Thèse de Doctorat

Présentée à l'université de Lille

Par

Hong Quan DO

Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Ecole doctorale : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité : Energétique, Thermique, Combustion

Impact de l'hydrogène sur la formation des particules de suies et leurs précurseurs gazeux dans les flammes

Soutenance le 9 Novembre 2020 devant la commission d'examen

L. GASNOT	Professeur, PC2A, Université de Lille	**Président**
P. A. GLAUDE	Directeur de Recherche CNRS, LRGP, Université de Lorraine	**Rapporteur**
V. DIAS	Chercheuse, IMMC, Université Catholique de Louvain, Belgique	**Rapportrice**
B. LEFORT	Maître de Conférence, ISAT, Université de Bourgogne	**Examinatrice**
C. IRIMIA	Ingénieur de recherche, ONERA, Palaiseau	**Examinatrice**
A. EL BAKALI	Professeur, PC2A, Université de Lille	**Directeur**
X. MERCIER	Chargé de Recherche CNRS, PC2A, Université de Lille	**Co-Directeur**

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) – Université de Lille. Ce travail de thèse est soutenu par Agence Nationale de la Recherche via LABEX CAPPA (ANR-11-LABX-0005), Région Hauts-de-France, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (CPER Climibio) et European Fund for Regional Economic Development.

J'exprime ma reconnaissance à Mr Laurent Gasnot, ancien directeur du laboratoire PC2A, Professeur à l'Université de Lille, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe, pour m'avoir aidé de préparer la manip et pour avoir finalement accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse Mr Abderrahman El Bakali, Professeur à l'Université de Lille, pour avoir suivi tout au long de ces quatre années l'avancée de ces travaux de thèse, pour m'avoir prodigué de précieux conseils, pour sa grande culture scientifique et ses compétences.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mr Xavier Mercier, Chargé de Recherche CNRS et Co-directeur de cette thèse pour m'avoir permis de mener ce travail de recherche, pour ses grandes compétences techniques, les moments de galère partagés, sa bonne humeur ainsi que son aide et son soutien au cours de ces quatre années.

J'adresse mes remerciements à Mr. Pierre Alexandre Glaude, Directeur de Recherche au LRGP-CNRS-Nancy, à Mme Véronique Dias, Chercheuse qualifiée à l'Université catholique de Louvain (Belgique) pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Mes sincères remerciements vont également à Mme. Benoîte Lefort, Maître de Conférence à l'ISAT-Université de Bourgogne et à Mme. Cornelia Irimiea, Chercheuse à l'ONERA-Paris pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse.

Je tiens également remercier Mr Luc-Sy Tran, Mr Alessandro Faccinetto et Mme Pascale Desgroux pour leur disponibilité, mais aussi pour leur rigueur, leurs compétences scientifiques et techniques.

Je voudrais également exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble des techniciens et ingénieurs au sein du laboratoire PC2A : Mme Valérie Vilain, Mme Sadio Soumare, Mme Sylvie Gosselin, Mme Béatrice Lecrenier, Mme Nathalie Lamoureux, Mr Benjamin Hanoune, Mr Pascal Demaux, Mr Olivier Hombert, Mr Sébastien Batut, Mr Sébastien Germain, Mr

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Benjamin Becue. Un grand merci à Valérie, Sadio pour leur aide précieuse dans les démarches administratives, à Sylvie pour l'initiation de la technique d'analyse et les produits chimiques, à Béatrice pour les produits chimiques et les belles expressions français, Benjamin Hanoune pour les démarches administratives à la fin de ma thèse et aussi les petites remarques mais très utiles d'orthographe, Pascal pour ces combien nombreuses réparations électroniques express et aussi les expression inoubliables, à Sébastien Batut pour les problèmes informatiques, à Sébastien Germain pour les changement des bouteilles de gaz, à Benjamin Becue pour les logiciels de mon PC, à Olivier pour la qualité de ces réalisations mécaniques.

Un grand merci à Mr Marc Ribaucour qui, ayant accepté d'être mon tuteur pédagogique, m'a grandement aidé dans le cadre de mes enseignements par son engagement. Je tiens également à remercier tous les enseignants avec qui j'ai partagé mes enseignements pour leurs précieux conseils.

