

Caractérisation du spectre d'émission de la vapeur d'eau à haute température et haute pression dans le domaine proche infrarouge

Vincent PINA ^{1*} – Pascale CHELIN ²

¹ LEME, Laboratoire d'Energétique, de Mécanique et d'Electromagnétisme, Université Paris Ouest Nanterre-La Défense, 50 rue de Sèvres, 92410 Ville d'Avray

² LISA, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Université Paris-Est Créteil Val de Marne, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 CRETEIL

*(auteur correspondant : vincent.pina@u-paris10.fr)

Résumé – L'objectif de cette étude est de modéliser plus précisément le spectre de la molécule H₂O à haute pression et haute température. Cette modélisation sera utilisée pour optimiser les rendements de combustion et donc pour mieux maîtriser la production des polluants. Pour générer des molécules H₂O à haute pression et haute température, nous étudions la combustion H₂ + air dans une enceinte confinée. La mesure du spectre de la vapeur d'eau dans le proche infrarouge s'effectue à l'aide d'un spectromètre à réseau de grande focale et d'une caméra matricielle.

1. Introduction

Une bonne connaissance des coefficients d'absorption de la vapeur d'eau est indispensable aussi bien pour l'étude des propriétés radiatives de l'atmosphère que pour la caractérisation optique des milieux en combustion. Un très grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés sur les paramètres spectroscopiques de la vapeur d'eau dans le domaine du proche infrarouge à température ambiante. Ces données sont notamment compilées dans la base de données HITRAN qui depuis 1973 [1] a bénéficié de six évolutions majeures (la dernière date de 2009 [2]). En effet, durant ces années, cette base de données est passée d'un peu plus de 100000 raies pour 7 molécules à près de 2714000 raies pour 39 molécules. Par contre, il existe nettement moins de données à haute température. En 1995, une première compilation de données spectroscopiques à 1000 K et à pression atmosphérique a été réalisée : HITEMP [3]. Celle-ci contenait alors 15518 transitions pour la molécule H₂O dans la gamme spectrale 10320-10520 cm⁻¹. Depuis, de nouvelles listes de raies de la vapeur d'eau ont été compilées. C'est le cas notamment de la liste nommée BT2 [4] qui après quelques simplifications compte déjà 256021 raies de H₂O dans la gamme spectrale 10320-10520 cm⁻¹ (liste nommée BT2_{update}).

Actuellement, les paramètres spectroscopiques couramment utilisés dans les codes de calcul d'échanges radiatifs ne sont pas toujours vérifiés pour des pressions supérieures à la pression atmosphérique et pour des températures élevées. Notre étude consiste donc à étudier le spectre d'émission de la vapeur d'eau issu de la combustion d'un mélange H₂-air pour des pressions comprises entre 2 et 40 bar et des températures comprises entre 2500 et 2800 K dans le domaine spectral [10332 cm⁻¹ - 10496 cm⁻¹]. Les données expérimentales sont ensuite comparées à celles contenues dans les bases de données HITEMP et BT2_{update}.

2. Dispositif expérimental

Même si idéalement, pour bien maîtriser à la fois les conditions de température et de pressions élevées, il serait préférable d'utiliser une cellule à gaz en mode statique, nous avons

décidé pour cette étude de réaliser une chambre de combustion du même type que celles utilisées couramment en détonique. En effet, des difficultés d'ordre technologique (essentiellement des problèmes d'étanchéité et de stabilisation en température) ne permettent pas encore de développer des cellules à gaz en mode statique pour des températures supérieures à 1100 K [5]. Néanmoins, l'inconvénient principal de ce type de chambre est que la production de la vapeur d'eau s'effectue de façon instationnaire par la combustion d'un mélange $H_2/O_2/N_2$.

2.1. La chambre de combustion

La chambre de combustion (figure 1) est principalement constituée d'un tube cylindrique (longueur : 600 mm, $\phi_{\text{extérieur}}$: 200 mm, épaisseur : 25 mm) et de deux brides (épaisseur : 25 mm) qui en ferment les extrémités.



