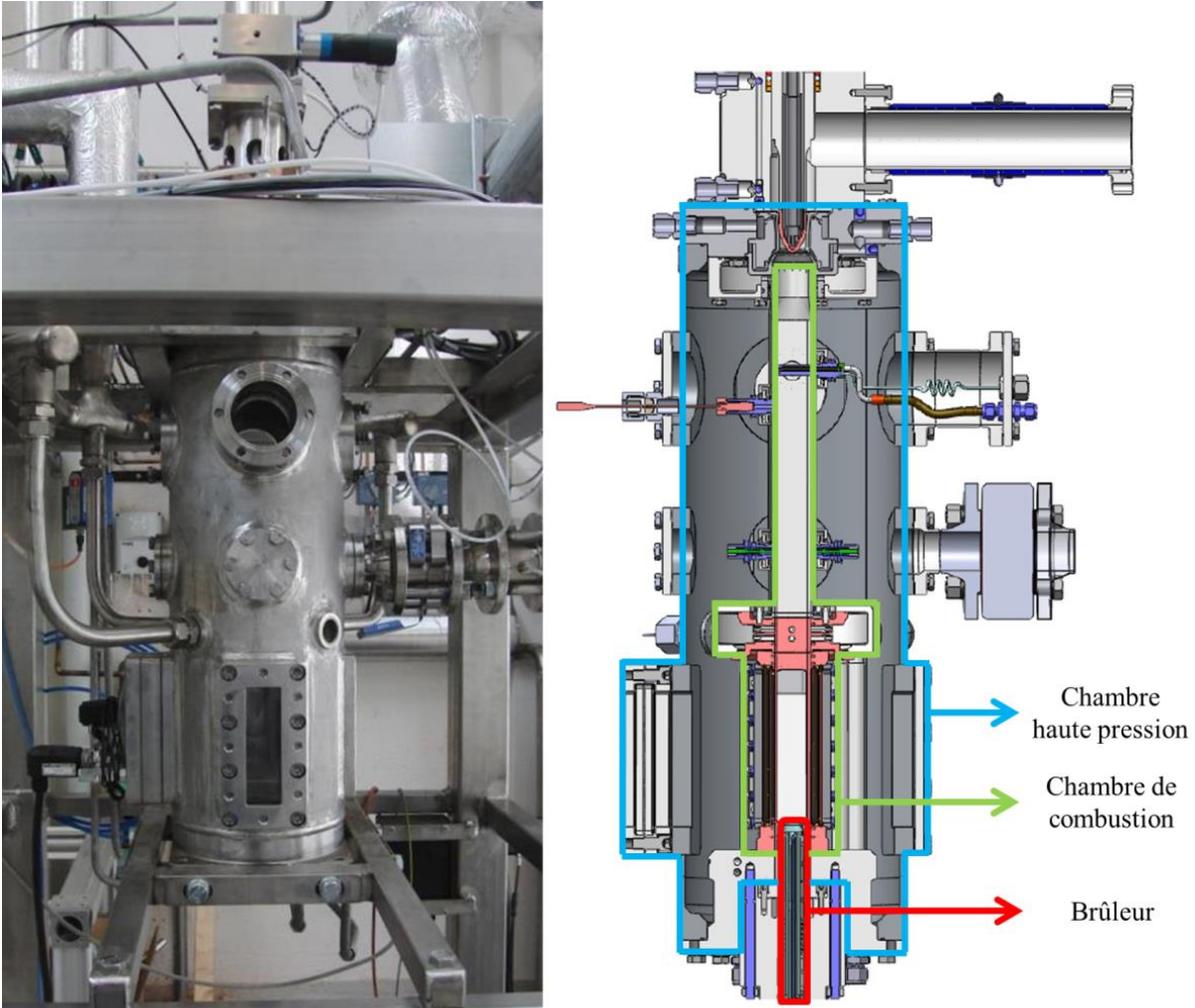


Figure 4-24 – Présentation de HIPROX (vue extérieure à gauche et coupe à droite)

- **Brûleur**

Le brûleur d'HIPROX est conçu pour générer des oxyflammes stables à giration ou « swirlées ». Le principe de fonctionnement du brûleur est schématisé en Figure 4-25. Le brûleur consiste en deux tubes coaxiaux menant à une sortie légèrement convergente de deux centimètres de diamètre. Un

écoulement de méthane pur alimente le tube central du brûleur, tandis que deux lignes distinctes alimentent en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{O}_2$  le tube externe. Ces deux gaz sont prémélangés, puis des ailettes situées dans le tube leur impriment un mouvement de rotation sur plusieurs centimètres. Environ un centimètre avant le plan de sortie du brûleur, l'écoulement de méthane est injecté radialement dans le tourbillon de comburant en s'échappant par de petits trous percés tout autour du tube central bouché. Dans cette zone de fortes vitesses, le méthane est rapidement mélangé avec le mélange de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{O}_2$ , formant un tourbillon de gaz supposés parfaitement prémélangés. La flamme swirlée de prémélange est ensuite stabilisée à la sortie du brûleur.

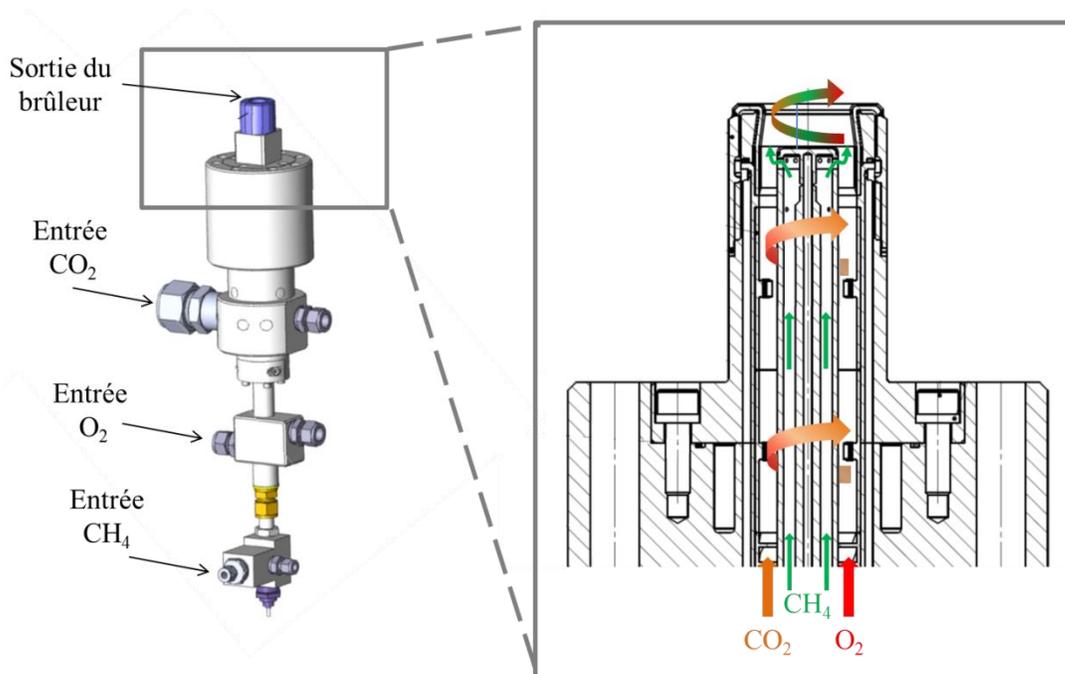


Figure 4-25 – Présentation du brûleur de HIPROX et des écoulements de gaz

- **Chambre de combustion**

La chambre de combustion est placée en sortie du brûleur et confine l'oxyflamme au sein de la chambre haute pression. HIPROX dispose de deux types de chambre de combustion avec accès optiques : une à section circulaire et une autre à section carrée (Figure 4-26). Toutes les deux sont coiffées d'une conduite métallique de section carrée permettant le contrôle de la pression de la chambre et l'échappement des gaz brûlés en dehors de HIPROX.

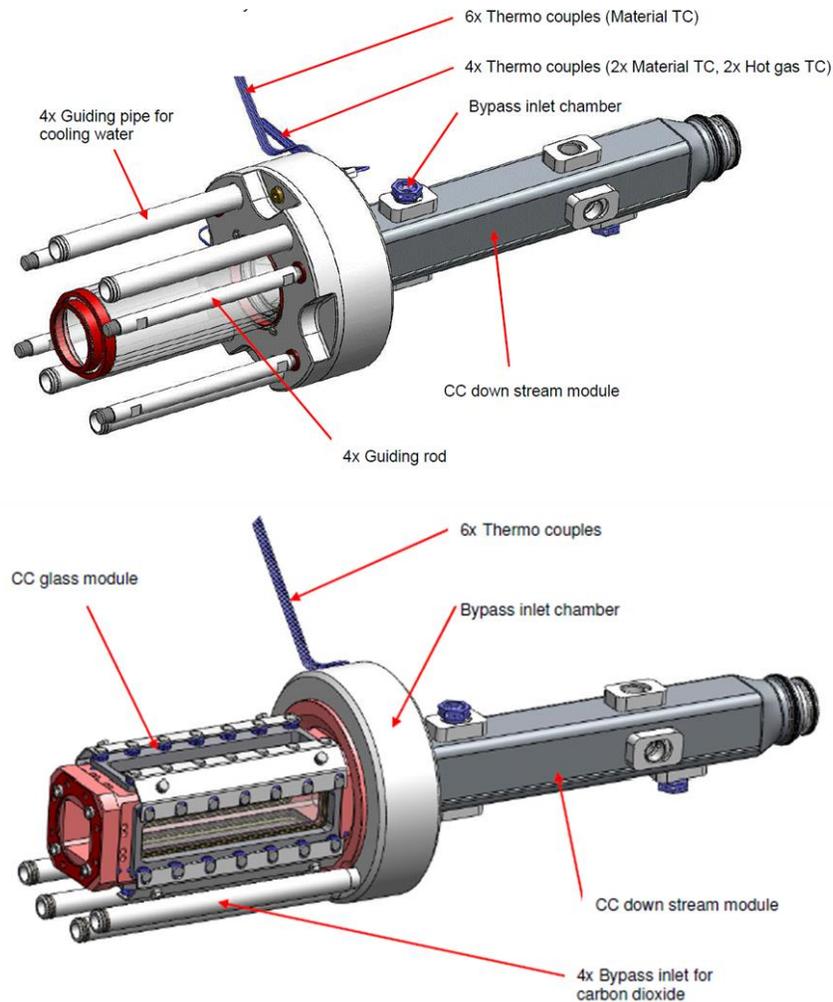


Figure 4-26 – Chambre optique de combustion disponible sur HIPROX (section circulaire en haut, section carrée en bas)

La configuration cylindrique consiste en deux tubes concentriques en silice fondue de 200 mm de longueur, respectivement de 55 mm et de 50 mm de diamètres intérieurs, et dont les parois sont refroidies par un écoulement de CO<sub>2</sub> entre les deux tubes. Cet arrangement cylindrique et entièrement transparent permet de conserver l'axisymétrie du brûleur tout en offrant un champ de vision maximale.

En configuration carrée, la chambre de combustion prend la forme d'un parallélépipède rectangle (190×90×90 mm<sup>3</sup>), composé d'une armature en métal et de hublots plats en silice fondue. Chacune des quatre fenêtres optiques est ainsi constituée d'un jeu de deux hublots rectangulaires (190×38×5,5 mm<sup>3</sup> pour le hublot interne et 190×42×4 mm<sup>3</sup> pour le hublot externe). Les hublots sont refroidis par un écoulement de CO<sub>2</sub> de température modérée circulant entre les deux vitres. De par sa géométrie, la configuration carrée ne permet pas de conserver rigoureusement l'axisymétrie du brûleur et le champ de vision est limité par la présence de l'armature métallique.

Dans le cas de la chambre de combustion cylindrique, la courbure importante des hublots engendre des déformations importantes tant au niveau du laser (formation d'une nappe laser dans la chambre) que des images collectées (distorsion des spectres). Ainsi, pour des raisons de sécurité et de qualité de collection, c'est la configuration carrée qui est finalement retenue pour cette campagne de mesures Raman.

- **Chambre haute pression**

La chambre haute pression (Figure 4-27) est une pièce métallique de forme cylindrique qui entoure la chambre de combustion. Cette partie de HIPROX est la plus volumineuse de l'installation (plus d'un mètre de hauteur et 40cm de diamètre). Tandis que le brûleur et la chambre de combustion peuvent être démontés de l'ensemble, la chambre haute pression est placée verticalement sur un châssis en métal solidement ancré dans le sol, empêchant ainsi tout déplacement.

Les parois de cette chambre haute pression, épaisses de 3,5 mm, peuvent supporter jusqu'à une pression de 10 bars et une température de plus de 200°C. La pression à l'intérieur de la chambre est contrôlée par une vanne de contre-pression refroidie à l'eau placée au niveau de l'échappement des gaz brûlés. Les parois internes de la chambre sont refroidies par un écoulement de CO<sub>2</sub> froid circulant à l'intérieur de l'enceinte.

La chambre haute pression dispose de quatre ouvertures optiques rectangulaires permettant d'observer la flamme par les quatre faces. Chaque fenêtre optique est composée d'un unique hublot rectangulaire en silice fondue (180×62 mm<sup>2</sup>) dont l'épaisseur de 24 mm est adaptée aux contraintes de haute pression de HIPROX.

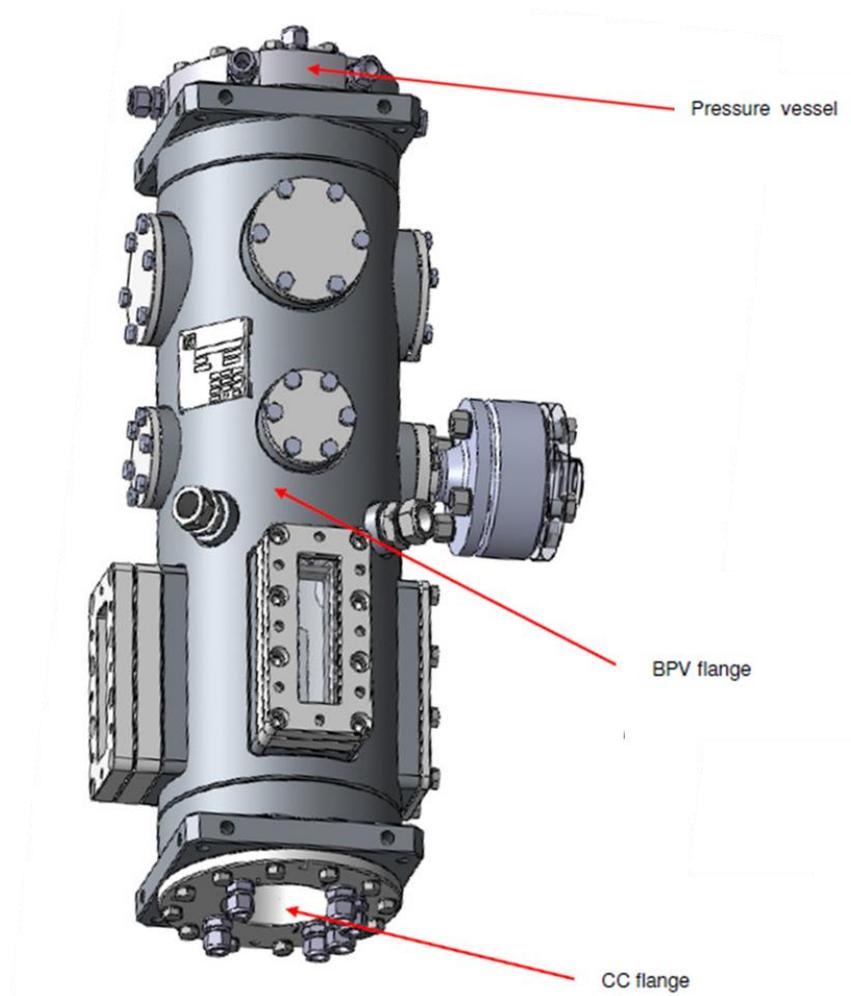


Figure 4-27 – Vue 3D de la chambre haute pression de HIPROX

- **Ecoulements au sein d’HIPROX**

Les éléments composant HIPROX présentés, les écoulements de gaz circulant dans l’installation sont maintenant décrits dans ce paragraphe. Comme illustré en Figure 4-28, des cadres de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{O}_2$  alimentent le brûleur de HIPROX à l’aide de deux lignes distinctes. La richesse du mélange est fixée par les débits du combustible et du comburant qui sont ajustés séparément à l’aide de débitmètres massiques d’une capacité de l’ordre de  $250 \text{ nL}\cdot\text{min}^{-1}$  et de  $840 \text{ nL}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivement.

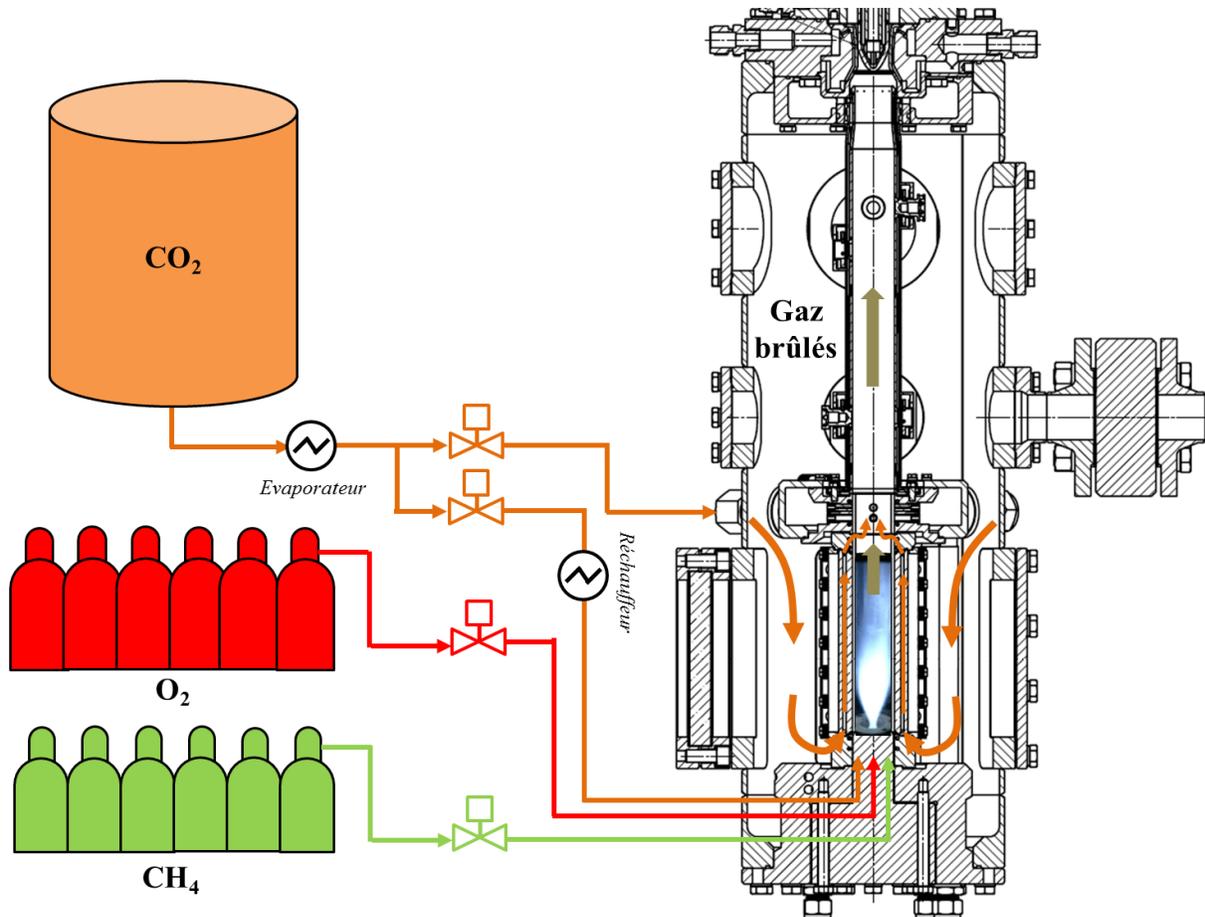


Figure 4-28 – Ecoulements au sein de HIPROX complet

Une cuve de 6 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> liquide alimente HIPROX en CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> liquide est d'abord vaporisé à l'aide d'un évaporateur électrique puis l'écoulement gazeux est séparé en deux lignes indépendantes contrôlées par des débitmètres massiques adaptés aux forts débits (de l'ordre de 2500 nL.min<sup>-1</sup>). Une des lignes est connectée à l'entrée du brûleur pour se mélanger avec O<sub>2</sub> et diluer le prémélange de l'oxyflamme. Cet écoulement de CO<sub>2</sub> peut être préchauffé jusqu'à une température de 200°C afin de reproduire des conditions similaires à un écoulement issu d'une recirculation de fumées sèches chaudes. La deuxième ligne de CO<sub>2</sub> gazeux est directement reliée à la chambre haute pression et permet d'abaisser la température de l'ensemble de l'enceinte de HIPROX. L'écoulement de CO<sub>2</sub> refroidit d'abord les parois internes de la chambre haute pression ainsi que les hublots de pression en s'écoulant à contre-courant par rapport à la flamme. Puis le flux de CO<sub>2</sub> refroidit les hublots internes et externes de la chambre de combustion en remontant l'interstice les séparant. Enfin, le CO<sub>2</sub> est injecté dans les gaz brûlés de l'oxyflamme en aval de la chambre optique de combustion. Les gaz brûlés ainsi dilués au CO<sub>2</sub>

s'échappent ensuite via la conduite métallique de section carrée coiffant la chambre optique de combustion.