Je remercie chaleureusement mes colocataires de bureau : Olivier, Damien, Hwasup, Junteng, Lucia, Dorra, Kanika, Chistopher, Carolina, Thomas pour la bonne entente et la bonne humeur qui a régnée au long de ces quatre années dans ce bureau. J'exprime également ma gratitude à l'ensemble des doctorants, post doc du PC2A que j'ai eu l'occasion de croiser pendant ce travail de thèse : Jinane, Eliane, Mohamed, Sonia, Florent, Linh Dan, Lise, Mona… qui ont chacun contribué à la très bonne ambiance régnant au laboratoire.

Pour terminer, je remercie du fond du cœur mes parents et les membres de ma famille pour leur soutien tout au long de ma vie et de mes études. Je remercie enfin ma petite copine, Linh Giang, pour son extrême patience, et pour avoir partagé les moments difficiles rencontrés lors de ce travail.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Sommaire

Introduction 11

Chapitre 1 : Etude de bibliographie 15

1.1. Processus de formation des particules de suies 16

1.1.1. Formation de premier noyau aromatique 16

1.1.2. Processus de croissance des HAPs 19

1.1.3. Processus gouvernant la formation de particules des suies et leur croissance 24

1.1.3.1 Naissance des premières particules de suies (processus de nucléation – processus physique) 24

1.1.3.2 Croissance en taille des particules de suies 28

1.1.2.3 Oxydation de la surface des particules de suies 30

1.1.4. Conclusion 31

1.2. Impact de l'hydrogène sur la formation des suies et leurs précurseurs en condition de flamme 33

1.2.1. Impact de l'hydrogène dans les flammes laminaires de diffusion 33

1.2.1.2. Etudes expérimentales 33

1.2.1.2. Etudes numériques des flammes laminaires de diffusion 36

1.2.2. Impact de l'hydrogène dans les flammes laminaires de prémélange 37

1.2.2.1. Etudes expérimentales 38

1.2.2.2. Etudes numériques des flammes laminaires de prémélange 39

1.2.3. Conclusion 40

Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux et techniques de mesures 42

2.1. Stabilisation de flamme 43

2.1.1. Brûleur 43

2.1.2. Richesse de la flamme 44

2.1.3. Contrôle de la réactivité à la surface du brûleur 44

2.1.4. Impact du diamètre de la sonde sur la réactivité à la surface du brûleur 45

2.2. Condition des flammes étudiées 48

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.3. Incandescence Induite par Laser (LII)..... 50
2.3.1. Principe de la méthode d'incandescence induite par laser (LII) 50
2.3.2. Dispositif expérimental d'acquisition des signaux temporels LII 54
2.4. La technique de Cavity Ring – Down Spectroscopie (CRDS)..... 56
2.4.1. Propriétés optiques des particules de suies..... 57
2.4.2. Principe de la technique Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) 59
2.4.3. Dispositif expérimental de la technique 61
2.4.4. Calibrage par CRDS des profils de fraction volumique de suies mesurés par LII 63
2.4.5. Détermination du coefficient d'extinction K_{ext} au centre du brûleur 65
2.4.5.1. Caractérisation du profil radial normalisé de K_{ext} 65
2.4.5.2. Méthode de détermination de K_{ext} au centre de flamme 68
2.5. Technique de Chromatographie en Phase Gazeuse (GC) 73
2.5.1. Méthode de prélèvement des espèces gazeuses de la flamme..... 73
2.5.2. Système d'analyse chromatographie CP - 3800 Varian 74
2.5.3. Identification des espèces prélevées de la flamme par GC 76
2.6. Fluorescence Induite par Laser en Jet Froid (JCLIF)..... 84
2.6.1. Principes généraux de la technique de fluorescence induite par laser (LIF) 84
2.6.1.1. Cinétique de fluorescence 86
2.6.1.2. Signal de de fluorescence..... 89
2.6.2. Applications de la technique LIF pour la mesure des HAPs dans les flammes 91
2.6.3. Dispositif expérimental..... 95
2.6.3.1. Dispositif d'excitation de laser 95
2.6.3.2. Système de détection..... 96
2.6.3.3. Le jet supersonique et l'enceinte d'analyse 97
2.6.4. Détermination de la concentration des HAPs prélevés dans la flamme 100
2.6.4.1. Principe de la méthode des ajouts dosés 100
2.6.4.2. Mesures des profils de fraction molaires des HAPs dans les flammes..... 106