Figure 1 : La chambre de combustion

Le schéma de la figure 2 représente les différentes phases d'évolution du front de flamme qui passe progressivement d'une forme sphérique à une structure « quasi » plane.

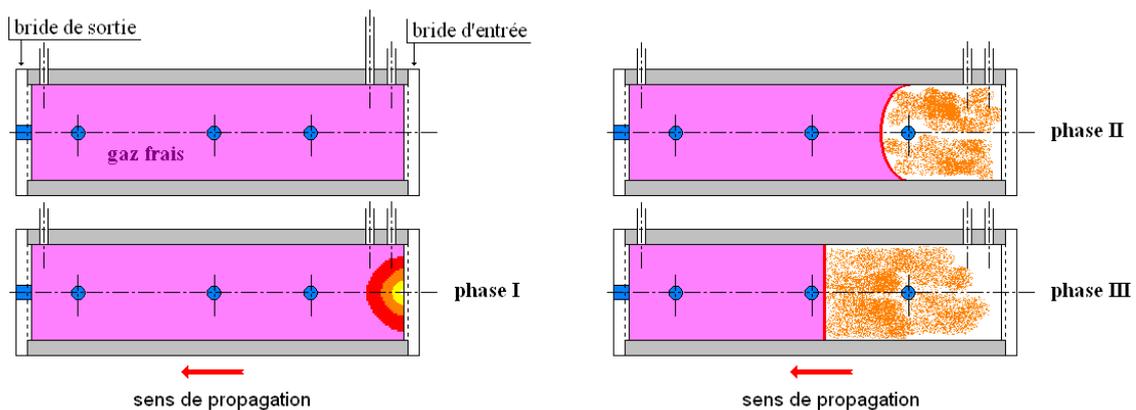


Figure 2 : Evolution du front de flamme

2.2. Le dispositif de mesures spectrales à haute résolution

La durée de propagation de la flamme variant de quelques millisecondes (flamme H_2/O_2) à quelques dizaines de millisecondes (H_2/air), il est donc nécessaire de disposer d'un système de détection rapide. Nous avons choisi de développer un dispositif de mesures spectrales à haute résolution composé principalement par un spectromètre à réseau SOPRA - UHRS F1150 de focale 1150 mm et une caméra CCD modèle Spec-10:400B de Princeton Instruments dont

la plage spectrale est comprise entre 200 et 1100 nm [6]. Sa matrice CCD est composée par des pixels carrés de 20 μm de coté dont la répartition est 1340 pixels horizontaux x 400 pixels verticaux. Elle est placée dans le plan focal de sortie du spectromètre. Une fenêtre en saphir, placée au centre de la bride de sortie de la chambre de combustion, permet de collecter le flux axial issu de la combustion. Ce flux est ensuite focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre à l'aide d'une lentille en fluorure de calcium (CaF_2). Ce système nous permet ainsi d'acquérir les spectres de la vapeur d'eau avec une durée d'acquisition de l'ordre de 3 ms.

3. Spectres de la vapeur d'eau

De manière à pouvoir exploiter les spectres expérimentaux de la vapeur d'eau, nous avons au préalable réalisé d'une part l'étalonnage du dispositif de mesures aussi bien en longueurs d'onde (nous avons utilisé une lampe néon de type UVP Pen-Ray 6032 comme source de référence spectrale ainsi que la banque de données des spectres atomiques du NIST [7]) qu'en intensité (nous avons utilisé un corps noir à cavité de type PY24 de Pyrox) et d'autre part nous avons déterminé la fonction d'appareil.