### 4.3.2 Chaîne de mesures Raman pour HIPROX

- **Système d'excitation**

Une chaîne de mesures Raman mono-coup pour le diagnostic de la combustion turbulente nécessite avant tout un système d'excitation de forte énergie et à longue durée d'impulsion. Le SINTEF dispose d'un laser ayant de telles caractéristiques. Il s'agit de la version commerciale du laser Agile développée par Continuum. Le schéma de fonctionnement de ce laser (Figure 4-29) montre que son principe de fonctionnement est assez similaire à celui du laser sur-mesure du CORIA, la principale différence résidant dans l'absence du quatrième étage amplificateur. L'énergie laser maximale par impulsion de ce système ne dépasse donc pas 600 mJ. Cette énergie est mesurée à l'aide d'une sonde EnergyMax-RS J-50MB-YAG (Coherent) reliée à un joulemètre Labmax (Coherent). L'ajustement du profil de l'impulsion électrique délivrée à la cellule de Pockels du bloc laser permet d'étendre la durée d'impulsion du laser initialement de l'ordre de 200 ns jusqu'à environ 850 ns. Le profil temporel de l'impulsion mesurée par la photodiode (modèle 818-BB-20, Newport) est tracé en Figure 4-30. Ce profil en créneau et d'une durée étendue permet de minimiser les risques d'endommagement des hublots dus à des puissances crêtes trop élevées.

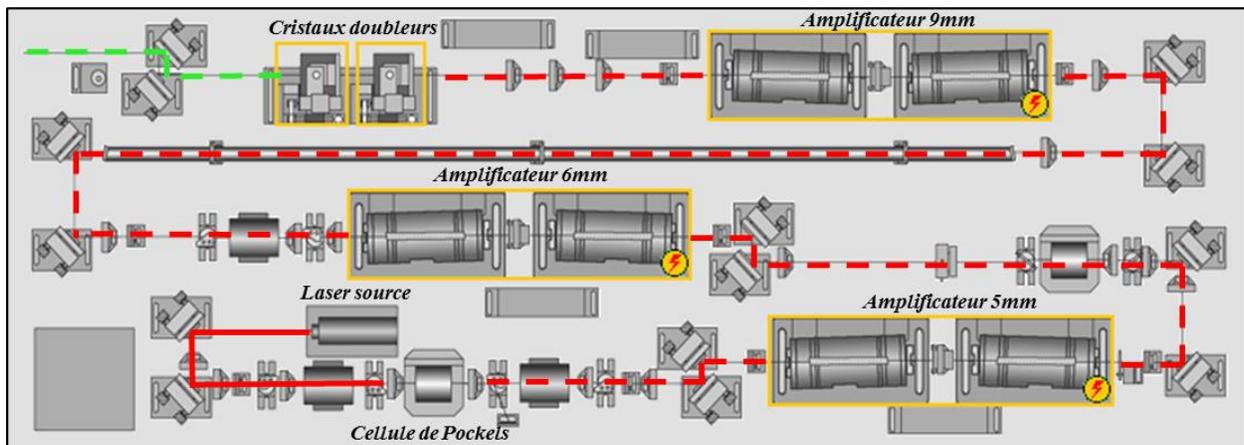


Figure 4-29 – Schéma de fonctionnement de la version commerciale du laser Agile (Continuum) au SINTEF

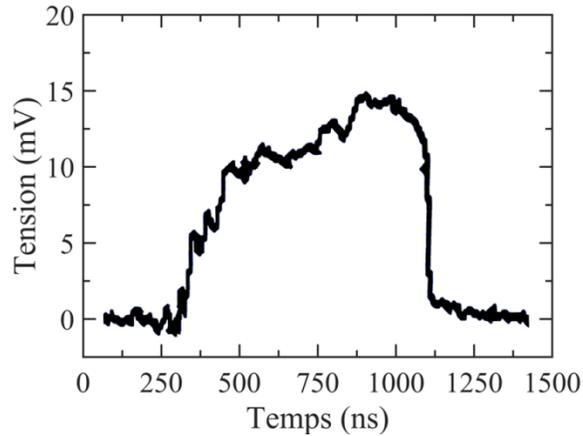


Figure 4-30 – Profil temporel de l'impulsion laser (durée d'impulsion  $\approx 850$ ns)

Le montage optique permettant d'amener le laser jusqu'à l'intérieur de HIPROX est affiché en Figure 4-31. Un périscope composé de deux miroirs circulaires d'un pouce de diamètre permet de positionner et d'orienter le faisceau dans la chambre. Une lame demi-onde à 532 nm d'un pouce de diamètre ajuste la polarisation du rayonnement électromagnétique perpendiculairement au plan de diffusion. Enfin, une lentille convergente focalise le faisceau au sein de la chambre de combustion. Les caractéristiques de cette dernière optique sont discutées dans les prochains paragraphes.

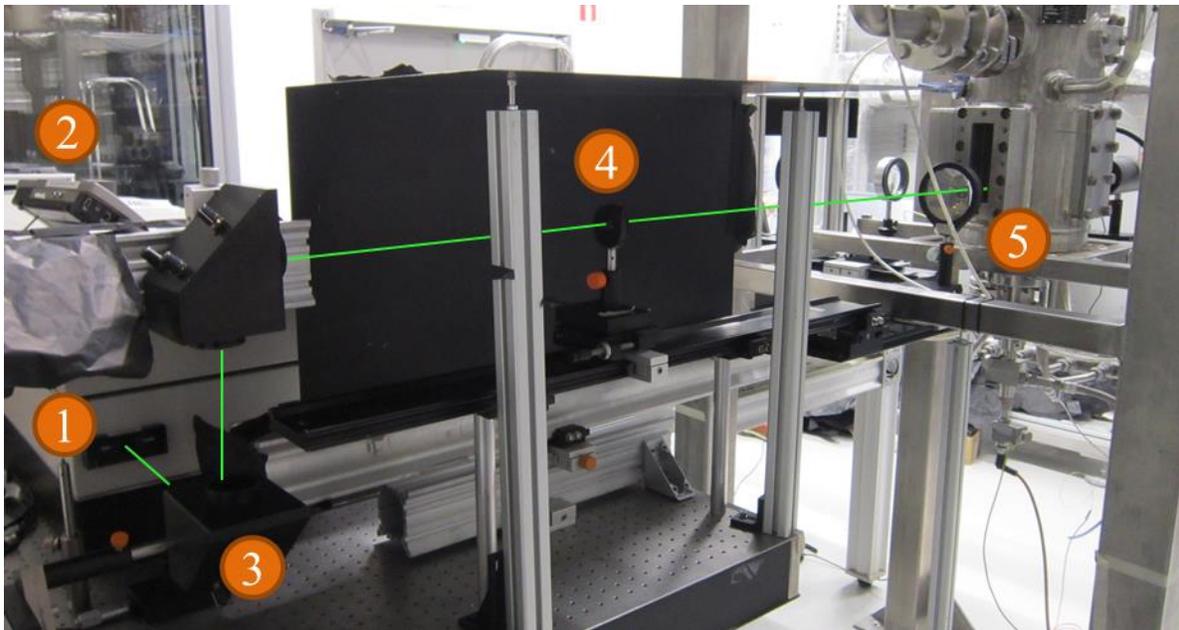


Figure 4-31 – Chaîne de mesures côté excitation (1 : sortie laser ; 2 : moniteur joulemètre ; 3 : périscope ; 4 : lame-demi onde ; 5 : lentille de focalisation)

Le faisceau est orienté de telle sorte que celui-ci traverse l'axe de symétrie axiale de la chambre avec un angle d'incidence nul par rapport aux hublots de pression. Le faisceau laser traverse ainsi trois hublots pour atteindre le volume de mesure au centre de la chambre de combustion, puis trois supplémentaires pour sortir de HIPROX et rejoindre le piège à lumière éloigné d'une trentaine de centimètres de l'installation. Les six hublots concernés sont identifiés sur la Figure 4-32.

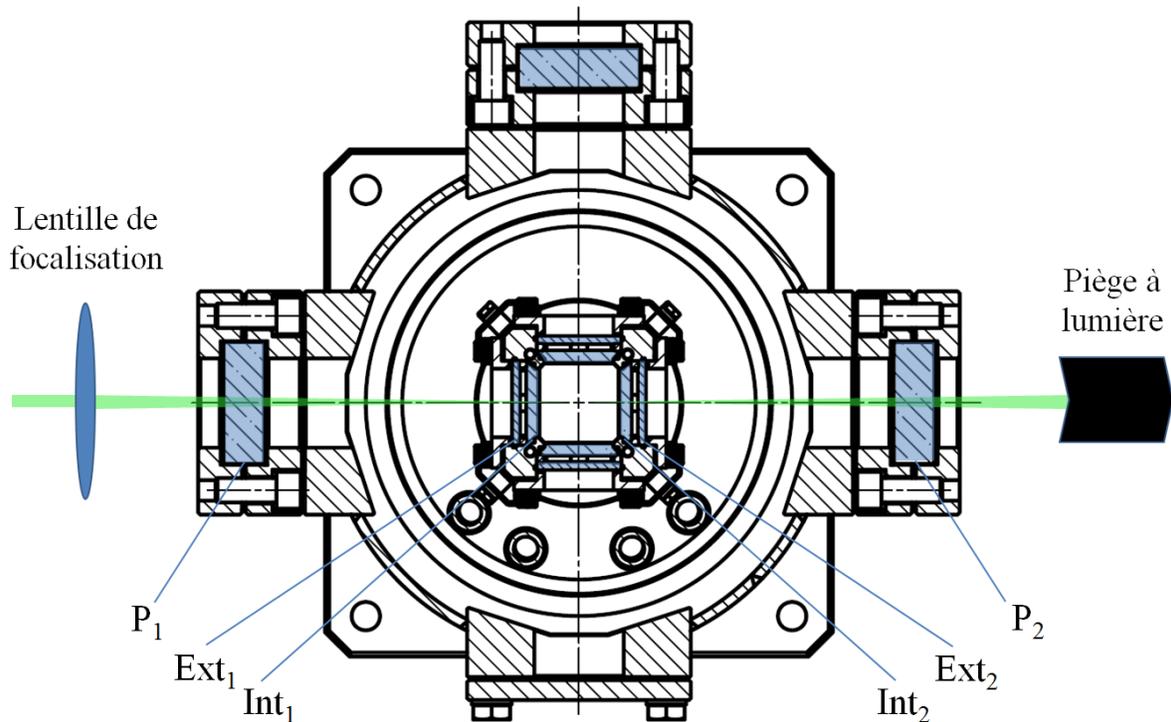


Figure 4-32 – Orientation du faisceau laser dans HIPROX

Pour la réalisation de mesures Raman dans des environnements confinés, un des principaux points critiques est la résistance des hublots face aux fortes irradiances laser nécessaires aux mesures mono-coups. Avant allumage de HIPROX, la résistance des hublots est éprouvée à travers plusieurs essais dans l'air ambiant. Tout d'abord, le laser est focalisé au centre de la chambre optique de combustion en utilisant une lentille convergente de longue focale (1000 mm) de 50 mm de diamètre.

L'irradiance subie par les hublots dépend du diamètre du faisceau. En supposant que le faisceau laser est gaussien (Figure 4-33), l'évolution de son rayon selon l'axe de propagation  $z$  peut s'écrire :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{Z_r}\right)^2} \quad (4-1)$$

Où  $w_0$  est le rayon minimal du faisceau et est égal à :

$$w_0 = \frac{4f}{\pi D} \lambda \quad (4-2)$$

Avec  $f$  la distance focale de la lentille convergente,  $D$  le diamètre du faisceau laser en sortie du bloc laser (7,5 mm) et  $\lambda$  la longueur d'onde d'excitation (532 nm).  $Z_r$  est la distance de Rayleigh (distance où  $w$  est compris entre  $w_0$  et  $\sqrt{2}w_0$ ) et peut s'écrire:

$$Z_r = \frac{\pi w_0^2}{2\lambda} \quad (4-3)$$

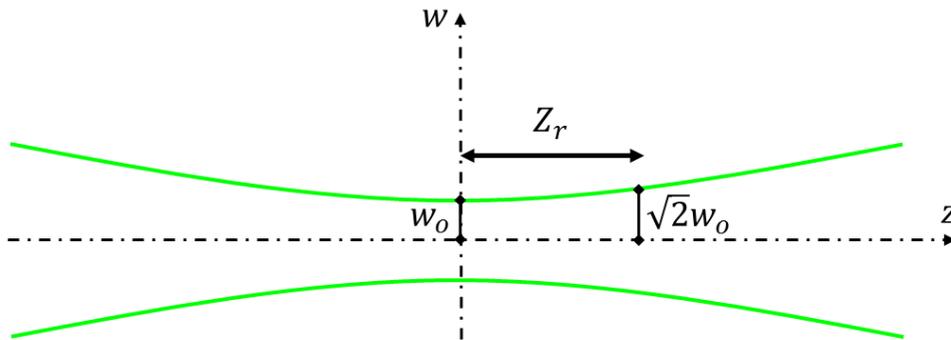


Figure 4-33 – Evolution du diamètre d'un faisceau gaussien

Ainsi, l'irradiance subie par les hublots dépend avant tout de leurs positions par rapport au point de focalisation. Si la face du hublot  $P_1$  (Figure 4-32) est éloignée d'environ 17 cm du volume de mesure, les faces de  $Ext_1$  et  $Int_1$  ne sont éloignées respectivement que de 3 cm et de 2 cm du point de focalisation. Cette courte distance est équivalente à la distance de Rayleigh (2,5 cm) pour un faisceau focalisé avec une lentille de 1000 mm de focale. Ainsi les hublots de la chambre de combustion subissent une irradiance proche de celle au point focal (environ  $1,9 \text{ GW.cm}^{-2}$ ) avec  $0,76 \text{ GW.cm}^{-2}$  pour  $Ext_1$  et  $1,15 \text{ GW.cm}^{-2}$  pour  $Int_1$ . Le hublot  $P_1$  quant à lui, ne subit une irradiance que de  $0,04 \text{ GW.cm}^{-2}$ . Pour cette raison, avec la lentille de 1000 mm de focale,  $Ext_1$  et  $Int_1$  ont été endommagés dès les premiers tirs lasers à 0,4 J tandis que  $P_1$  est resté intact (Figure 4-34).

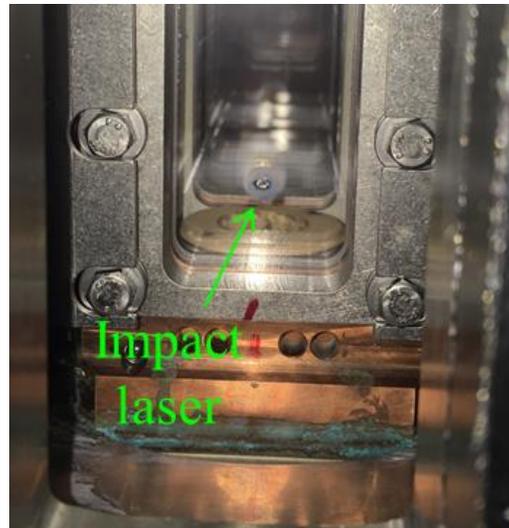


Figure 4-34 – Impact laser à 0,4 J sur Ext<sub>1</sub> (lentille de focalisation de 1000 mm)

Une solution pour diminuer l'irradiance au niveau des hublots de la chambre de combustion est d'utiliser une lentille de plus courte focale. En effet, en jouant sur ce paramètre le faisceau laser est focalisé sur une plus courte distance comme l'illustre la Figure 4-35, permettant d'étendre la surface du faisceau lorsque celui-ci traverse les hublots.

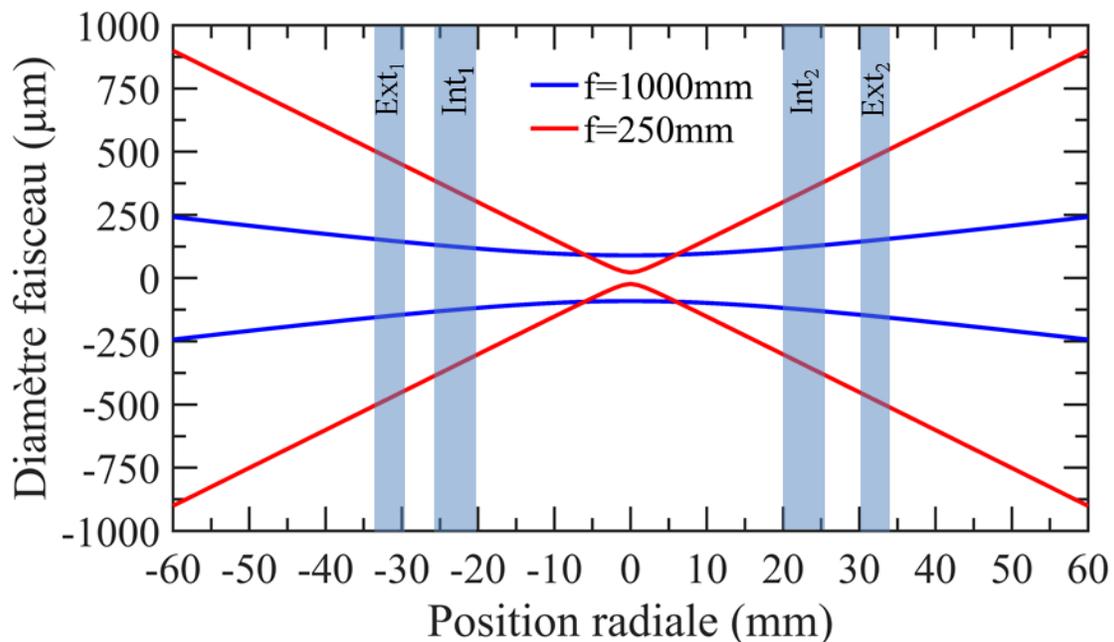


Figure 4-35 – Comparaison de l'évolution du diamètre du faisceau pour deux lentilles de focalisation ( $f=1000\text{ mm}$  et  $f=250\text{ mm}$ )

En utilisant une lentille convergente de 250 mm de focale, les irradiances subies par  $Ext_1$  et  $Int_1$  sont théoriquement réduites d'un ordre de grandeur ( $0,078 \text{ GW.cm}^{-2}$  et  $0,175 \text{ GW.cm}^{-2}$ ). De nouveaux tests de résistance à l'énergie laser sont effectués avec cette nouvelle lentille en dehors de HIPROX. Les hublots  $Ext_1$  et  $Int_1$  déjà endommagés sont démontés et placés sur le rail optique de la chaîne d'excitation à une distance représentative de leur position dans HIPROX par rapport à la nouvelle lentille de focalisation. Ces essais mettent en évidence que les hublots peuvent supporter jusqu'à une énergie de l'ordre de 0,4 J avec la lentille 250mm de focale (irradiance maximale de l'ordre de  $0,20 \text{ GW.cm}^{-2}$ ).