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.7. Etablissement des profils de fraction molaire de CO_2 et H_2O par Spectroscopie d'Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) 106
2.7.1. Principe de la Spectroscopie d'Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) 107
2.7.2. Principe d'analyse par spectroscopie IRTF 108
2.7.3. Méthodes et paramètres d'analyse 109
2.7.4. Etalonnage des espèces 112
2.7.5. Influence des filtres de quartz sur les mesures de H_2O et CO_2 113
2.8. Bilan de carbone 114
2.9. Mesure de profil de température de flamme 116
2.10. Mesure de la distribution en taille des particules de suies par la technique SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) 117
2.10.1. Dispositif expérimental 118
2.10.1.1. Système de prélèvement 120
2.10.1.2. Dispositif de mesure SMPS 121
2.10.2. Méthode de détermination des distributions en taille des particules de suie 123
2.10.3. Corrections des mesures de distribution en taille des particules de suies par SMPS 124
2.10.3.1. Correction de l'effet des particules multichargées sur la distribution en taille 124
2.10.3.2. Correction des pertes des particules par diffusion 125
2.10.3.3. Correction des diamètres des distributions en taille mesurées 127
Chapitre 3 : Impact de la richesse sur la formation de suies 128
3.1 Introduction 129
3.2 Choix des flammes étudiées 129
3.2.1 Etat de l'art des flammes de nucléation 129
3.2.2 Détermination des conditions de richesse des flammes Φ-1.81, Φ-1.82 et Φ-1.91 ... 130
3.3 Mise en œuvre de la technique LII 131
3.3.1 Etudes des courbes de fluence 132

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

3.3.1.1 Cas de la flamme suitée standard de richesse Φ - 1.91 132
3.3.1.2 Cas des flammes de nucléation Φ-1.81 et Φ-1.82 134
3.4 Détermination des profils de fraction volumique des suies 136
3.4.1 Profils de fraction volumique des suies obtenus par la technique LII 137
3.4.2 Calibrage des profils par CRDS 138
3.4.2.1 Cas des flammes de nucléation Φ-1.81 et Φ-1.82 139
3.4.2.2 Cas de flamme suitée Φ-1.91 139
3.4.3 Profil de fraction volumique des suies 140
3.5 Caractérisation des distributions en taille des particules de suies et du nombre de ces particules dans les flammes 140
3.5.1 Evolution en taille des particules de suies déterminée par SMPS 140
3.5.1.1 Cas des flammes de nucléation Φ-1.81 et Φ-1.82 142
3.5.1.2 Cas de la flamme suitée Φ-1.91 144
3.5.2 Détermination du nombre de particules de suie par le couplage des trois techniques LII, CRDS et SMPS 147
3.5.2.1. Principes généraux de la méthode 148
3.5.2.2. Fit des distributions expérimentales en taille des particules mesurées par SMPS 151
3.5.2.3. Illustration du protocole utilisé pour déterminer le nombre des particules 153
3.5.2.4. Résultats 157
3.6 Détermination des profils de température 162
3.7 Profil des espèces gazeuses 163
3.7.1 Réactifs et produit de combustion 163
3.7.2 Espèces intermédiaires 164
3.7.2.1. Espèces intermédiaires en C2 165
3.7.2.2 Espèces intermédiaires en C3 166
3.7.2.3 Espèces en C4 167
3.7.2.4 Espèces aromatiques et HAPs 167

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

3.8 Analyse des résultats 168
3.8.1 Discussion de l'impact de la richesse sur la formation de précurseurs importants des particules de suie 168
3.8.1.1 Formation d'acétylène 169
3.8.1.2 Formation de l'allène et du propyne 170
3.8.1.3 Formation du benzène 171
3.8.1.4 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) 172
3.8.1.5 Suies 173
3.8.2 Discussion autour des processus de nucléation dans les flammes 173
3.8.2.1. Espèces déterminantes dans le déclenchement de la formation des suies 173
3.8.2.2 Implication du pyrène dans la formation de suies 175
3.8.2.3. Analyse des facteurs déclenchant le processus de nucléation 178
3.9. Conclusion 183
Chapitre 4 : Impact de l'hydrogène sur le processus de formation de suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82 185
4.1. Impact de la substitution de l'hydrogène 186
4.1.1. Température 186
4.1.2. Cas des réactifs et des produits de combustion 187
4.1.3. Cas des espèces intermédiaires aliphatiques 190
4.1.4. Cas des espèces aromatiques et des particules de suies 192
4.1.5. Distribution en taille des particules de suies 194
4.1.5.1 Résultats obtenus par LII 194
4.1.5.2 Résultat obtenus par SMPS 196
4.1.6. Analyse de l'évolution du nombre des particules de suies 200
4.2. Impact de l'ajout de l'hydrogène 203
4.2.1. Température 203
4.2.2. Cas des réactifs et des produits de combustion 203
4.2.3. Cas des espèces intermédiaires aliphatiques 205