3.1. Fonction d'appareil

La fonction d'appareil est une des principales caractéristiques du dispositif de mesures. En effet, lorsque nous enregistrons un spectre, nous ne mesurons pas directement la forme vraie des raies mais une convolution de la forme vraie par la fonction d'appareil. Il est donc indispensable de connaître précisément cette fonction si nous voulons déterminer des paramètres spectroscopiques telles que : la position, l'intensité, la largeur à mi-hauteur, etc. La détermination de ces paramètres s'effectue alors par la méthode couramment utilisée de simulation du spectre expérimental [8].

En admettant que la fonction d'appareil est constante sur le domaine de longueurs d'onde couvert par la matrice de la caméra CCD (très faible variation de l'angle d'incidence) et que les largeurs des raies de la lampe néon sont négligeables, nous avons alors déterminé la forme de celle-ci pour notre domaine d'étude (figure 3).

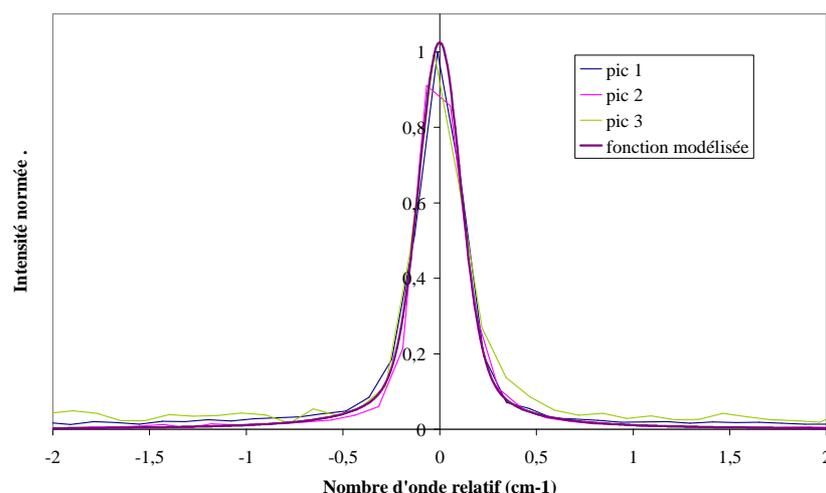


Figure 3 : Fonction d'appareil pour le domaine centré à 10416 cm^{-1}

3.2. Spectres expérimentaux

Pour chaque essai (mélange stœchiométrique H₂-air), nous sélectionnons le spectre qui correspond à la pression maximale (fin de la combustion) car d'une part la pression est stable (figure 4) et d'autre part l'intensité de ce spectre est due uniquement à la vapeur d'eau produite lors de la combustion.

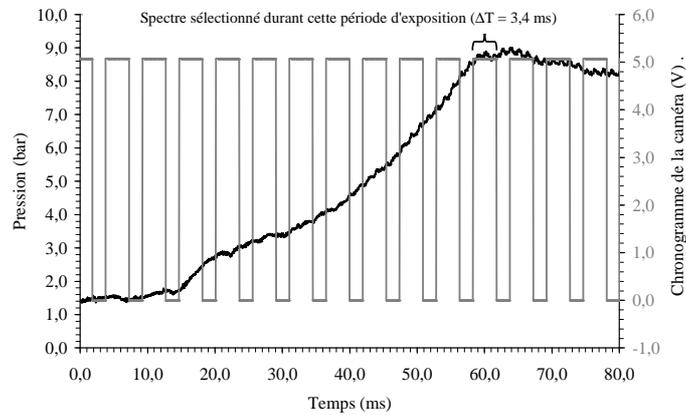


Figure 4 : Sélection du spectre de fin de combustion ($P_{max} = 8,8$ bar)

Le tableau 1 présente l'évolution de la pression finale en fonction de la pression initiale ainsi que la durée de chaque combustion.

$P_{initiale}$ (bar)	0,39	0,77	1,50	3,00	5,96	10,88
P_{finale} (bar)	1,97	3,93	8,93	19,83	38,26	61,40
Durée (ms)	54,2	53,7	55,2	64,2	87,4	191,4

Tableau 1 : Evolution de la pression et durée de chaque combustion

La figure 5 représente une sélection de spectres expérimentaux obtenus pour des pressions finales comprises entre 1 et 40 bar.