Des tirs laser sont focalisés avec la nouvelle lentille dans la chambre de combustion après remplacement des hublots. Malheureusement, si  $P_1$ ,  $Ext_1$  et  $Int_1$  restent intacts, cette fois-ci ce sont  $Int_2$  et  $Ext_2$  qui sont endommagés dès les premiers tirs lasers. Cet essai infructueux s'explique par la difficulté de positionner le point focal entre  $Int_1$  et  $Int_2$  de manière équidistante. En effet, la focalisation du faisceau est particulièrement raide dans cette zone étroite, une erreur de positionnement de seulement 3 mm peut ainsi mener à une irradiance de  $0,13 \text{ GW.cm}^{-2}$  sur  $Int_1$  contre  $0,24 \text{ GW.cm}^{-2}$  sur  $Int_2$ . Devant cette difficulté technique et le temps restreint du séjour au SINTEF, la chambre optique de combustion est finalement démontée pour la campagne de mesures Raman en oxyflamme.

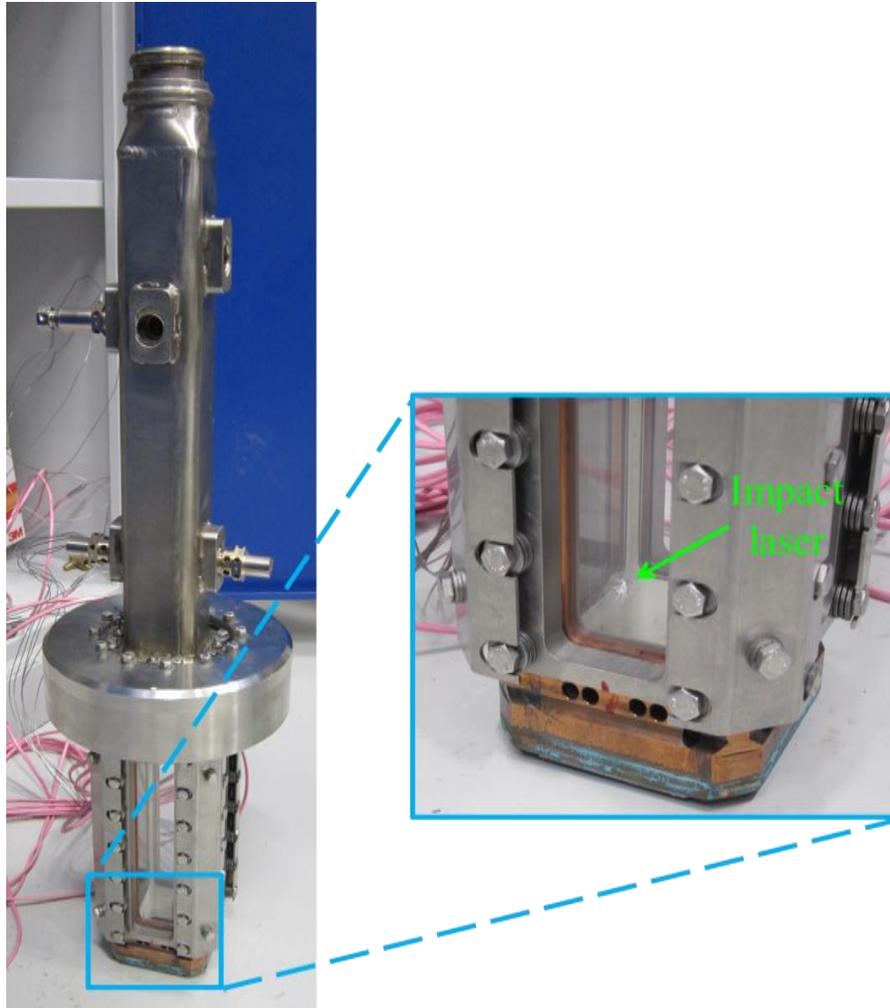


Figure 4-36 – Chambre de combustion démontée et impact laser à 0,4 J sur Ext<sub>2</sub> et Int<sub>2</sub> (lentille de 250 mm de focale)

- **Système de collection :**

L'autre difficulté rencontrée lors de mesures Raman dans des milieux confinés est la potentielle réduction de l'angle solide de collection due à la présence des parois [21] [28]. Si la chambre haute pression de HIPROX dispose de fenêtres optiques, celles-ci sont relativement étroites (45mm après prise en compte de l'épaulement) et éloignées du volume de mesures (190 mm). Le schéma technique en Figure 4-37 met en évidence que si la lentille de collection est placée en dehors de la chambre haute pression, l'angle solide de collection est d'abord limité par la fenêtre de la chambre haute pression dont l'ouverture est de seulement 4,2. Cet angle solide réduit implique d'office une perte de plus de 75% du signal collecté par rapport à la chaîne de collection du CORIA.

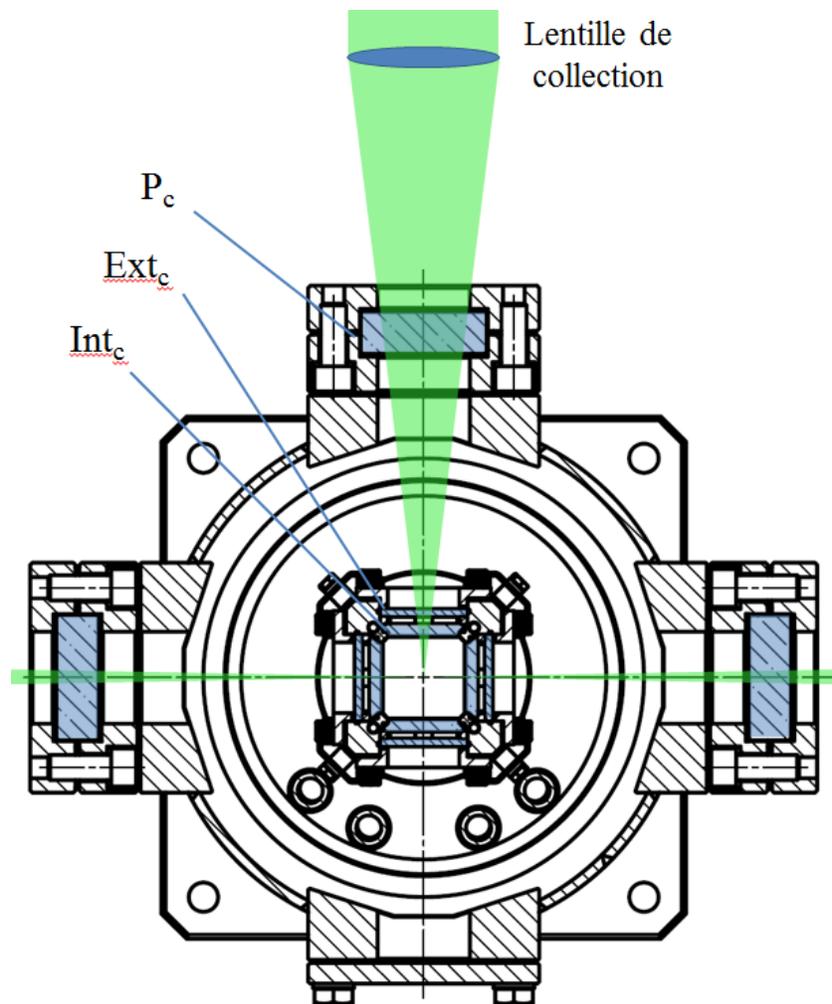


Figure 4-37 – Mise en évidence de l'angle solide de collection (dans l'axe du brûleur)

Afin de sonder une région proche de la sortie du brûleur sans pour autant dégrader l'angle solide déjà restreint, la hauteur du volume de mesures est fixée à 2 cm par rapport aux lèvres du brûleur (Figure 4-38 et Figure 4-39).

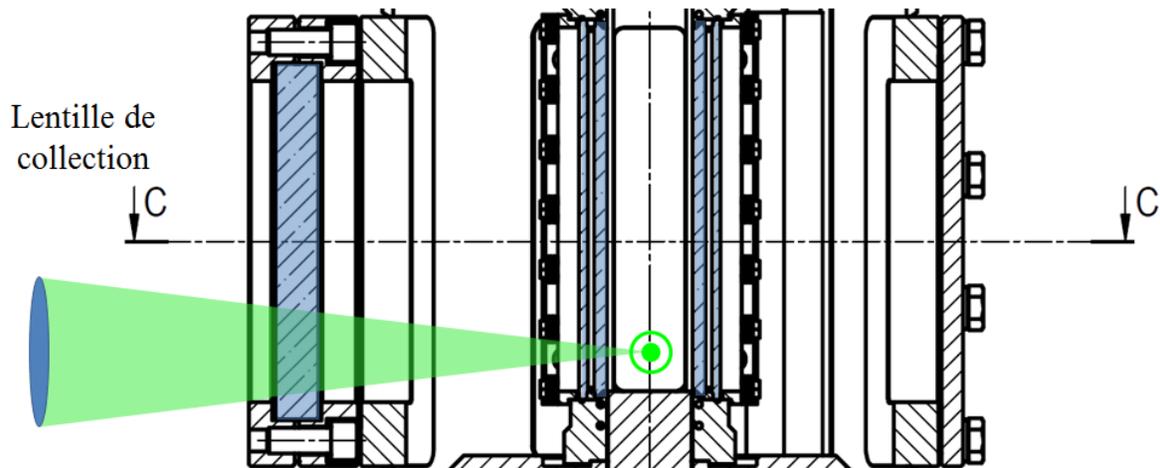


Figure 4-38 – Visualisation de l'angle solide de collection (dans l'axe du faisceau laser)

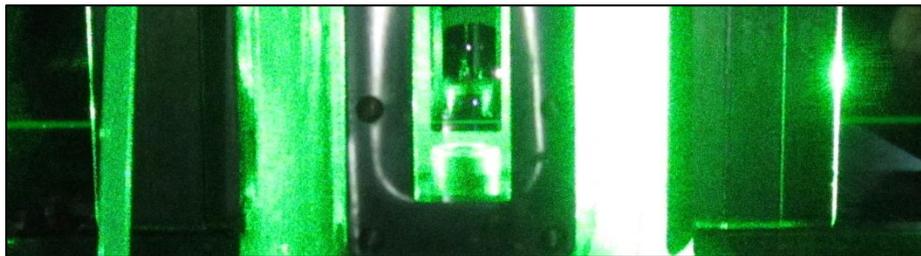


Figure 4-39 – Position du faisceau laser dans la chambre (dans l'axe du système de collection)

Le système de collection complet est présenté en Figure 4-40. Celui-ci est similaire à la chaîne de mesures Raman du CORIA et la majorité de ses éléments en est issue. Un télescope composé de deux lentilles convergentes  $L_1$  (300 mm de focale pour 75 mm de diamètre) et  $L_2$  (400 mm de focale pour 100 mm de diamètre) réimage d'abord le faisceau laser sur une fente spatiale ouverte à 500  $\mu\text{m}$ . La lumière est ensuite collimatée à l'aide d'une lentille convergente  $L_3$  (200 mm de focale pour 50 mm de diamètre) afin de traverser l'obturateur électro-optique de la chaîne Raman du CORIA (composé de la cellule de Pockels entre les deux polariseurs croisés). L'obturateur mécanique à 2 Hz est placé devant la fente spatiale et complète le système d'obturation du système de détection. Après absorption de la diffusion élastique par le filtre Notch, la lumière est réimagée par une dernière lentille  $L_4$  (300 mm de focale pour 50 mm de diamètre). Un périscope composé de deux miroirs circulaires de deux pouces de diamètre aligne l'image du faisceau sur la fente ouverte à 300  $\mu\text{m}$  d'un spectrographe Acton300i (Princeton instruments). Celui-ci est équipé d'un réseau de 600 traits/mm blasé à 400 nm qui disperse la lumière sur le capteur Bi-CCD (Princeton Pixis-400). Dans la chaîne Raman du CORIA, une lame demi-onde est placée à l'entrée du spectrographe afin de tenir compte de la sensibilité du réseau à la

polarisation de la lumière incidente. Par manque de place, cette lame n'est pas présente dans la chaîne de collection Raman du SINTEF.

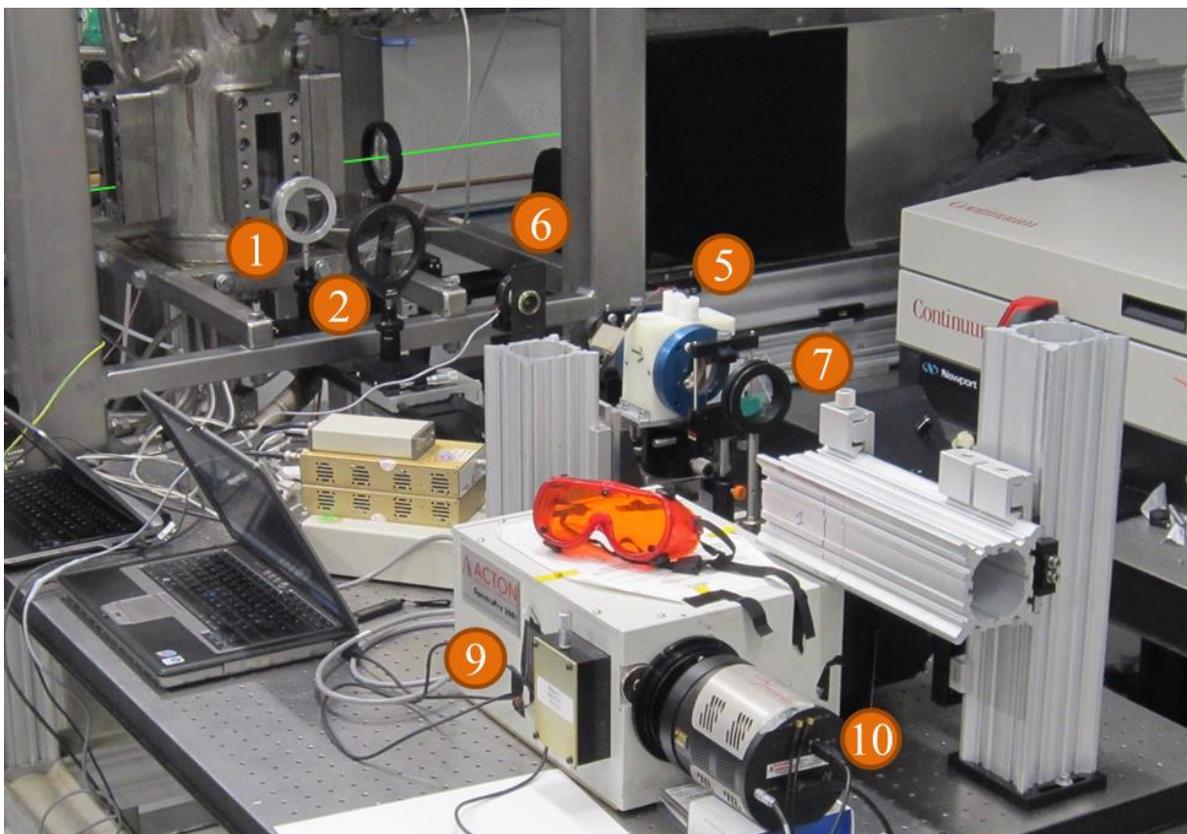
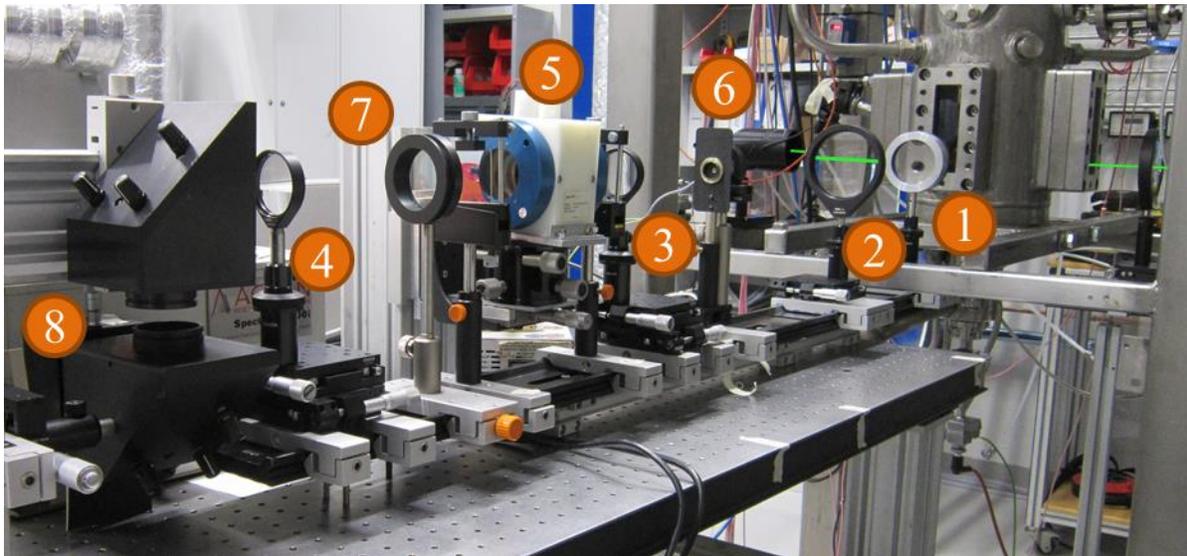


Figure 4-40 – Ensemble du système de collection (1 à 4 : lentilles convergentes ; 5 : obturateur électro-optique (Cellule de Pockels+polariseurs) ; 6 : obturateur mécanique+fente spatiale ; 7 : filtre Notch ; 8 : périscope ; 9 : spectrographe imageur ; 10 : Camera Bi-CCD)

Le grandissement de cette chaîne de collection permet de sonder une longueur de faisceau d'environ 4mm. Cette longueur mesurée plus étendue est rendue possible grâce à l'angle de collection plus réduit, respectant ainsi la tolérance angulaire de la cellule de Pockels évoquée en partie 2.2.4. La cellule de Pockels est contrôlée à l'aide du boîtier haute tension réglé à 5 kV et son ouverture de 1  $\mu$ s est synchronisée sur la sortie de l'impulsion laser.

Bien que toutes les mesures soient réalisées dans l'obscurité, l'ensemble de la chaîne de collection est recouverte de feuilles d'aluminium noires (Figure 4-41) afin de préserver la caméra des lumières parasites subsistantes dans la pièce (écran d'ordinateur, LED...).