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.2.4. Cas des composés aromatiques et des suies 207
4.2.5. Distribution en taille des particules de suies 209
4.2.5.1 Résultats obtenus par LII 209
4.2.5.1 Résultats obtenus par SMPS 210
4.2.6. Nombre des particules de suies 214
4.3. Analyse de l'impact cinétique de H_2 sur la formation des HAPs 216
4.3.1. Cas de substitution 218
4.3.2. Cas de l'ajout 218
4.4. Analyse de l'impact de l'hydrogène sur les particules de suies 220
4.4.1. Impact de l'hydrogène sur l'apparition de première particules de suies 220
4.4.2. Impact de l'hydrogène sur la vitesse de formation des premières particules de suies 223
4.4.3. Impact de l'hydrogène sur la distribution de taille des particules de suies 228
4.5. Conclusion 228
Chapitre 5 : Impact de l'hydrogène sur le processus de formation des suies dans la flamme suitée Φ-1.91 230
5.1. Impact de la substitution de l'hydrogène 231
5.1.1. Profil de température 231
5.1.2. Espèces aliphatiques et aromatiques 232
5.1.3. Etude des distributions en taille des particules de suies 234
5.1.4. Détermination du nombre de particules de suies 238
5.1.5. Zone de nucléation 240
5.2. Impact de l'ajout de l'hydrogène 244
5.2.1. Température 244
5.2.2. Espèces aromatiques 245
5.2.3. Etudes des distributions en taille des particules de suies 246
5.2.4. Détermination du nombre de particules de suies 251
5.2.5. Zone de nucléation 253

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

5.3. Rôle de pyrène dans le déclenchement du processus de nucléation..... 256
5.4. Conclusion..... 257
Conclusion générale..... 259
Annexes..... 263
Annex de chapitre 2..... 263
Annexe de chapitre 3..... 270
Annexe de chapitre 4..... 271
Annexe de chapitre 5..... 273
Référence..... 277
Résumé..... 299

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Introduction

L'énergie est indispensable à la plupart de nos activités industrielles et domestiques et l'on estime aujourd'hui que l'énergie que nous utilisons pour nous nourrir, nous transporter, fabriquer des objets et biens de consommation… est issue à près de 80 % d'origine fossile [1,2]. Parallèlement à ce bilan, on constate que les besoins en énergie dans le monde croissent chaque année d'environ 2.3 %. Or, cet accroissement de nos besoins énergétiques associé à une consommation importante en énergie fossile induit des effets délétères majeurs sur notre environnement et notre santé. L'émission notamment de monoxyde de carbone (CO), d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et de particules fines (suies), qui peuvent être produits en abondance lors de la combustion d'énergies fossiles, contribue à la dégradation de la qualité de l'air et, par voie de conséquence, impacte la santé publique. En effet l'implication de ces composés dans différents types de pathologies (maladies cardio-vasculaires, cancers broncho-pulmonaires, allergies respiratoires…) [3,4] est plus que probable. Par ailleurs, les émissions de dioxyde de carbone (CO_2) issues majoritairement de ces procédés énergétiques participent de manière importante au réchauffement climatique [5,6].