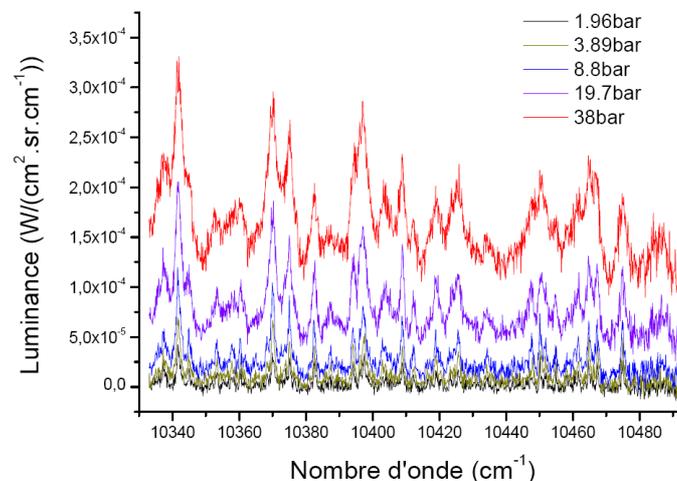


Figure 5 : Spectres obtenus en fonction des différentes pressions finales

4. Analyse des résultats

4.1. Modélisation des spectres

Le traitement des spectres de la vapeur d'eau permet de calculer la luminance de la flamme à partir des paramètres spectroscopiques de H_2O et des paramètres thermodynamiques liés à la combustion dans la cellule. Notre modèle est un modèle raie par raie basé sur l'équation de transfert radiatif en mode 1D [9]. Le pas de calcul optimal est de $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons utilisé dans un premier temps les données de la base de données HITEMP pour effectuer nos modélisations, puis dans un second temps celles issues de $\text{BT2}_{\text{update}}$.