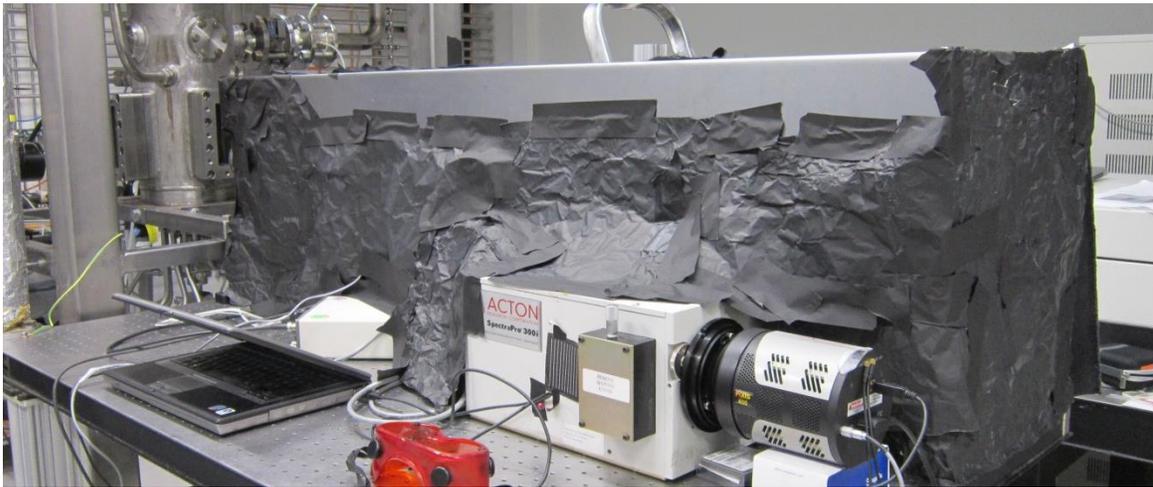


Figure 4-41 – Chaîne de collection entièrement capotée

### 4.3.3 Mesures Raman mono-coups en oxyflamme turbulente

Dans cette partie, les mesures réalisées avec la chaîne Raman du SINTEF sont décrites puis commentées pour plusieurs cas d'acquisition en oxyflamme. Pour cette campagne, les mesures sont effectuées au sein de HIPROX, sans la chambre de combustion, 2 cm au-dessus du centre du brûleur. L'énergie par impulsion laser est de 0,41 J. Les mesures 1D sont enregistrées à une fréquence de 2 Hz (limite imposée par l'obturateur mécanique) et pour deux résolutions spatiales différentes (4 ROI de 1 mm et 8 ROI de 500  $\mu$ m) en changeant le *binning* de la caméra.

Trois cas d'oxyflammas d'une puissance de 8kW sont étudiés en faisant varier la richesse et  $O_2C$ , la proportion d' $O_2$  dans le mélange  $CO_2+O_2$  (Tableau 4-2). Pour des raisons de sécurité, toutes les mesures sont effectuées en conservant la pression atmosphérique du fait de l'absence de la chambre de combustion dans HIPROX. Le  $CO_2$  injecté dans le brûleur n'est pas préchauffé et un écoulement de  $CO_2$  à température ambiante refroidit l'enceinte de la chambre haute pression.

Tableau 4-2 – Points de fonctionnement de HIPROX (à pression atmosphérique)

Oxyflamme	Débit $CH_4$	Débit $O_2$	Débit $CO_2$	Richesse	$O_2 C$
1	13 nL.min <sup>-1</sup>	35 nL.min <sup>-1</sup>	70 nL.min <sup>-1</sup>	0,74	33,3 %
2	13 nL.min <sup>-1</sup>	37 nL.min <sup>-1</sup>	68 nL.min <sup>-1</sup>	0,70	35,2 %
3	13 nL.min <sup>-1</sup>	39 nL.min <sup>-1</sup>	66 nL.min <sup>-1</sup>	0,67	37,1 %

Pour ces points de fonctionnement, les oxyflammas sont d'un bleu intense du fait de la forte proportion en oxygène et adoptent une forme convergente puis divergente typique d'un brûleur swirl, comme le montre la photographie en Figure 4-42. Le faisceau laser, dont la position est schématisée, traverse de part en part le début de l'évasement de la flamme.



Figure 4-42 – Photographie d'une oxyflamme avec la position du faisceau laser

Dans cette région où l'écoulement est fortement turbulent, les spectres instantanés sont marqués par une forte variabilité tir-à-tir. En Figure 4-43, des exemples de spectres mono-coups acquis à une résolution spatiale de 1 mm montrent l'alternance de zones de gaz frais et de gaz brûlés pour une même position radiale.

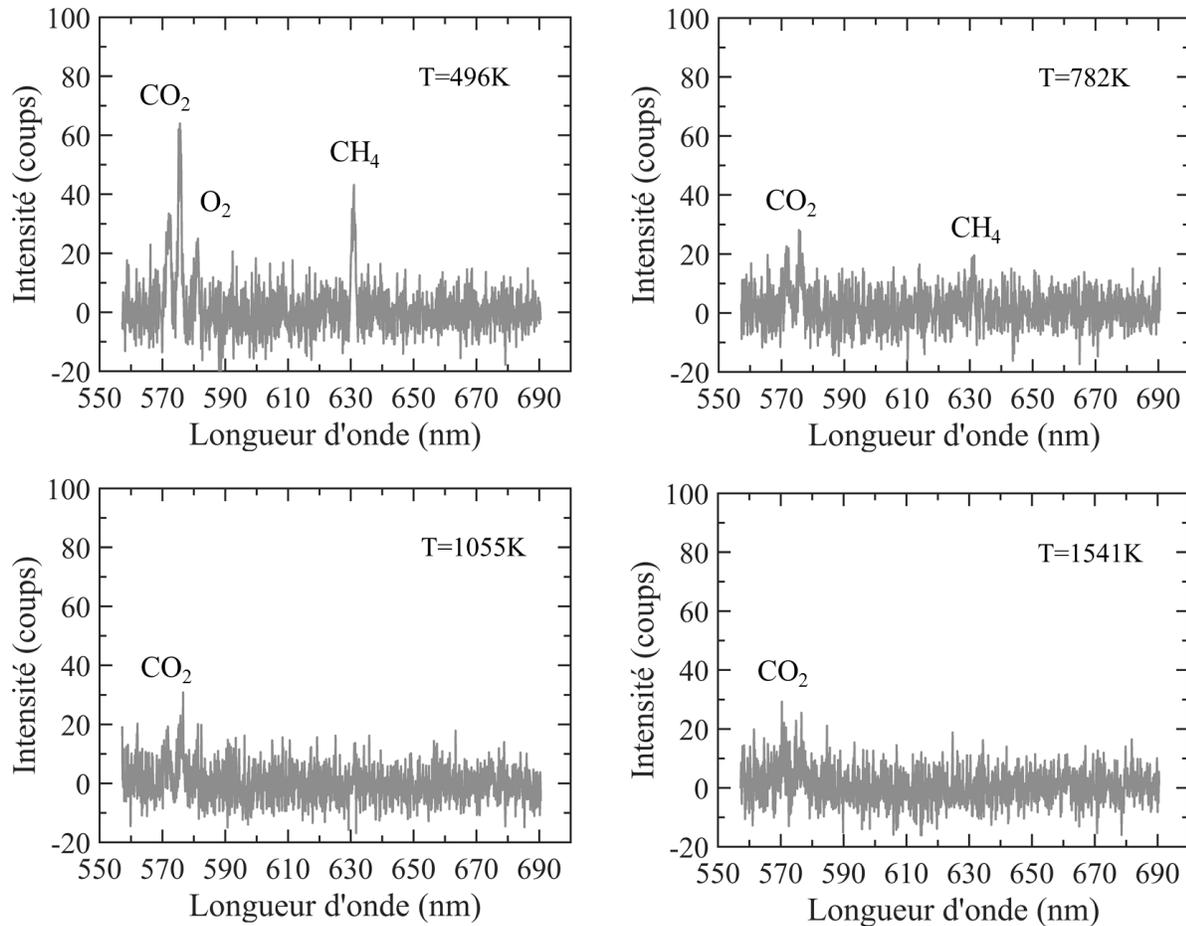


Figure 4-43 – Exemples de spectres mono-coups dans l'oxyflamme 1 (avec 1 mm de résolution spatiale)

Ces spectres mono-coups sont caractérisés par un signal peu intense, du fait de la faible énergie de l'impulsion laser et de l'angle solide réduit. Dans les gaz frais et pour la plus forte résolution spatiale (1 mm), le RSB de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{O}_2$  ne dépasse pas 6 et 3 respectivement. Ce RSB, particulièrement faible alors que la température du prémélange reste modérée (500 K) et que la réaction chimique n'a a priori pas encore débutée, rend ces molécules réactives non-détectables (RSB inférieur à 2) dès que la température approche les 800 K. Le  $\text{CO}_2$ , qui est la molécule majoritaire de l'écoulement, est caractérisé par un RSB plus important, et est donc détectable sur une plus grande gamme de température. Le RSB du  $\text{CO}_2$  diminue ainsi de 15 à 500 K jusqu'à une valeur comprise entre 2 et 4 à partir de 1500 K. Les autres produits de combustion ( $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) sont quant à eux non-détectables (RSB inférieur à 1).

Devant la difficulté à détecter les espèces réactives et les produits de combustion avec si peu de signal, la procédure de post-traitement de mesures de température et de concentration est limitée dans cette étude aux spectres mono-coups du  $\text{CO}_2$ . Les spectres synthétiques du  $\text{CO}_2$  sont calculés en utilisant une fonction d'appareil approximée par une fonction gaussienne. La largeur à mi-hauteur de cette

dernière est extraite pour chaque ROI à partir de la minimisation du spectre moyen de  $N_2$  collecté dans l'air ambiant (Figure 4-44) préalablement aux mesures en oxyflammes.

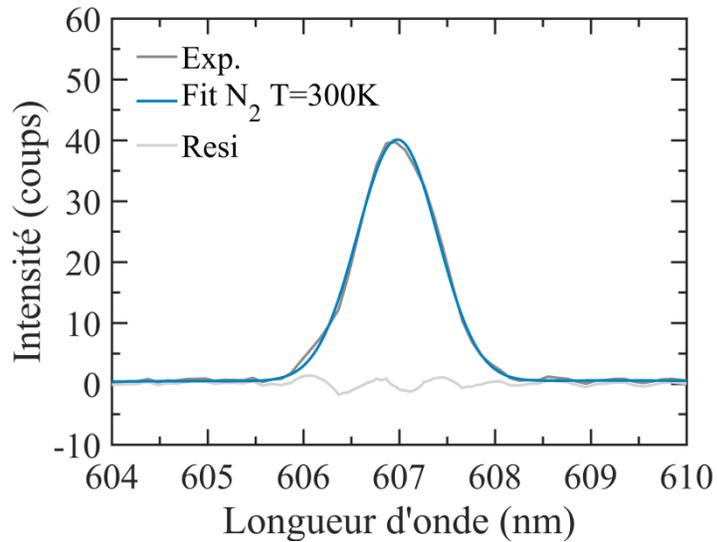


Figure 4-44 – Extraction de la fonction d'appareil (fonction Gaussienne) à partir du spectre de  $N_2$  de l'air ambiant

Une fois les fonctions d'appareils extraites, la procédure de minimisation est appliquée sur un échantillon de 400 spectres 1D mono-coups du  $CO_2$  pour les trois cas d'oxycombustion. Les bornes pour la minimisation des spectres sont les mêmes que celles déterminées dans la partie 4.1.2 pour la justesse des mesures de  $T_{CO_2}$ . Quelques exemples de ces spectres minimisés pour une résolution spatiale de 1 mm pour l'oxyflamme 1 sont disponibles en Figure 4-45.

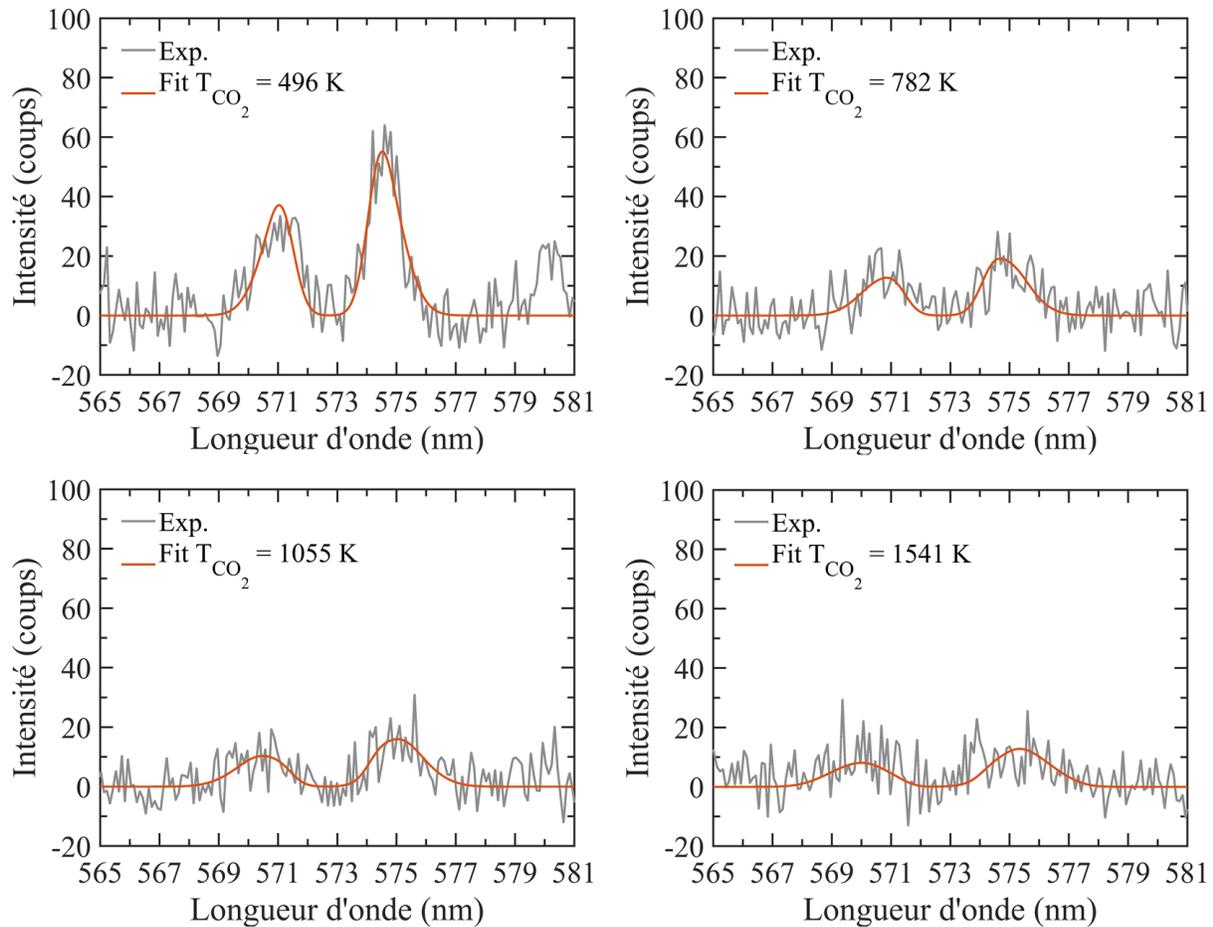


Figure 4-45 – Minimisation de spectres mono-coups du CO<sub>2</sub> acquis dans l'oxyflamme 1 (avec 1mm de résolution spatiale)

Les spectres synthétiques du CO<sub>2</sub> sont ici particulièrement lisses à cause de la largeur de la fonction d'appareil (0,89nm à mi-hauteur) du système de détection du SINTEF par rapport à celle du CORIA (0,67nm à mi-hauteur). En dépit de cette sensibilité moindre, la déformation du spectre de CO<sub>2</sub> avec la température est bien restituée par la minimisation et les températures mesurées sont cohérentes avec la baisse d'intensité du signal liée à la dilatation thermique des gaz (voir Figure 4-46). De plus, la surface du signal Raman du CO<sub>2</sub> est correctement reproduite malgré le bruit important caractérisant les spectres mono-coups. Ainsi, la robustesse de la procédure de post-traitement permet d'exploiter les spectres Raman et de mesurer ainsi de manière simultanée la température et la densité moléculaire du CO<sub>2</sub>.

Ces mesures multi-scalaires sont effectuées pour les trois cas de flammes à deux résolutions spatiales et compilées en Figure 4-46. Une courbe de température en fonction de la densité moléculaire du CO<sub>2</sub> fournie par la modélisation Cantera 1D d'une flamme plate de prémélange est également tracée pour

les trois conditions d'oxyflammes. Cette courbe est uniquement tracée à titre indicatif pour mieux rendre compte de la dilatation thermique du CO<sub>2</sub> dans une flamme de référence.

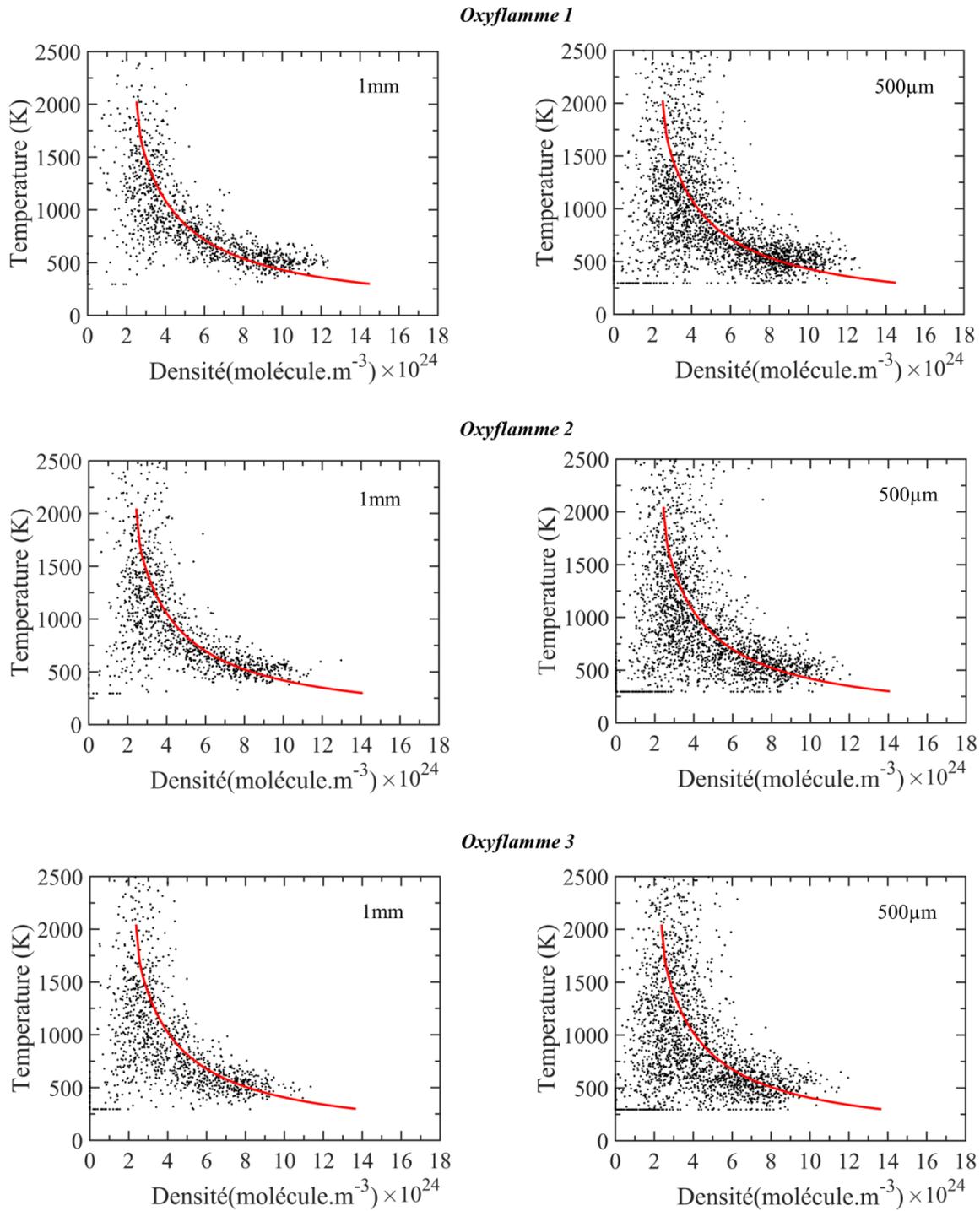


Figure 4-46 – Nuages de mesures mono-coups de température et de densité moléculaire du CO<sub>2</sub> pour les trois oxyflammes et pour deux résolutions spatiales

L'évolution de la densité moléculaire du  $\text{CO}_2$  en fonction de la température adopte un comportement typique d'une dilatation de gaz, avec une chute brutale de la densité moléculaire entre 300 K et 900 K suivie d'une diminution plus douce pour les températures supérieures à 1000 K. Ce comportement est reproduit de manière similaire pour les trois conditions de prémélange. Le changement de proportion de  $\text{CO}_2$  de l'oxyflamme 1 (59,3 % de  $\text{CO}_2$ ) à l'oxyflamme 3 (55,6%) mène à un décalage progressif du nuage de mesures vers la gauche du graphique. Ce comportement est reproduit pour les deux résolutions spatiales, ce qui montre que la justesse de la technique est conservée même pour des résolutions spatiales de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$ .

Si les nuages de mesures mono-coups sont assez corrects, ceux-ci sont très dispersés pour les trois conditions de flammes. Bien que les oxyflames sondées soient fortement turbulentes, ces fluctuations importantes de température et de densités moléculaires proviennent avant tout des incertitudes sur les mesures mono-coups dues au faible RSB des spectres du  $\text{CO}_2$ . Cet effet est particulièrement visible en changeant la résolution spatiale. En passant de 1 mm à 500  $\mu\text{m}$ , le RSB global est divisé par 2, entraînant une dispersion plus importante du nuage de mesures pour les mêmes conditions de flammes. Par exemple, la température mesurée dans l'oxyflamme 1 à partir de spectres mono-coups assimilables aux gaz frais est égale à  $508\text{K} \pm 72\text{ K}$  pour une résolution spatiale de 1 mm (RSB de 15), contre  $512\text{ K} \pm 116\text{ K}$  pour une résolution spatiale de 500  $\mu\text{m}$  (RSB de 7). Ainsi, la diminution du RSB avec la résolution spatiale augmente l'incertitude des mesures de température mono-coups, sans pour autant dégrader leur température moyenne. Néanmoins, lorsque le RSB devient trop faible, la minimisation peut diverger faute de signal, menant à des mesures de températures aberrantes comme cela est visible sur la Figure 4-46 (présence d'une ligne de points à 296 K, c'est-à-dire la valeur minimale imposée à la température durant la minimisation).

Les fortes incertitudes caractérisant les premières mesures effectuées au SINTEF ne permettent pas d'aller plus loin dans l'interprétation des mesures pour l'analyse de ces trois oxyflames. Néanmoins, ces premières mesures mono-coups de température et de densités moléculaires du  $\text{CO}_2$  constituent une solide preuve de la faisabilité de l'intégration d'une technique de mesures initialement développée en laboratoire, à une installation d'échelle semi-industrielle pour l'étude de la combustion turbulente. Des efforts supplémentaires doivent certes être fournis afin d'augmenter le signal des spectres et réduire les incertitudes de mesures, mais ces premiers résultats obtenus dans des conditions pourtant défavorables (énergie laser à 0,4J au lieu des 0,6J atteignables, combustion à pression atmosphérique...), sont très encourageants quant à la poursuite du développement de la chaîne de mesures Raman au SINTEF.

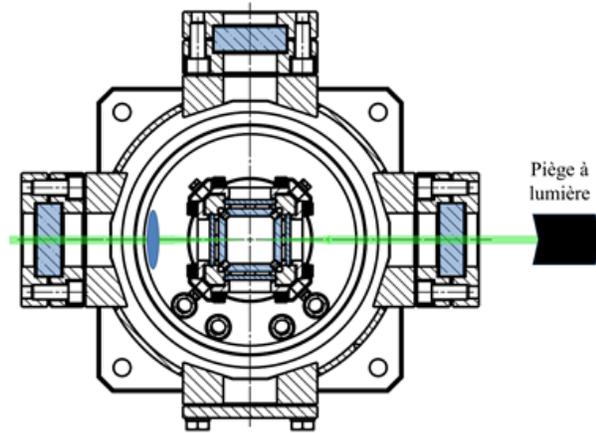
#### 4.3.4 Perspectives d'amélioration

Les résultats précédents permettent d'apporter une réponse positive à l'étude de faisabilité de l'intégration de la technique de mesures sur HIPROX. Néanmoins, la chaîne de mesures développée lors du séjour au SINTEF nécessite encore plusieurs améliorations avant que les résultats des campagnes de mesures ne soient exploitables pour l'analyse des mécanismes d'oxycombustion turbulente diluée au  $\text{CO}_2$ . À l'heure actuelle, le principal point faible de la chaîne Raman du SINTEF est la faiblesse du signal collecté, ce qui limite les mesures à l'espèce majoritaire de l'écoulement (ici le  $\text{CO}_2$ ), mais cause également d'importantes incertitudes sur la mesure de température et de concentration de cette molécule. Cette partie propose quelques pistes d'amélioration pour augmenter l'intensité des spectres et ainsi rendre les mesures multi-scalaires mono-coups de meilleure qualité.

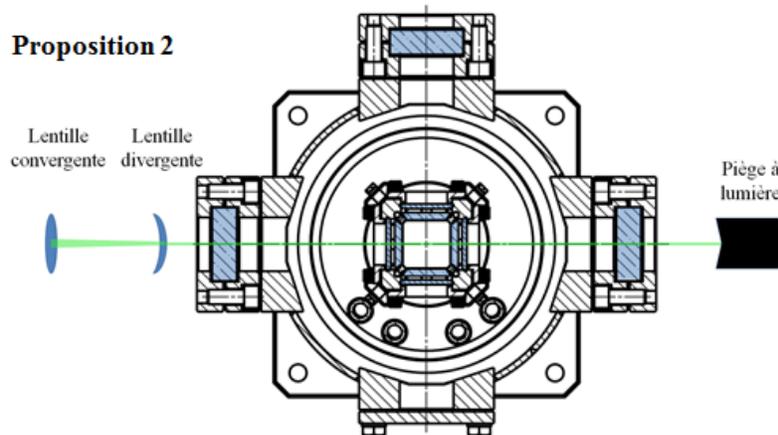
- **Système de focalisation**

À cause de la forte irradiance subie par les hublots de la chambre de combustion, cette dernière a dû être démontée pour les campagnes de mesures, limitant ainsi l'étude à l'analyse d'oxyflamme à pression atmosphérique. Un des premiers objectifs pour la suite du développement de la chaîne Raman du SINTEF est donc de résoudre ce problème d'endommagement systématique des hublots par le faisceau laser. En effet, lever cette difficulté permettrait d'une part d'étudier les oxyflames à haute pression (c'est-à-dire dans les mêmes conditions que celles rencontrées en industrie), et d'autre part d'améliorer la qualité des mesures grâce au plus fort signal. En effet, l'intensité Raman du signal étant proportionnel à la densité moléculaire, une pression de 8 bars permettrait théoriquement de multiplier le signal reçu par la caméra d'un facteur 8. Par ailleurs, un changement de la stratégie de focalisation du faisceau dans la chambre permettrait également d'utiliser le laser Agilite du SINTEF à ses pleines capacités (600 mJ au lieu de 400 mJ). Plusieurs solutions, illustrées en Figure 4-47, sont proposées dans les prochains paragraphes.

**Proposition 1**



**Proposition 2**



**Proposition 3**

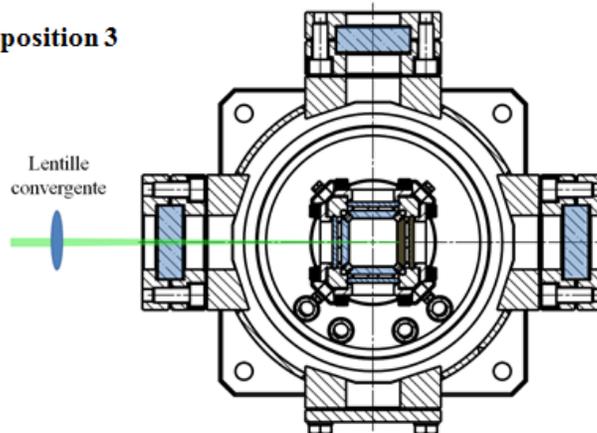


Figure 4-47 – Propositions de stratégie de focalisation du laser dans HIPROX

Une première solution consisterait à utiliser une lentille d'une distance focale encore plus courte que 250 mm (proposition 1 de la Figure 4-47). Par exemple, en utilisant une lentille de 150 mm de focale, l'irradiance aux hublots  $Int_1$  et  $Int_2$  ne seraient que de  $0.06 \text{ GW.cm}^{-2}$  à  $0,4 \text{ J}$  c'est-à-dire bien en dessous

du seuil d'endommagement des hublots expérimentalement estimé à  $0,20 \text{ GW.cm}^{-2}$ . De plus, avec cette lentille, le point focal pourrait être positionné à  $\pm 10 \text{ mm}$  sans risque d'endommager les hublots internes (contre  $\pm 3 \text{ mm}$  avec la lentille de  $250 \text{ mm}$ ). Cette solution simple présente néanmoins des désavantages importants. Le premier inconvénient est qu'il faut placer la lentille à l'intérieur de la chambre haute pression (dont le rayon est de  $200 \text{ mm}$ ). Outre cet aspect peu pratique, les flux de chaleur à l'intérieur de l'enceinte sont susceptibles de soumettre la lentille à des contraintes thermiques qui peuvent altérer ses propriétés optiques. De plus, avec une lentille de si courte focale, l'irradiance théorique au point focal est de  $86 \text{ GW.cm}^{-2}$ , c'est-à-dire presque trois fois supérieure au seuil de tolérance de l'air à pression atmosphérique pour l'optique linéaire ( $34 \text{ GW.cm}^{-2}$  [23]). Ainsi, il y aurait une forte probabilité d'apparition de phénomènes optiques non-linéaires (claquage optique, diffusion Raman stimulée...) empêchant le bon déroulement des campagnes de mesures par diffusion Raman spontanée.

Pendant la campagne de mesures avec la lentille de  $250 \text{ mm}$ , aucun de ces phénomènes optiques parasites n'a été observé. En effet, l'irradiance calculée au point de focalisation était de seulement  $32 \text{ GW.cm}^{-2}$ . Cette valeur reste toutefois très proche du seuil de claquage. L'utilisation de lentilles de courtes focales pour permettre au laser de traverser les hublots ne constituent donc pas une solution pérenne pour réaliser des campagnes de mesures dans l'objectif d'étude de la combustion à haute pression.

Une deuxième stratégie consisterait alors à ne plus focaliser le faisceau au sein de la chambre. En sortie du bloc laser, le laser est collimaté en un faisceau d'environ  $7,5 \text{ mm}$  de diamètre. Ce diamètre est bien trop important par rapport à la résolution spatiale nécessaire pour décrire une flamme. Toutefois, en utilisant une lentille convergente suivie d'une lentille divergente, il est possible de collimater le faisceau en un diamètre plus réduit. Sachant que le seuil de claquage des hublots a été déterminé expérimentalement à environ  $0,20 \text{ GW.cm}^{-2}$ , les hublots peuvent donc supporter une tâche laser d'environ  $600 \mu\text{m}$  diamètre pour une énergie de  $400 \text{ mJ}$ . Ce diamètre de faisceau peut être obtenu à l'aide d'optiques de dimensions standards, par exemple une lentille convergente de  $500 \text{ mm}$  de focale suivie d'une lentille divergente de  $40 \text{ mm}$  de focale éloignée de  $440 \text{ mm}$  (proposition 2 de la Figure 4-47). Avec ce montage assez compact, une irradiance constante de  $0,17 \text{ GW.cm}^{-2}$  serait obtenue tout le long du trajet optique, permettant de traverser tous les hublots sans risque tout en conservant une résolution spatiale du même ordre de grandeur que celles des mesures 1D effectués jusqu'à présent ( $500 \mu\text{m}$  et  $1 \text{ mm}$ ). De plus, avec cette irradiance deux cents fois inférieure au seuil d'apparition de phénomènes optiques non-linéaires, les mesures par diffusion Raman spontanée ne seraient pas entravées, et ceci pour toute la gamme de pression (de 1 à 10 bars).

Toutefois, si jamais des résolutions spatiales plus importantes étaient nécessaires, une dernière solution plus radicale peut être proposée (proposition 3 de la Figure 4-47). Il s'agit de volontairement déplacer le point de focalisation en dehors de la chambre optique de combustion. Par exemple, en utilisant uniquement une lentille convergente de 500 mm de focale, et en focalisant le faisceau 2 cm après le centre du brûleur, le diamètre de la tache laser est au moins supérieur à  $600\mu\text{m}$  sur  $\text{Ext}_1$  et  $\text{Int}_1$ , puis égal à environ  $325\mu\text{m}$  au centre du brûleur. Ainsi cette méthode de focalisation amènerait l'énergie laser jusqu'au centre du brûleur sans endommager les hublots en amont, avec une résolution spatiale importante au niveau du volume de mesure et en conservant l'irradiance faible ( $0,64\text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) nécessaire aux mesures en pression. Le faisceau focalisé serait ensuite stoppé par des plaques remplaçant les hublots  $\text{Int}_2$  et  $\text{Ext}_2$  pour maintenir le confinement de la flamme dans la chambre. La principale difficulté ici est d'identifier un matériau pour confectionner ces plaques de remplacement, qui soit capable d'absorber une irradiance élevée ( $7,75\text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et de supporter d'importants flux thermiques. Ces plaques opaques, si possibles moins onéreuses et moins fragiles que les hublots en silice fondue, pourraient être remplacées en fonction de leur degré d'endommagement entre plusieurs campagnes de mesures et allumages de HIPROX.

Parmi les trois solutions, la deuxième proposition constitue le meilleur compromis. En effet, bien que le faisceau collimaté limite la résolution spatiale à environ  $600\mu\text{m}$ , cette stratégie de focalisation est adaptée aux mesures Raman en pression et ne requiert aucune adaptation particulière vis-à-vis de HIPROX pour être mise en place (pas d'optique à l'intérieur, hublots d'origine conservés...).

- **Système de collection**

En plus des modifications du système de focalisation, des pistes d'amélioration des mesures peuvent être explorées du côté la chaîne de collection Raman du SINTEF.

Le principal levier d'action pour augmenter la quantité de signal recueillie par la caméra est l'angle de collection du système. Avec la chaîne de collection utilisée durant la campagne de mesure, celui-ci est limité par la largeur des fenêtres optiques de la chambre haute pression (45mm). Le seul moyen de s'affranchir de cette contrainte et d'augmenter l'ouverture du système est de placer la lentille de collection à l'intérieur de l'enceinte haute pression, comme illustré en Figure 4-48.

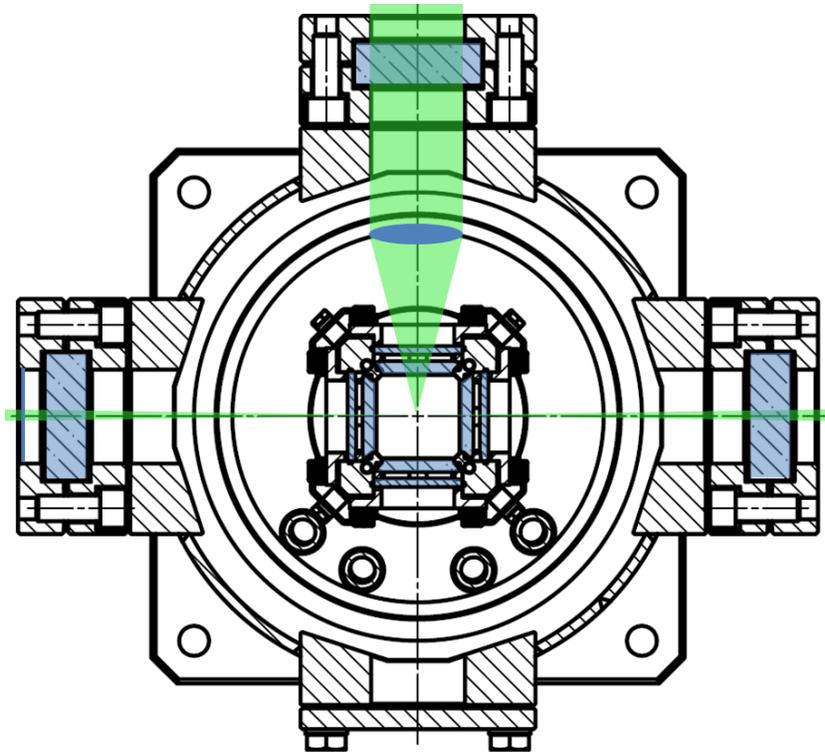


Figure 4-48 – Proposition de stratégie collection de la diffusion Raman spontanée dans HIPROX

En utilisant une lentille de collection de 45 mm de diamètre placée à l'intérieur de l'enceinte, la lumière Raman diffusée est collimatée en un tube de 45 mm qui peut traverser la fenêtre optique de la chambre haute pression sans aucune perte de signal. La distance focale de cette lentille de collection serait définie entre un compromis entre la proximité de la flamme et les contraintes thermiques associées et l'ouverture optique désirée. Par exemple, l'utilisation d'une lentille de 90 mm de focale permettrait de retrouver une ouverture optique de 2, c'est-à-dire un gain potentiel en signal collecté de 400 % par rapport à la configuration actuelle. Cette meilleure ouverture s'associerait à une réduction de la longueur du volume de mesure pouvant être mesurée (à cause de la tolérance angulaire de la cellule de Pockels) mais qui resterait tout de même de l'ordre de 3 mm.

La modification des autres éléments composants de la chaîne de collection est plus anecdotique en terme de gain de signal. Le traitement anti-reflet des trois lentilles ainsi que l'ajout de la lame demi-onde en entrée du spectrographe permettrait d'avoir une augmentation du signal comprise entre 10% et 20%.

En dehors de l'intensité du signal, l'affinement de la fonction d'appareil constitue une voie non-négligeable d'amélioration de la qualité des mesures par ajustement de spectres, notamment pour les

mesures de température. En effet, il a été vu dans les chapitres précédents qu'une amélioration de la résolution spectrale permettait d'améliorer la sensibilité de spectres synthétiques et de réduire la dispersion des mesures mono-coups.