4.2. Comparaisons *expérience/modèle*

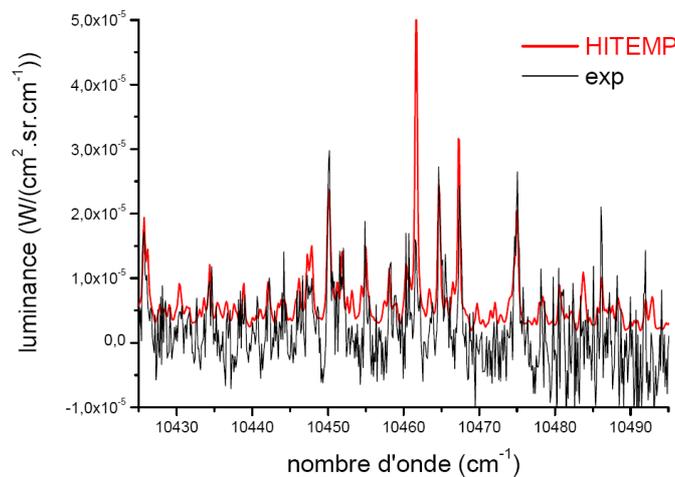


Figure 6 : Comparaison expérience/modèle à 1,96 bar

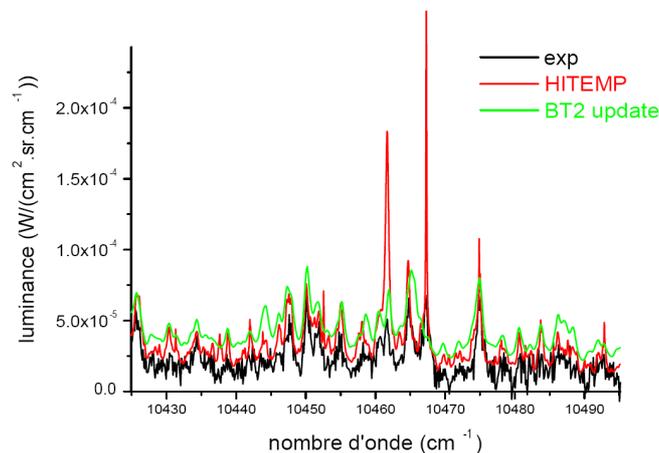


Figure 7 : Comparaison expérience/modèle à 8,83 bar

Ces comparaisons montrent globalement un bon accord entre la mesure et le modèle mais néanmoins présentent quelques différences notamment sur l'intensité de certaines raies. En effet, la base de données HITEMP semble parfois surestimer de façon importante l'intensité des raies, comme par exemple les deux raies centrées à $10461,68 \text{ cm}^{-1}$ et $10467,31 \text{ cm}^{-1}$, alors que la base de données $\text{BT2}_{\text{update}}$ semble mieux les prendre en compte.

5. Conclusion

Initialement, des comparaisons sur les intensités ont été réalisées entre notre modèle et la base de données HITEMP. Les résultats étaient globalement satisfaisants excepté pour certaines raies très intenses. Actuellement, nous effectuons de nouvelles comparaisons avec la base de données BT2_{update}. Les premiers résultats semblent plus encourageants puisqu'ils montrent une meilleure similitude entre les spectres modélisés par notre code et ceux issus de cette base de données.

Références

- [1] R. A. McCLATCHEY, W. S. BENEDICT, S. A. CLOUGH, D. E. BURCH, R. F. CALFEE, K. FOX, L. S. ROTHMAN, J. S. GARING, Atmospheric Absorption Line Parameters Compilation, Air Force Cambridge Research Laboratories TR-73-0096, *Environmental Research Papers*, n° 434, 1973.
- [2] L. S. ROTHMAN, I. E. GORDON, A. BARBE, D. CHRIS BENNER, *et al.*, The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 110, pp. 533-572, 2009.
- [3] L. S. ROTHMAN, R. B. WATTSON, R. R. GAMACHE, J. SCHROEDER, A. McCANN, HITRAN HAWKS and HITEMP High-Temperature Molecular Database, *SPIE Proceedings*, vol. 2471, n°14, pp. 105-111, 1995.
- [4] R. J. BARBER, J. TENNYSON, G. J. HARRIS, R. N. TOLCHENOV, A high-accuracy computed water line list, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, vol. 368, pp. 1087-1094, 2006.
- [5] J.-M. HARTMANN, M. Y. PERRIN, Q. MA, R. H. TIPPING, The infrared continuum of pure water vapor: calculations and high-temperature measurements, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 49, n°6, pp. 675-691, 1993.
- [6] P. CHELIN, C. CAMY-PEYRET, V. PINA, P. AL KHOURY, D. DAVIDENKO, Emission spectroscopy of hot water vapor from H₂-air deflagrative combustion in a closed cylinder, *Combustion and Flame*, vol. 140, pp. 319-331, 2005.
- [7] W. C. MARTIN, J. R. FUHR, D. E. KELLEHER, A. MUSGROVE, L. PODOBEDOVA, J. READER, E. B. SALOMAN, C. J. SANSONETTI, W. L. WIESE, P. J. MOHR, K. OLSEN, *NIST Atomic Spectra Database (version 2.0)*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2002.
- [8] Y. S. CHANG, J. H. SHAW, A nonlinear least squares method of determining line intensities and half-widths, *Applied Spectroscopy*, vol. 31, n°3, pp. 213-220, 1977.
- [9] P. AL KHOURY, *Algorithmes géométriques de résolution des moindres carrés non linéaires et problèmes inverses en spectroscopie des flammes*, Thèse de doctorat, Université Paris X, 4 mars 2005.

Remerciements

Nous souhaitons remercier sincèrement nos collègues I. E. GORDON et L. S. ROTHMAN du Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics (Cambridge, USA) pour nous avoir transmis les nouvelles données à haute température sur la molécule H₂O.