- **Améliorations attendues**

Le Tableau 4-3 compare les incertitudes de mesures de température obtenues à partir de spectres mono-coups du CO<sub>2</sub> selon plusieurs scénarii d'améliorations. Les performances avec la chaîne actuelle sont d'abord rappelées pour les mesures en gaz frais et en gaz brûlés de l'oxyflamme 1, pour les deux résolutions spatiales et pour une énergie de 400 mJ par impulsion. Ces performances sont ensuite estimées pour deux nouvelles conditions de mesures. La première consiste seulement à considérer comme possible les mesures en haute pression, indépendamment de la stratégie de focalisation utilisée. Cette première amélioration, considérée comme prioritaire, est complétée dans un deuxième scénario par l'amélioration du système de collection. Celle-ci ne consiste ici qu'à placer la lentille de collection à l'intérieur de HIPROX afin d'avoir une collection d'une ouverture de 2.

Tableau 4-3 – Performances actuelles et prévues de la chaîne Raman du SINTEF

Configuration	Résolution spatiale	Gaz frais ( $T \approx 500\text{K}$ et $X_{\text{CO}_2}=59\%$ )		Gaz brûlés ( $T \approx 2000\text{K}$ et $X_{\text{CO}_2}=69\%$ )	
		<i>RSB</i>	<i>Incertitudes</i>	<i>RSB</i>	<i>Incertitudes</i>
Actuelle	1 mm	15	$\pm 72\text{ K}$	2-3	$> \pm 300\text{ K}$
	500 $\mu\text{m}$	7-8	$\pm 116\text{ K}$	1-2	$> \pm 300\text{ K}$
Focalisation améliorée	1 mm	150	$\approx \pm 30\text{ K}$	20	$\approx \pm 130\text{ K}$
	500 $\mu\text{m}$	75	$\approx \pm 45\text{ K}$	10	$\approx \pm 170\text{ K}$
Focalisation et Collection améliorées	1 mm	450	$\approx \pm 30\text{ K}$	80	$\approx \pm 75\text{ K}$
	500 $\mu\text{m}$	225	$\approx \pm 30\text{ K}$	35	$\approx \pm 100\text{ K}$

L'adaptation du système de focalisation pour les mesures en haute pression permettrait d'avoir un gain d'environ 10 sur l'intensité des spectres mono-coups du CO<sub>2</sub>. Ainsi à une résolution de 1mm, le RSB du CO<sub>2</sub> serait d'environ 150 à 500K, et de 20 dans les gaz brûlés. Ce RSB est du même ordre de grandeur

que celui du CO<sub>2</sub> dans l'oxyflamme laminaire étudiée en partie 4.2 acquis à 200 $\mu$ m de résolution spatiale avec la chaîne Raman du CORIA, et où les incertitudes de mesures de température étaient égales à  $\pm 15$  K dans les gaz frais et à  $\pm 110$  K dans les gaz brûlés. En tenant compte de la résolution spectrale moindre de la chaîne Raman du SINTEF par rapport à celle du CORIA, les incertitudes sur la mesure de température sont majorées à  $\pm 30$  K dans les gaz frais  $\pm 130$  K dans les gaz brûlés. Ainsi, cette multiplication d'un facteur 10 du RSB permettrait de diminuer de près de 50 % les incertitudes sur la mesure de température pour une même résolution spatiale par rapport à la configuration actuelle.

L'amélioration du système de collection associée à celle du système d'amélioration permet d'augmenter une nouvelle fois le RSB. À 500  $\mu$ m, celui-ci serait de 225 dans les gaz frais et de 35 dans les gaz brûlés. Cette valeur de RSB est similaire à celui de l'oxyflamme laminaire, mais acquis à une résolution spatiale de 330  $\mu$ m. Ainsi, les incertitudes de mesures de températures sont estimées à  $\pm 100$  K dans les gaz brûlés, soit de l'ordre de 5 % à 2000 K. Les incertitudes à basse température sont quant à elles fixées à  $\pm 30$  K, en considérant qu'à fort RSB celles-ci ne dépendent plus que de la sensibilité du spectre (limitée au SINTEF par la largeur de la fonction d'appareil).

Ainsi en mettant en place les différentes stratégies d'améliorations proposées, des mesures 1D mono-coups d'une résolution spatiale de 500  $\mu$ m d'une qualité relativement peu éloignée de celles effectuées au CORIA à 330  $\mu$ m sont attendues pour une énergie par impulsion de 400 mJ. Ces prévisions ne concernent que les mesures de température, mais l'augmentation du signal permettrait également d'étendre les mesures effectuées à d'autres espèces comme le CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, qui seraient enfin détectables sur une gamme étendue de température.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette thèse s'inscrit dans la poursuite d'un travail initié par le CORIA il y a maintenant plus de 10 ans pour le développement d'une plateforme de mesures multi-scalaires par diffusion Raman spontanée pour l'analyse de la combustion turbulente et des milieux hors-équilibre. La stratégie adoptée pour les mesures simultanées de température et de concentrations multi-espèces repose sur le post-traitement des spectres Raman par la simulation et la minimisation de spectres synthétiques, quand les autres chaînes de mesures Raman privilégient plutôt les mesures couplées Rayleigh/Raman avec les méthodes par inversion de matrice. L'approche par ajustement de spectres présente plusieurs avantages (mesures absolues de température, méthode insensible à la diffusion élastique de la lumière, soustraction rigoureuse des interférences lumineuses...) malgré une détectabilité réduite par rapport aux mesures Rayleigh/Raman mono-coups.

Le protocole expérimental déjà existant a été amélioré afin d'accroître la fiabilité des mesures instantanées par ajustement des spectres de diffusion Raman des espèces majoritaires de combustion. Tout d'abord, plusieurs améliorations technologiques majeures ont été apportées au dispositif expérimental afin d'accroître l'intensité des signaux Raman des espèces collectés en mono-coup. Le système d'excitation a été mis à niveau, permettant d'atteindre des énergies par impulsion laser de l'ordre de 1,8 J au lieu de 1,2 J, pour des durées d'impulsion d'environ 1  $\mu$ s, soit assez longues pour éviter l'apparition d'effets optiques non-linéaires (diffusion Raman stimulée, claquage optique...) mais également suffisamment courtes pour respecter les échelles temporelles requises pour la description des écoulements turbulents. Avec le remplacement du spectrographe-imageur par un modèle plus performant et limitant les effets d'astigmatismes, le rapport signal sur bruit des spectres mono-coups a été augmenté, et la résolution spectrale des mesures améliorée.

Initialement limité à la modélisation du spectre Raman des molécules diatomiques, le code de simulation de spectres synthétiques développé au CORIA a également été enrichi en intégrant des tables de transitions Raman adaptées à la simulation des spectres de CO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> à haute température. Pour le CO<sub>2</sub>, une base de données récente et spécifiquement conçue pour des applications de diagnostic optique de combustion a été identifiée dans l'objectif de mesures de température et de concentration par minimisation de spectres. Cette table spectroscopique contient plusieurs centaines de transitions calculées par méthode algébrique pour une simulation du spectre purement vibrationnel de CO<sub>2</sub> jusqu'à environ 2200 K. Afin de limiter l'impact de la non-modélisation de la partie rotationnelle du spectre sur la justesse

des mesures, la minimisation des spectres de  $\text{CO}_2$  est effectuée sur des bornes réduites. Pour  $\text{CH}_4$ , la modélisation s'appuie sur une nouvelle base de données spectroscopiques, fournie par Badr Amyay de l'Institut Carnot de Bourgogne, contenant la bande froide  $P_0 \rightarrow P_2$  du spectre mais aussi les deux premières bandes chaudes  $P_1 \rightarrow P_3$  et  $P_2 \rightarrow P_4$  permettant ainsi une simulation de l'activité Raman de l'hydrocarbure jusqu'à 1450 K, quand les bases de données de  $\text{CH}_4$  implantées dans la librairie RAMSES sont limitées à une simulation jusqu'à 900 K. Grâce à ce nouveau potentiel pour les mesures par ajustement et avec l'amélioration du dispositif expérimental, le front de flamme d'une flamme de prémélange de type bec Bunsen méthane/air à la stœchiométrie a été caractérisée à la fois en température et en concentrations multi-espèces. La fiabilité de ces mesures mono-coups a été confirmée sur une large gamme de température et de densités moléculaires grâce à une comparaison avec les résultats obtenus par la simulation numérique d'une flamme 1D. À une résolution spatiale de 330  $\mu\text{m}$ , la justesse des mesures de température et de densité moléculaire de  $\text{N}_2$  dans les gaz brûlés atteint 99 % et les incertitudes de mesures sont de l'ordre de 3% (contre 98 % de justesse et 0,7 % d'incertitudes à 100  $\mu\text{m}$  pour les mesures Rayleigh/Raman dans une flamme similaire [65]). Les mesures de concentrations de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$  sont caractérisées par de plus fortes incertitudes (respectivement 8 % et 17 %) du fait du faible rapport signal sur bruit des spectres mono-coups mais la justesse des mesures reste de l'ordre de 99 % pour les deux molécules (contre 97 % de justesse et 2,4 % d'incertitudes pour  $\text{H}_2\text{O}$  et 96 % de justesse et 3,2 % d'incertitudes pour  $\text{CO}_2$  en mesures Rayleigh/Raman). Une fois le protocole expérimental validé dans ce cas simple de combustion, les travaux se sont concentrés sur l'étude de flammes plus complexes.

Une campagne de mesures a été réalisée dans la zone de recirculation d'une flamme de méthane turbulente et de grande dimension d'un brûleur de type bluff-body. Dans ces conditions où les compositions locales sont très variables tir-à-tir, une généralisation de la procédure d'ajustement des spectres Raman a été nécessaire. Le post-traitement des cas délicats de spectres, tels que ceux collectés dans les zones de combustibles purs et dans les zones fortement fuligineuses, a été réalisé avec succès en mettant à profit les avantages de la minimisation des spectres expérimentaux. Dans les zones où l'azote était absent ou en trop faible quantité, une thermométrie originale fondée sur l'ajustement du spectre de méthane a été mise en place, tandis que dans les zones d'interférences lumineuses, le calcul et l'ajustement de spectres synthétiques d'émission du  $\text{C}_2$  ont permis de traiter de manière rigoureuse le chevauchement de ce signal lumineux parasite avec le spectre Raman du  $\text{N}_2$  et de  $\text{CO}$ . Le post-traitement des spectres collectés dans la zone de recirculation a permis d'identifier l'ensemble des écoulements de cette région de la flamme, des plus simples (jet central de méthane, écoulement annulaire d'air) aux plus complexes (tourbillon de gaz brûlés, flamme de diffusion de  $\text{CO}$ ). Par ailleurs, les résultats des mesures Raman ont montré un très bon accord avec ceux obtenus avec les autres techniques de diagnostic optique

précédemment mises en œuvre dans ce brûleur bluff-body (PIV, imagerie de flamme...). Validées dans une condition difficile, ces mesures de température et de concentrations des espèces majoritaires par ajustement des spectres mono-coups démontrent que le protocole expérimental a atteint une maturité suffisante pour une cartographie complète de flammes turbulentes complexes.

La mesure par ajustement de spectres Raman rend possible l'analyse de flamme diphasique, sans avoir besoin de recourir à la thermographie par diffusion Rayleigh. Des mesures de températures mono-coups dans une flamme laminaire diphasique éthanol-air ont été effectuées pour analyser ce nouveau potentiel. Cette expérience a montré que la méthode de thermométrie fondée sur l'ajustement du spectre de  $N_2$  était capable d'extraire des températures mono-coups fiables au sein d'une flamme même en présence d'une phase liquide, là où la thermométrie Rayleigh habituellement utilisée dans la procédure itérative d'inversion de matrice est systématiquement biaisée par la diffusion de Mie des gouttelettes. Ainsi ces mesures originales de températures mettent en avant tout le potentiel de la chaîne Raman développée pour l'étude des flammes diphasiques, notamment pour une meilleure caractérisation de la combustion des biocarburants.

La thermographie par ajustement de spectres Raman nécessite la présence dans le volume de mesure de l'espèce sélectionnée pour déterminer la température. Généralement effectuée à partir du spectre Raman de l'azote, il était intéressant d'étendre cette technique de mesures à d'autres molécules majoritaires des gaz brûlés, comme par exemple le dioxyde de carbone, qui s'avère être aussi une espèce présente en quantité importante dans les gaz frais et les gaz brûlés de la plupart des procédés d'oxycombustion, là où l'azote en est absent. Ainsi le protocole expérimental a été adapté à l'étude des oxyflames et une thermométrie alternative fondée sur l'ajustement du spectre de  $CO_2$  a été proposée. Cette méthode de mesures fondée sur une description purement vibrationnelle du spectre de  $CO_2$ , a été validée par comparaison avec les mesures mono-coups effectuées à partir de  $N_2$  dans des écoulements à température modérée et dans les gaz brûlés d'une flamme méthane-air, pour des températures allant de 300 K à 2200 K. Des mesures de température issues des spectres Raman de  $CO_2$  ont ensuite été effectuées dans une oxyflamme  $CH_4/O_2/CO_2$  de type bec Bunsen, permettant de décrire de manière complète le gradient de température du front de l'oxyflamme, des gaz frais jusqu'aux gaz brûlés. La justesse de ces températures mono-coups a également été corroborée par des mesures simultanées de densités multi-espèces. Cette thermométrie Raman du  $CO_2$  a ouvert d'intéressantes perspectives pour des analyses expérimentales des oxyflames turbulentes telles que celles présentes dans les procédés de capture et de séquestration du  $CO_2$ .

Dans cet objectif, au cours d'une mission de huit semaines au SINTEF, une chaîne de mesure Raman similaire à celle du CORIA a été mise en place sur une installation d'échelle semi-industrielle pour l'étude de l'oxycombustion turbulente diluée au  $\text{CO}_2$ . Des mesures instantanées de température et de concentration de  $\text{CO}_2$  ont été réalisées dans des oxyflames à pression atmosphérique, mais compte-tenu du faible rapport signal sur bruit caractérisant les spectres mono-coups collectés, les mesures présentent encore des incertitudes trop importantes. Afin de réduire la dispersion des mesures, des améliorations du dispositif expérimental ont été proposées. Le gain de performance de la chaîne de mesures en tenant compte de ces améliorations techniques a été estimé à partir de mesures en cas laminaire précédemment effectuées au CORIA. Cette analyse a permis de mettre en évidence qu'en poursuivant le développement de la chaîne de mesures du SINTEF, des mesures 1D d'une qualité similaire à celle obtenue au CORIA avec une résolution spatiale de 330  $\mu\text{m}$  pourraient être obtenues dans le cadre de mesures à 500  $\mu\text{m}$  en oxyflamme haute pression.

Ainsi le développement simultané du dispositif expérimental et du code de simulation de spectres a permis d'étendre le potentiel de mesures à des molécules plus complexes et dans des conditions expérimentales plus variées. Les campagnes de mesures ont été réalisées dans différents cas de combustion, afin de rendre compte de l'adaptabilité du protocole expérimental pour le diagnostic optique de toute la diversité des flammes pouvant être rencontrée dans les applications industrielles. Chaque flamme étudiée a présenté des contraintes spécifiques (absence de  $\text{N}_2$  dans les zones de combustible pur ou en oxyflamme, interférences lumineuses en conditions riches, présence de gouttes dans l'écoulement...) mais chacune des difficultés a été levée en tirant profit des avantages offerts par la méthode par ajustement de spectre (thermométrie alternative avec  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ , minimisation du spectre de  $\text{C}_2$ , thermométrie Raman de  $\text{N}_2$ ...). À l'issue de ces travaux, nous pouvons donc confirmer que la méthode de mesures multi-scalaires fondée sur l'ajustement des spectres Raman mono-coups, constitue aujourd'hui une alternative pertinente aux méthodes de mesures Raman par inversion de matrice, avec l'avantage de pouvoir sonder des flammes habituellement hostiles aux mesures Raman effectuées par étalonnage.

Avec le dispositif présenté dans ce travail et le protocole expérimental dont nous avons poursuivi le développement, la mesure par ajustement de spectres de diffusion Raman spontanée est maintenant opérationnelle pour des mesures multi-scalaires dans des conditions de flammes variées. La perspective des prochains travaux est donc de profiter de ce potentiel de mesures pour étudier des flammes turbulentes dans des configurations complexes, en environnement confiné par exemple. La mesure pourra être utilisée plus systématiquement dans les installations pilotes de laboratoire dédiées à l'étude de procédés de combustion innovants visant à améliorer l'efficacité énergétique et l'impact environnemental

des installations. Par exemple, une perspective est de réaliser au CORIA des mesures Raman dans une installation pilote multi-fluide équipée d'accès optiques pour l'étude de flammes turbulentes de grande dimension dans une configuration représentative d'un foyer de combustion de type industriel. Cette installation est capable de générer des flammes adaptées pour l'étude de procédés de combustion innovants visant à réduire le bilan carbone des installations industrielles, telles que l'oxycombustion diluée au dioxyde de carbone, la combustion de combustible à bas pouvoir calorifique et la combustion de mélange de combustibles hydrogénés. Les mesures multi-scalaires Raman, qui pourraient être couplées à d'autres méthodes de diagnostic, apporteraient une meilleure compréhension de ces voies technologiques prometteuses pour le développement de nouveaux brûleurs plus économiques et écologiques. Toutefois, si la plateforme Raman développée est suffisamment mature pour étudier ce type de flammes, un effort particulier devra être fourni afin d'adapter l'actuel système de collection de la chaîne Raman pour des mesures locales dans cette chambre de combustion de grand diamètre (environ 400 mm). Actuellement, la distance entre la lentille de collection et le volume de mesure n'est que de 150 mm, avec une ouverture égale à 2. Des lentilles achromates de grand diamètre (supérieur à 200 mm) seront alors requises pour pouvoir placer le premier télescope en dehors de la chambre et conserver une ouverture optique convenable pour des mesures Raman mono-coups.

Cette thèse a été l'occasion de développer un code de simulation de spectres intégrant la modélisation Raman à haute température des principales molécules polyatomiques présentes en combustion, avec  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et même  $\text{CH}_4$ . La prochaine étape pour le développement du code serait d'intégrer les transitions Raman d'autres molécules, notamment combustibles. Malheureusement, la simulation du méthane pour des températures supérieures à 900 K étant déjà rare et délicate, la modélisation du spectre Raman d'autres hydrocarbures plus complexes, comme l'éthylène, le propane ou le butane est encore aujourd'hui extrêmement limitée dans la littérature. Une solution à court terme serait alors de reprendre les banques de spectres empiriques qui ont pu être élaborées ces dernières années par Magnotti et al. pour la spectroscopie Raman à haute température des hydrocarbures dans le cadre de mesures par méthode hybride [70]. Il serait intéressant de voir comment de telles banques de spectres semi-empiriques pourraient être intégrées dans un protocole expérimental uniquement fondé sur l'ajustement de spectres, comme celui utilisé actuellement au CORIA.

Un aspect métrologique qui n'a été que peu développé dans ce manuscrit est la capacité de la plateforme Raman du CORIA à extraire des informations quantitatives des milieux hors-équilibre. Cette aptitude avait été mise en évidence à travers la thèse d'Amath Lo, avec l'étude de la distribution rovibrationnelle de  $\text{N}_2$  et de  $\text{O}_2$  dans les premiers instants de décharges nanosecondes dans l'air et dans un mélange air-propane. Avec l'ajout des transitions Raman des molécules polyatomiques dans le code de

simulation de spectres du CORIA, il serait assez intéressant d'exploiter ces dernières pour une caractérisation avancée des milieux hors-équilibre. Quelques mesures préliminaires dans une décharge nanoseconde d'air contenant quelques pourcents de  $\text{CO}_2$  ont montré que le modèle utilisé pour la simulation de l'activité Raman vibrationnel du  $\text{CO}_2$  était capable de fournir une description du peuplement des modes de vibration du dioxyde de carbone en post-décharge. Ces mesures innovantes multi-espèces de distribution de population hors-équilibre disposent ainsi d'un potentiel méritant d'être exploité, notamment dans le contexte de la valorisation du  $\text{CO}_2$  par les procédés par plasma hors-équilibre pour la production de méthane.

Les mesures par ajustement de spectres offrent ainsi un potentiel tout à fait intéressant pour l'analyse de la combustion assistée par plasma, par la détermination de la composition locale, de la température, mais aussi de la distribution vibrationnelle des molécules pour caractériser les modes de stockage d'énergie dans les cas de milieux hors-équilibre induits par plasma. Cette description détaillée permettra une caractérisation fine des interactions flamme-plasma dans l'objectif d'une meilleure compréhension des mécanismes d'aide à la stabilisation des flammes turbulentes en régime pauvre par décharges nano-secondes répétitives.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. A. Long, *The Raman effect : A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, J. W. \. S. Ltd, Éd., 2002.
- [2] G. Herzberg et L. Herzberg, «Rotation-Vibration Spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths,» *Journal of the optical society of america*, Vol. 43 No. 11, 1953.
- [3] A. C. Eckbreth, *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, K. U. K. Abacus Press, Éd., Gordon and Breach Publishers, 1996.
- [4] A. Lo, A. Cessou, P. Boubert et P. Vervisch, «Space and time analysis of the nanosecond scale discharges in atmospheric pressure air: I. Gas temperature and vibrational distribution function of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>,» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 115201, 2014.
- [5] A. Lo, A. Cessou et P. Vervisch, «Space and time analysis of the nanosecond scale discharges in atmospheric pressure air: II. Energy transfers during the post-discharge,» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 115202, 2014.
- [6] M. C. Drake, M. Lapp, C. M. Penney, S. Warshaw et B. W. Gerhold, «Measurements of temperature and concentrations fluctuations in turbulent diffusion flames using pulsed Raman Spectroscopy,» *Eighteenth Symposium on Combustion*, 1981.
- [7] V. Bergmann, W. Meier, D. Wolff et W. Stricker, «Application of spontaneous Raman and Rayleigh scattering and 2D LIF for the characterization of a turbulent CH<sub>4</sub>=H<sub>2</sub>=N<sub>2</sub> jet diffusion flame,» *Appl. Phys. B* 66, 489–502, 1998.
- [8] R. Schefer, M. Namazian et J. Kelly, «Structural characteristics of lifted turbulent flames,» *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 22, Issue 1; Pages 833-842, 1989.
- [9] M. J. Foust, M. Deshpande, S. Pal, T. Ni, C. L. Merkle et R. J. Santoro, «Experimental and analytical characterization of a shear coaxial combustor GO<sub>2</sub>/GH<sub>2</sub> flowfield,» *34th Aerospace Science Meeting (Reno, NV) AIAA-96-0646*, 1996.
- [10] R. Dibble, A. R. Masri et R. W. Bilger, «The spontaneous Raman scattering technique applied to nonpremixed flames of methane,» *Combustion and Flame*, 1987.
- [11] C. Dreyer, T. Parker et M. Linne, «Raman scattering at 532 and 355 nm in atmospheric pressure propane/air flames, with and without liquid fuels,» *Applied Physics B*, vol. 79, n° 11, pp. 121-

- 130, jul 2004.
- [12] R. W. Pitz, J. A. Wehrmeyer, J. M. Bowling et T.-S. Cheng, «Single pulse vibrational Raman scattering by a broadband KrF excimer laser in a hydrogen-air flame,» chez *Applied optics Vol. 29, No. 15*, 1990.
- [13] G. Grunefeld, V. Beushausen, P. Andresen et W. Hentschel, «Spatially Resolved Raman Scattering for Multi-Species and Temperature Analysis in Technically applied combustion systems: spray flame and four-cylinder in-line engine,» *Appl. Phys. B* 58, 333-342, n° % 1ultichan- , 1993.
- [14] S. P. Nandula, T. M. Brown et R. W. Pitz, «Measurements of Scalar Dissipation in the Reaction Zones of Turbulent Nonpremixed H<sub>2</sub>-Air Flames,» *Combustion and Flame* 99:775-783, 1994.
- [15] E. P. Hassel, «Ultraviolet Raman-scattering measurements in flames by the use of a narrow-band XeCl excimer laser,» chez *Applied optics, Vol. 32, No. 2*, 1993.
- [16] W. Meier et O. Keck, «Laser Raman scattering in fuel-rich flames: background levels at different excitation wavelengths,» chez *Meas. Sci. Technol.* 13 741–749, 2002.
- [17] G. Grunefeld, V. Beushausen, P. Andresen et W. Hentschel, «Spatially Resolved Raman Scattering for Multi-Species and Temperature Analysis in Technically Applied Combustion Systems: Spray Flame and Four-Cylinder In-Line Engine,» 1994.
- [18] E. P. Hassel et S. Linow, «Laser diagnostics for studies of turbulent combustion,» *Measurement Science and Technology*, 11 R37, 2000.
- [19] F. Rabenstein et A. Leipertz, «One-dimensional, time-resolved Raman measurements in a sooting flame made with 355-nm excitation,» 1998.
- [20] J. Kojima et Q.-V. Nguyen, «Laser pulse-stretching with multiple optical ring cavities,» *Applied Optics, Vol. 41, No. 30*, 2002.
- [21] J. Kojima et Q. Nguyen, «Measurement and simulation of spontaneous Raman scattering in high-pressure fuel-rich H<sub>2</sub>-air flames,» chez *Measurement science and technology*, 2004.
- [22] D. Geyer, A. Kempf, A. Dreizler et J. Janicka, «Turbulent opposed-jet flames: A critical benchmark experiment for combustion LES,» *Combustion and Flame* 143, 524–548, 2005.
- [23] G. Cléon, «Diffusion Raman spontanée pour l'étude de flammes cryotechniques haute pression,» 2007.
- [24] A. Lo, «Diffusion Raman Spontanée pour la combustion turbulente et les plasmas,» 2012.
- [25] H. Ajrouche, «Thermographie et mesures de concentration multi-espèces par diffusion Raman spontanée pour la combustion turbulente,» 2016.

- [26] I. W. Ekoto et R. S. Barlow, «Development of a Raman Spectroscopy Technique to Detect Alternate Transportation Fuel Hydrocarbon Intermediates in Complex Combustion Environments,» 2012.
- [27] D. Geyer, «1D-Raman/Rayleigh Experiments in a turbulent opposed-jet,» Technische Universität Darmstadt, Germany, ISBN 3-18-353306-5, 2005.
- [28] L. Wehr, W. Meier, P. Kutne et C. Hassa, «Single-pulse 1D laser Raman scattering applied in a gas turbine model combustor at elevated pressure,» *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 3099–3106, 2007.
- [29] B. Mewes, G. Bauer et D. Brüggemann, «Fuel vapor measurements by linear Raman spectroscopy using spectral discrimination from droplet interferences,» *APPLIED OPTICS*, Vol. 38, No. 6, 1999.
- [30] A. N. Karpetis et A. Gomez, «Temperature measurements in spray flames by spontaneous Raman scattering,» *OPTICS LETTERS / Vol. 21, No. 10*, 1996.
- [31] U. Stopper, W. a. ., R. S. Meier, M. Stöhr, M. Aigner et G. Bulat, «Experimental study of industrial gas turbine flames including quantification of pressure influence on flow field, fuel/air premixing and flame shape,» *Combustion and Flame* 160, 2013.
- [32] R. W. Dibble, S. H. Starner, A. R. Masri et R. S. Barlow, «An Improved Method of Data Acquisition and Reduction for Laser Raman-Rayleigh and Fluorescence Scattering from Multispecies,» chez *Appl.Phys. B* 51, 39-43, 1990.
- [33] J. A. Wehrmeyer, S. Yeralan et K. S. Tecu, «Multispecies Raman imaging in flames by use of an unintensified charge-coupled device,» *Optics Letters / Vol. 20, No. 8*, 1995.
- [34] P. C. Miles, «Raman line imaging for spatially and temporally resolved mole fraction measurements in internal combustion engines,» *Applied Optics*, Vol. 38, No. 9, 1999.
- [35] Q. Nguyen, «High-speed electromechanical shutter for imaging spectrographs,» *US Grant US6937331B1*, 2005.
- [36] R. S. Barlow et P. C. Miles, «A shutter-based line-imaging system for single-shot Raman scattering measurements of gradients in mixture fraction,» *Proceedings of the Combustion Institute, Volume* 28, 269-277, 2000.
- [37] H. Ajrouche, A. Lo, P. Vervisch et A. Cessou, «Assessment of a fast electro-optical shutter for 1D spontaneous Raman scattering in flames,» *Meas. Sci. Technol.* 26, 2015.
- [38] J. Egermann, T. Seeger et A. Leipertz, «Application of 266-nm and 355-nm Nd:YAG laser radiation for the investigation of fuel-rich sooting hydrocarbon flames by Raman scattering,» chez *APPLIED OPTICS* Vol. 43, No. 29, 2003.

- [39] G. Grunefeld, V. Beushausen et P. Andresen, «Interference-free UV-laser-induced Raman and Rayleigh measurements in hydrocarbon combustion using polarization properties,» chez *Appl. Phys. B* 61,473-478, 1995.
- [40] G. Magnotti, D. Geyer et R. Barlow, «Interference free spontaneous Raman spectroscopy for measurements in rich hydrocarbon flames,» *Proceedings of the Combustion Institute* 35, 3765–3772, 2014.
- [41] M. Lapp, L. M. Goldman et C. M. Penney, «Raman Scattering from flames,» *Science*, Vol. 175, 1972.
- [42] M. Lapp, C. M. Penney et L. M. Goldman, «Vibrational Raman scattering temperature measurements,» *Optics communications*, Vol. 9 No. 2, 195-200, 1973.
- [43] A. V. Sepman, V. V. Toro, A. V. Mokhov et H. B. Levinsky, «Determination of temperature and concentration of main components in flames by fitting measured Raman spectra,» *Appl. Phys. B*, 2013.
- [44] N. M. Laurendeau, «Temperature measurements by light-scattering methods,» *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 14, 147-170, 1988.
- [45] F. Fuest, R. S. Barlow, D. Geyer, F. Seffrin et A. Dreizler, «A hybrid method for data evaluation in 1D Raman spectroscopy,» *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 815-822, 2011.
- [46] F. Fuest, «1D Raman/Rayleigh-scattering and CO-LIF measurements in laminar and turbulent jet flames of dimethyl ether using a hybrid data reduction strategy,» 2011.
- [47] M. C. Drake et G. M. Rosenblatt, «Flame temperatures from Raman scattering,» *Chemical Physics Letters* Vol 44-2, 1976.
- [48] D. A. Stephenson, «Non-intrusive profiles of atmospheric premixed hydrocarbon-air flames,» 1979.
- [49] D. A. Stephenson et R. J. Blint, «Theoretical fitting of computer processed laser Raman spectra from methane and propane air FLAMES,» *Applied Spectroscopy*, Vol. 33 No.1, 1979.
- [50] D. A. Stephenson, «High-temperature Raman Spectra of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O for combustion diagnostics,» *Applied Spectroscopy* Vol. 35, No. 6, 582-584, 1981.
- [51] R. Bilger, S. Pope, K. Bray et J. Driscoll, «Paradigms in turbulent combustion research,» *Proceedings of the Combustion Institute* 30, 21–42, 2005.
- [52] A. R. Masri, R. Dibble et R. Barlow, «The structure of turbulent nonpremixed flames revealed by Raman-Rayleigh-LIF measurements,» *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 22, Issue 4, 307-362, 1996.

- [53] R. W. Bilger, S. H. Starner et R. J. Kee, «On reduced mechanisms for methane-air combustion in nonpremixed flames,» *Combustion and Flame*, 80: 135-149, 1990.
- [54] W. Meier, A. O. Vyrodov, V. Bergmann et W. Stricker, «Simultaneous Raman/LIF measurements of major species and NO in turbulent H<sub>2</sub>/air diffusion flames,» *Appl. Phys. B* 63, 79-90, 1996.
- [55] L. L. Smith, R. Dibble, L. Talbot, R. Barlow et C. Carter, «Laser Raman Scattering Measurements of Differential Molecular Diffusion in Turbulent nonpremixed Jet flames of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> fuel,» *Combustion and Flame* 100: 153-160, 1995.
- [56] R. S. Barlow, R. W. Dibble et R. P. Lucht, «Simultaneous measurement of Raman scattering and laser-induced OH fluorescence in nonpremixed turbulent jet flames,» *Optics Letters Vol. 14, Issue 5*, pp. 263-265, 1989.
- [57] R. S. Barlow et J. H. Frank, «Effects of turbulence on species mass fraction in methane/air jet flames,» *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1087-1095, 1998.
- [58] R. S. Barlow et C. D. Carter, «Raman/Rayleigh/LIF Measurements of Nitric Oxide Formation in Turbulent Hydrogen Jet Flames,» *Combustion and Flame* 97: 261-280, 1994.
- [59] R. S. Barlow, A. N. Karpetis et J. H. Frank, «Scalar Profiles and NO Formation in Laminar Opposed-Flow Partially Premixed Methane/Air Flames,» *Combustion and Flame* 127, 2102-2118, 2001.
- [60] A. Karpetis et R.S.Barlow, «Measurements of scalar dissipation in a turbulent piloted methane/air jet flame,» *Proceedings of the Combustion Institute Volume 29, Issue 2, Pages 1929-1936*, 2002.
- [61] R. Barlow et A. Karpetis, «Measurements of Scalar Variance, Scalar Dissipation, and Length Scales in Turbulent Piloted Methane/Air Jet Flames,» *Flow, Turbulence and Combustion, Volume 72, Issue 2-4*, pp 427-448, 2004.
- [62] A. N. Karpetis et R. S. Barlow, «Measurements of flame orientation and scalar dissipation in turbulent partially premixed methane flames,» *Proceedings of the Combustion Institute* 30, 665-672, vol. 30, n° 11, pp. 665-672, jan 2005.
- [63] A. Dreizler, «RAMSES, software for calculation of Raman scattering spectra,» *Technical University of Darmstadt*, 1996.
- [64] M. Gregor, F. Seffrin, F. Fuest, D. Geyer et A. Dreizler, «Multi-scalar measurements in a premixed swirl burner using 1D Raman/Rayleigh scattering,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, n° 12, pp. 1739-1746, 2009.
- [65] R. Barlow, G.-H. Wang, P. Anselmo-Filho, M. Sweeney et S. Hochgreb, «Application of

- Raman/Rayleigh/LIF diagnostics in turbulent stratified flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, n° 11, pp. 945-953, 2009.
- [66] R. S. Barlow, M. J. Dunn, M. S. Sweeney et S. Hochreb, «Effects of preferential transport in turbulent bluff-body-stabilized lean premixed CH<sub>4</sub>/air flames,» *Combustion and Flame* 150, 2563-2575, 2012.
- [67] A. Sevault, M. Dunn, R. S. Barlow et M. Ditaranto, «On the structure of the near field of oxy-fuel jet flames using Raman/Rayleigh laser diagnostics,» *Combustion and Flame* 159, 3342-3352, 2012.
- [68] F. Fuest, R. S. Barlow, J.-Y. Chen et A. Dreizler, «Raman/Rayleigh scattering and CO-LIF measurements in laminar and turbulent jet flames of dimethyl ether,» *Combustion and Flame* 159, 2533–2562, n° 11, 2012.
- [69] F. Fuest, R. S. Barlow, G. Magnotti, A. Dreizler, I. W. Ekoto et J. A. Sutton, «Quantitative acetylene measurements in laminar and turbulent flames using 1D Raman/Rayleigh scattering,» *Combustion and Flame* 162, 2248–2255, 2015.
- [70] G. Magnotti, U. KC, P. Varghese et R. Barlow, «Raman spectra of methane, ethylene, ethane, dimethyl ether, formaldehyde and propane for combustion applications,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 163, 80–101, 2015.
- [71] G. Magnotti et R. Barlow, «Dual-resolution Raman spectroscopy for measurements of temperature and twelve species in hydrocarbon-air flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 36, n° 13, pp. 4477-4485, 2017.
- [72] R. S. Barlow, «Laser diagnostics and their interplay with computations to understand turbulent combustion,» *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 49–75, 2007.
- [73] G. Fiechtner, C. Carter et R. Barlow, «Quantitative measurements of CO concentrations in laminar and turbulent flames using two-photon laser-induced fluorescence,» 7 1999.
- [74] A. R. Masri, R. W. Dibble et R. S. Barlow, «Raman-Rayleigh scattering measurements in reacting and non-reacting dilute two-phase flows,» *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol 24, 83-89, 1993.
- [75] B. Amyay et V. Boudon, «Vibration-Rotation energy levels and corresponding eigenfunctions of 12CH<sub>4</sub> up to the tetradecad,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 219, 85-104, 2018.
- [76] R. Lemus, M. Sanchez-Castellanos, F. Perez-Bernal, J. M. Fernandez et M. Carvajal, «Simulation of the Raman spectra of CO<sub>2</sub>: Bridging the gap between algebraic models and experimental spectra,» *The Journal of Chemical Physics* 141, 2014.
- [77] E. Fermi, «Über den Raman-Raman des Kohlendioxyds,» *Z. Phys.* 71, 250, 1931.

- [78] R. J. Blint, J. H. Bechtel et D. A. Stephenson, «Carbon dioxide concentration and temperature in flames by Raman spectroscopy,» *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* Vol. 23, pp. 89-94, 1979.
- [79] V. Rasetti, «Raman Effect in Gases,» *Nature, Bol.* 123; No. 3093, 1929.
- [80] W. C. Maguire, «Vibrational energies of CO<sub>2</sub>,» *Computer Physics Communications* 10 (1975) 368—374, 1975.
- [81] J. Zuniga, M. Alacid, A. Bastida, F. J. Carvajal et A. Requena, «Determination of a Potential Energy Surface for CO<sub>2</sub> Using Generalized Internal Vibrational Coordinates,» *Journal of Molecular Spectroscopy* 195, 137–146, 1999.
- [82] A. Chedin, «The Carbon Dioxide Molecule : Potential, Spectroscopic, and Molecular Constants from its infrared Spectrum,» *Journal of Molecular Spectroscopy* 76, 430-491, 1979.
- [83] C. P. Courtoy, «Spectres de vibration-rotation de molécule simples diatomiques ou polyatomiques avec long parcours d'absorption,» *Canadian Journal of Physics*, Vol. 35, 608-648, 1957.
- [84] I. Suzuki, «General Anharmonic force constants of Carbon dioxide,» *Journal of Molecular Spectroscopy* 25, 479-500, 1968.
- [85] A. Chedin et J.-L. Teffo, «The Carbon Dioxide Molecule: A New Derivation of the Potential Spectroscopic and Molecular Constants,» *Journal of Molecular Spectroscopy* 107, 333-342, 1984.
- [86] S. Carter et N. C. Handy, «A variational method for the calculation of vibrational levels of any triatomic molecule,» *Molecular Physics*, Vol. 47, No. 6, 1445-1455, 1982.
- [87] J.-L. Teffo, O. N. Sulakshina et V. I. Perevalov, «Effective Hamiltonian for Rovibrational Energies and Line Intensities of Carbon Dioxide,» *Journal of Molecular Spectroscopy* 156,48-64, 1992.
- [88] L. S. Rothman, R. L. Hawkins, R. B. Wattson et R. R. Gamache, «Energy levels, intensities and linewidth of atmospheric carbon dioxide bands,» *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* Vol. 48, pp. 537-566, 1992.
- [89] J. Cerezo, A. Bastida, A. Requena et J. Zuniga, «Rovibrational energies, partition functions and equilibrium fractionation of the CO<sub>2</sub> isotopologues,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 147, 233-251, 2014.
- [90] M. Sanchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carjaval et F. Perez-Bernal, «The potential energy surface of CO<sub>2</sub> from an algebraic approach,» *International Journal of Quantum Chemistry* 112, 3498-3507, 2012.
- [91] S. A. Tashkun, V. I. Perevalov, J.-L. Teffo, L. S. Rothman et V. G. Tyuterev, «Global fitting of CO<sub>2</sub> vibrational-rotational line positions using the effective hamiltonian approach,» *J. Quant.*

- Spectrosc. Radiat. Transfer Vol. 60, No. 5, pp. 785-801, 1998.*
- [92] S. A. Tashkun, V. I. Perevalov, J.-L. Teffo, A. D. Bykov et N. B. Lavrentieva, «CDS-1000 the high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 82, 165-196, 2003.
- [93] S. A. Tashkun et V. I. Perevalov, «CDS-4000: High-resolution, high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 112, 1403-1410, 2011.
- [94] H. Finsterholzl, «Raman Spectra of Carbon Dioxide and Its Isotopic Variants in the Fermi Resonance Region: Part 111.,» *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86, 797-805, 1982.
- [95] G. Tejeda, B. Maté et S. Montero, «Overtone Raman spectrum and molecular polarizability surface of CO<sub>2</sub>,» *The Journal of Chemical Physics* 103, 568, 1995.
- [96] P. Wienecke, H. Finsterholzl, H. Schrötter et J. Brandmüller, «Raman Spectra of Carbon Dioxide and Its Isotopic Variants in the Fermi Resonance Region. Part IV: Temperature Dependence on Q-Branch Intensities from 300 K to 650 K,» *Applied Applied Spec, Vol.40 No. 1*, 1986.
- [97] R. Lemus, M. Sanchez-Castellanos et M. Carjaval, «An algebraic approach applied to the determination of the polarizability in CO<sub>2</sub>,» *Journal of Physics: Conference Series* 512, 2014.
- [98] J. M. Fernandez, A. Punge, G. Tejeda et S. Montero, «Quantitative diagnostics of a methane/air mini-flame by Raman spectroscopy,» *J. Raman Spectrosc.* 37: 175–182, 2006.
- [99] W. F. Murphy, «The rovibrational Raman spectrum of water pour v<sub>1</sub> and v<sub>3</sub>,» *Molecular Physics, Vol. 36, No. 3*, 727-732, 1978.
- [100] G. Avila, J. M. Fernandez, G. Tejeda et S. Montero, «The Raman spectra and cross-sections of H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, and HDO in the OH/OD stretching regions,» *Journal of Molecular Spectroscopy* 228, 38-65, 2004.
- [101] G. Avila, J. M. Fernandez, B. Mate, G. Tejeda et S. Montero, «Ro-vibrational Raman Cross Sections of Water Vapor in the OH Stretching Region,» *Journal of Molecular Spectroscopy* 196, 77–92, 1999.
- [102] J. Tennyson, N. F. Zobov, R. Williamson, O. L. Polyansky et P. F. Bernath, «Experimental Energy Levels of the Water Molecule,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30, 735, 2001.
- [103] V. Boudon, A. Coustenis et T. G. G. Drossart, «Le méthane dans l'atmosphère de Titan - De la spectroscopie fondamentale à la planétologie,» *Reflets de la physique - Revue de la Société Française de Physique n°11 (13-16)*, 2009.

- [104] E. Jourdanneau, F. Chaussard, R. Saint-Loup, T. Gabard et H. Berger, «The Methane Raman spectrum from 1200 to 5500 cm<sup>-1</sup>: a first step toward temperature diagnostic using methane as a probe molecule in combustion systems,» *Journal of Molecular Spectroscopy* 233, 219–230, 2005.
- [105] D. V. Petrov, «Raman Spectrum of Methane in the Range 20-40°C,» *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 84, n° 13, pp. 420-424, jul 2017.
- [106] B. Amyay, A. Gardez, R. Georges, L. Biennier et J. V. Auwera, «New investigation of the ν<sub>3</sub> CH stretching region of 12CH<sub>4</sub> through the analysis of high temperature infrared emission spectra,» *The Journal of Chemical Physics* 148, 134306, 2018.
- [107] C. Wenger et J. P. Champion, «Spherical top data system (STDS) software for the simulation of spherical top spectra,» *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer Vol. 59*, pp. 471-480, 1998, 1998.
- [108] B. Garbow et J. Hilstrom, «HEADAS MPFIT: A MINPACK-1 Least Squares Fitting Library in C,» [https://heasarc.gsfc.nasa.gov/ftools\\$caldb/help/HDmpfit.html](https://heasarc.gsfc.nasa.gov/ftools$caldb/help/HDmpfit.html), 2013.
- [109] D. G. Goodwin, «An open-source, extensible software suite for CVD process simulation. In Proceedings of CVD XVI and EuroCVD Fourteen,» *Electrochemical Society*, 155-162, 2003.
- [110] M. S. Mansour, R. W. Bilger et R. W. Dibble, «Spatial-Averaging Effects in Raman/Rayleigh Measurements in a Turbulent Flame,» *Combustion and Flame* 82: 411-425, 1990.
- [111] A. Susset, «Développement de traitements d'images pour l'étude de la sabilisation de flammesturbulentes non-prémélangées générées par des brûleurs industriels modèles,» 2002.
- [112] N. V. Paulino, «Etude expérimentale de la stabilisation de flammes turbulentes de brûleur Bluff-Body par PIV,» 2017.
- [113] E. Jourdanneau, T. Gabard, F. Chaussard, R. Saint-Loup, H. Berger, E. Bertseva et F. Grisch, «CARS methane spectra: Experiments and simulations for temperature diagnostic purposes,» *Journal of Molecular Spectroscopy* 246 (2007), 167-179, 2007.
- [114] C. V. V. Prasad et P. F. Bernath, «Fourier transform spectroscopy of the Swan (d<sub>3</sub>pig-a<sub>3</sub>piu) system of the jet-cooled C<sub>2</sub> molecule.,» *The Astrophysical Journal*, 426, 812-821., 1994.
- [115] D. M. Cooper et R. W. Nicholls, «Transition probability data for seven band systems of C<sub>2</sub>.,» *Spectroscopy Letters*, 9(3), 139-155., 1976.
- [116] L. L. Danylewych et R. W. Nicholls, «Intensity measurements on the C<sub>2</sub> (d<sub>3</sub> IIg-a<sub>3</sub>IIu) Swan band system I. Intercept and partial band methods,» *Proc. R. Soc. Lond. A*, 339(1617), 197-212., 1974.
- [117] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner et U. Pöschl, «Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information,» *Carbon*, vol.

- 43, n° 18, pp. 1731-1742, jul 2005.
- [118] P. Parent, C. Laffon, I. Marhaba, D. Ferry, T. Regier, I. Ortega, B. Chazallon, Y. Carpentier et C. Focsa, «Nanoscale characterization of aircraft soot: A high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron and near-edge X-ray absorption spectroscopy study,» *Carbon 101*, 86-100, 2016.
- [119] R. Brunetto, T. Pino, E. Dartois, A.-T. Cao, L. Hendecourt, G. Strazzulla et P. Brechignac, «Comparison of the Raman spectra of ion irradiated soot and collected extraterrestrial carbon,» *Icarus*, vol. 200, n° 11, pp. 323-337, mar 2009.
- [120] A. Brockhinke, J. Krüger, M. Heusing et M. Letzgus, «Measurement and simulation of rotationally-resolved chemiluminescence spectra in flames,» *Appl Phys B*, 107:539–549, 2012.
- [121] J. Egermann, M. Taschek et A. Leipertz, «Spray/Wall interaction influences on the diesel engine mixture formation process investigated by spontaneous Raman scattering,» *Proceedings of the Combustion Institute, Volume 29, 2002*, 2002.
- [122] J. Egermann, W. Koebecke, W. Ipp et A. Leipertz, «Investigation of the mixture formation inside a gasoline direct injection engine by means of linear Raman Spectroscopy,» *Proceedings of the Combustion Institute, Volume 28, 2000*, 2000.
- [123] B. Gagnepain, «Biocarburants,» *Techniques de l'Ingenieur*, 2016.
- [124] P. Daher, C. Lacour, F. Lefebvre, A. Cessou, B. Tremblais, L. Thomas, L. David et B. Lecordier., «Adaptation de la PIV tomographique aux écoulements confinés : cas d'un moteur à combustion interne.,» *In Congrès Francophone de Techniques Laser, CFTL2018, Dourdan, France., 2018*.
- [125] D. C. Smith, «Laser radiation-induced air breakdown and plasma shielding,» *Optical Engineering, Vol. 20 No. 6*, 1981.
- [126] A. Lo, A. Cessou, C. Lacour, B. Lecordier, P. Boubert, D. A. Xu, C. Laux et P. Vervisch, «Streamer-to-spark transition initiated by a nanosecond overvoltage pulsed discharge in air,» *Plasma Sources Sci. Technol. 26 (2017)*, 2017.
- [127] W. Meyerriecks et K. L. Kosanke, «Color Values in Spectra of the Principal Emitters in colored Flames,» *Journal of Pyrotechnics, No 18, 2003*, 2003.
- [128] Y. Yu, K. Lin, X. Zhou, H. Wang, S. Liu et X. Ma, «New C-H Stretching Vibrational Spectral Features in the Raman Spectra of Gaseous and Liquid Ethanol,» *J. Phys. Chem. C, 111*, 8971-8978, 2007.
- [129] G. A. Pitsevich, I. Y. Doroshenko, V. E. Pogorelov, V. Shablinskas, V. Balevichus et E. N. Kozlovskaya, «Nonempiric Anharmonic Computations of IR Spectra of Ethanol Conformers in

- B3LYP/cc-pVQA Approximation (Stretch C-H Vibrations),» *American Journal of Chemistry* 2(4): 218-227, 2012.
- [130] F. Li, Z. Men, S. Li, S. Wang, Z. Li et C. Sun, «Study of hydrogen bonding in ethanol-water binary solutions by Raman spectroscopy,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 189, 621–624, 2018.
- [131] T. Müller, G. Grünefeld et V. Beushausen, «High-precision measurement of the temperature of methanol and ethanol droplets using spontaneous Raman scattering,» *Appl. Phys. B* 70, 155-158, 2000.
- [132] R. Tuckermann, L. Puskar, M. Zavabeti, R. Sekine et D. McNaughton, «Chemical analysis of acoustically levitated drops by Raman spectroscopy,» *Anal Bioanal Chem*, 394:1433–1441, 2009.
- [133] P. J. Berryman, D. A. Faux et D. J. Dunstan, «Solvation pressure in ethanol by molecular dynamics simulations,» *Physical Review B* 76, 104303, 2007.
- [134] I. H. Boyaci, H. E. Genis, B. Guven, U. Tamer et N. Alper, «A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy,» *J. Raman Spectrosc.* 43, 1171-1176, 2012.
- [135] R. Thurn et W. Kiefer, «Structural resonances observed in the Raman spectra of optically levitated liquid droplets,» *Applied Optics, Vol. 24, No. 10*, 1985.
- [136] J. B. Snow, S. Qian et R. K. Chang, «Stimulated Raman scattering from individual water and ethanol droplets at morphology-dependent resonances,» *Optics letter, vol.10 No. 1*, 1985.
- [137] J. Ducastel, «Etude des résonances morphologiquement dépendantes et application à la caractérisation de microparticules en milieu diphasique,» 2007.
- [138] U. Makmool, S. Saengkaew, F. Grisch et G. Gréhan, «Développement de la Technique Raman /MDR pour la Mesure de la Taille et de la Composition Chimique,» *13ième Congrès Francophone de Techniques Laser*, 2012.
- [139] R. Symes, R. M. Sayer et J. P. Reid, «Cavity enhanced droplet spectroscopy : Principles, perspectives and prospects,» *Physical Chemistry Chemical Physics* 6, 474-487, 2004.
- [140] C. Ekström, F. Schwendig, O. Biede, F. Franco, G. Haupt, G. de Koeijer, C. Papapavlou et P. E. Røkke, «Techno-Economic Evaluations and Benchmarking of Pre-combustion CO<sub>2</sub> Capture and Oxy-fuel Processes Developed in the European ENCAP Project.,» *Energy Procedia* 1, 4233-4240, 2009.
- [141] T. F. Wall, «Combustion processes for carbon capture,» *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 31–47, 2007.

- [142] N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C. S. Adjiman, C. K. Williams, N. Shahb et P. Fennell, «An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies,» *Energy Environ. Sci.*, 3, 1645–1669, 2010.
- [143] J. Pires, F. Martins, M. Alvim-Ferraz et M. Simões, «Recent developments on carbon capture and storage: An overview,» *Chemical engineering Research and Design* 8 9, 446–1460, 2011.
- [144] D. Singh, E. Croiset, P. L. Doublas et M. Doublas, «Techno-economic study of CO<sub>2</sub> capture from an existing coal-fired power plant: MeEA scrubbing vs O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> recycle combustion.,» *Energy Conversion and Management*, vol.44, 3073-3091, 2003.
- [145] K. Andersson et F. Johnsson, «Process evaluation of an 865 MW lignite-fired O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> power plant,» *Energy Conversion and Management*, vol.158, 1255-1263, 2006.
- [146] B. Buhre, L. Elliott, C. Sheng, R. Gupta et T. Wall, «Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation,» *Progress in Energy and Combustion Science* 31,283–307, 2005.
- [147] P. Glarborg et L. Bentzen, «Chemical effects of a high CO<sub>2</sub> concentration in oxy-fuel combustion of methane,» *Energy Fuels*, 22 (1) 291-296, 2007.
- [148] X. Hu, Qingbo, N. Sun et Q. Qin, «Experimental study of flammability limits of oxy-methane mixture and calculation based on thermal theory,» *International Journal of Hydrogen Energy Volume 39, Issue 17, 5, 9527-9533*, 2014.
- [149] P. Heil, D. Toporov, M. Förster et R. Kneer, «Experimental investigation on the effect of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on burning rates during oxyfuel combustion of methane,» *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 3407–3413, 2011.
- [150] Y. Song, C. Zou, Y. He et C. Zheng, «The chemical mechanism of the effect of CO<sub>2</sub> on the temperature in methane oxy-fuel combustion,» *International Journal of Heat and Mass Transfer* 86, 2015.
- [151] S. Juma, «Oxycombustion diluée au dioxyde de carbon: étude de la stratégie d'injection du CO<sub>2</sub>,» 2014.
- [152] S. Seepana et S. Jayanti, «Flame structure investigations of oxy-fuel combustion,» *Fuel* 93, 52–58, 2012.
- [153] S. Linow, A. Dreizler, J. Janicka et E. P. Hassel, «Measurement of temperature and concentration in oxy-fuel flames by Raman/Rayleigh spectroscopy,» chez *Meas. Sci. Technol.* 13, 2002.
- [154] I. Saanum et M. Ditaranto, «Experimental Study of Oxy-fuel Combustion under Gas Turbine Conditions,» *Energy Fuels*, 31, 4445-4451, 2017.

- [155] J. Kojima et Q.-V. Nguyen, «Quantitative analysis of spectral interference of spontaneous Raman scattering in high-pressure fuel-rich H<sub>2</sub>-air combustion,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 94 , 439-466, 2005.
- [156] Y. Gu, E. W. Rothe, G. P. Reck, R. J. Locke, R. C. Anderson, Y. R. Hicks et Q.-V. Nguyen, «One-dimensional uv-raman imaging of a jet-a-fueled aircraft combustor in a high temperature and pressure test cell: A feasibility study,» *Combustion Science and Technology Volume 174, Issue 10*, 2002.
- [157] Y. R. Hicks, R. J. Locke et R. C. Anderson, «Optical measurement and visualization in high-pressure high-temperature aviation gas turbine combustors,» *Proceedings Volume 4076, Optical Diagnostics for Industrial Applications*, 2000.
- [158] U. Stopper, M. Aigner, H. Ax, W. Meier, R. Sadanandan, M. Stöhr et A. Bonaldo, «PIV, 2D-LIF and 1D-Raman measurements of flow field, composition and temperature in premixed gas turbine flame,» *Experimental Thermal and Fluid Science* 34 (2010), 2010.
- [159] P. Kutne, B. K. Kapadia, W. Meier et M. Aigner, «Experimental analysis of the combustion behaviour of oxyfuel flames in a gas turbine model combustor,» *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 3383–3390, 2011.
- [160] T. S. Cheng, T. Yuan, C.-C. Lu et Y.-C. Chao, «The application of spontaneous vibrational raman scattering for temperature measurements in high pressure laminar flames,» *Combustion Science and Technology, Volume 174, Issue 5-6*, 2002.
- [161] D. V. Petrov et I. I. Matrosov, «Pressure dependence of the Raman signal intensity in high-pressure gase,» *J. Raman Spectrosc.* 48, 474–478, 2017.





## Résumé

Les progrès technologiques des dispositifs expérimentaux ainsi que les récentes avancées pour la simulation des spectres Raman à haute température rendent aujourd'hui possible la mise en œuvre d'une technique de mesures multi-espèces de température et de concentration uniquement fondée sur l'ajustement des spectres mono-coups de diffusion Raman spontanée collectés au sein des flammes turbulentes. Dans cette étude, cette stratégie de post-traitement, associée à une chaîne de mesure spécifique, est développée selon plusieurs axes pour permettre l'extension des mesures à des cas de flammes ordinairement hostiles aux mesures classiques Rayleigh/Raman résolues par inversion matricielle ou par méthode hybride. Dans une flamme diphasique d'éthanol, une thermométrie fondée sur l'ajustement des spectres de  $N_2$  a été mise en place afin de s'affranchir des contraintes liées à la diffusion de Mie des gouttes. L'intégration d'une thermométrie Raman à partir du spectre du méthane ainsi que d'une procédure de minimisation de l'émission de  $C_2$  dans le post-traitement des spectres ont permis la réalisation de cartographies multi-scalaires (température et toutes espèces majoritaires) dans toute la zone de recirculation d'une flamme turbulente légèrement fuligineuse générée par un brûleur bluff-body. Une thermométrie fondée sur la minimisation du spectre Raman de  $CO_2$  a également été développée et éprouvée au cours d'une campagne de mesures dans une installation d'échelle semi-industrielle reproduisant les conditions d'oxycombustion des cycles de turbines à gaz dans l'objectif de la capture et de la séquestration du  $CO_2$ .

**Mots-clés :** Diagnostic optique de combustion, diffusion Raman spontanée, ajustement de spectre, combustion turbulente, oxycombustion

## Abstract

Recent progress in experimental devices and simulation of high-temperature Raman spectra enable the implementation of a spectral fitting method to solve single-shot Spontaneous Raman Scattering spectra collected in turbulent flames. In this study, this post-processing method, associated to a specific experimental set-up, has been developed to extend measurements to several cases of non-Raman friendly flames where matrix inversion or hybrid methods are usually limited. In a two-phase flame,  $N_2$  Raman thermometry has been used to overcome issues from Mie scattering of droplets. The implementation of a  $CH_4$  Raman thermometry and a minimization procedure of  $C_2$  emission in the data post-processing allowed the achievement of multi-scalar cartographies (temperature and all major species) throughout the recirculation zone of a slightly sooting turbulent flame stabilized on a bluff-body burner. A thermometry based on the minimization of  $CO_2$  Raman spectrum has also been developed and tested during a measurement campaign in a semi-industrial scale installation designed for the study of oxyfuel gas turbine cycle in the aim of carbon capture and sequestration.

**Keywords :** Combustion diagnostic, spontaneous Raman scattering, spectral fitting, turbulent combustion, oxyfuel combustion