Afin de répondre à cette demande énergétique mondiale de plus en plus croissante tout en essayant d'en limiter les effets négatifs, de nombreux programmes de recherche ont été lancées ces dernières années, avec pour objectif de réfléchir à l'élaboration de nouvelles stratégies énergétiques plus respectueuses de notre santé et notre environnement. Parmi les leviers de remédiation envisagés, on peut noter le développement de combustibles alternatifs moins polluants et présentant des rendements énergétiques comparables aux combustibles conventionnels. Dans ce contexte, le dihydrogène (H_2), espèce dé-carbonée, se pose évidemment comme un candidat de premier choix. Ce composé présente en effet de nombreux avantages, au premier rang desquels l'absence de toute émission de composés carbonés. Par ailleurs, ce combustible possède également des limites d'inflammabilité étendues, une forte capacité énergétique massique et une grande vitesse de propagation [7–9]. A côté de ce composé, le gaz naturel, qui est principalement constitué de méthane, présente quant à lui de nombreux avantages économiques et environnementaux (large réserve, faible émission de CO_2 et indice d'octane élevé [10–12]). De sorte que l'association de ces deux combustibles (gaz naturel enrichi par H_2 - GNEH) apparaît comme une solution alternative crédible pour faire fonctionner les moteurs de véhicules terrestres, les turbines ainsi que les brûleurs industriels et domestiques [13–18] à l'échelle de la planète.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Le travail qui a été réalisé durant cette thèse s'inscrit pleinement dans le cadre des travaux visant à caractériser ce type de combustibles, c'est-à-dire leur efficacité de combustion et plus particulièrement l'impact de l'hydrogène comme un additif sur le processus de combustion du méthane et la formation des émissions polluantes associées. Au cours de ce travail, nous nous sommes ainsi plus spécifiquement attachés à étudier l'impact de l'hydrogène à la fois sur la formation des espèces gazeuses (espèces aliphatiques (C1-C6) et espèces aromatiques (benzène, naphtalène, pyrène)) ainsi que sur la formation des espèces particulaires (suies) dans des flammes de prémélange atmosphériques de différentes richesses. Pour ce faire, un arsenal conséquent de dispositifs d'étude et de techniques expérimentales a été mis en œuvre afin de permettre notamment la mesure des profils de fractions molaires des espèces gazeuses et celles des profils de fractions volumiques des particules de suies, ainsi que les distributions en taille des particules formées. Ces mesures ont été réalisées dans des conditions de flammes judicieusement choisies et définies avec soin de manière à mettre à jour des informations pertinentes et novatrices notamment sur le rôle de l'hydrogène dans les processus de formation des suies, et plus particulièrement sur le processus de nucléation caractérisant la transformation d'espèces précurseuses gazeuses, potentiellement des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) en particules de suies solides. Ce travail apparaît d'autant plus crucial que les mécanismes liés au processus de nucléation dans les flammes restent à ce jour toujours très mal connus. Ce manuscrit, qui retrace l'essentiel des travaux qui ont été menés au cours de cette thèse, est articulé autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre bibliographique présente une synthèse des principaux mécanismes proposés dans la littérature en lien avec la formation des particules de suies dans les processus de combustion. Nous y présentons également une analyse détaillée de l'ensemble des études expérimentales et numériques traitant de l'impact de l'hydrogène sur la formation des particules de suies dans les conditions de flammes laminaires.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes expérimentales et les dispositifs associés que nous avons utilisés pour l'analyse des flammes de prémélange stabilisées à pression atmosphérique. Dans ce chapitre sont également définies les conditions expérimentales des différentes flammes de $CH_4/O_2/N_2$ que nous avons étudiées ainsi que les deux protocoles expérimentaux d'ajout d'hydrogène (addition ou substitution) que nous avons mis en œuvre pour étudier son impact sur la formation des particules de suies. Toutes les techniques de mesure que nous avons utilisées y sont décrites en détail, à savoir, la chromatographie en phase gazeuse (GC) pour la mesure des espèces gazeuses (C1-C6), la spectroscopie d'absorption Infrarouge à

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Transformée de Fourier (IRTF) pour la mesure de CO_2 et H_2O, la fluorescence Induite par Laser en Jet Froid (JCLIF) pour la mesure des HAPs (naphtalène et pyrène), les techniques d'Incandescence Induite par Laser (LII) et Cavity – Ring Down Spectroscopie (CRDS) pour la mesure des profils de fraction volumique de suie et la technique Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) pour la détermination des distributions en taille des particules. Nous présentons également dans ce chapitre le dispositif expérimental utilisant un thermocouple Pt-30%Rh/Pt-6%Rh que nous avons mis en œuvre pour la mesure des profils de température dans l'ensemble des flammes étudiées.

Le troisième chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus dans de flamme suitée standard de $CH_4/O_2/N_2$ et des flammes de nucléation, qui sont des flammes génératrices de particules de suie particulières, caractérisées par la formation de particules ne subissant pas de croissance en taille tout au long de la hauteur de la flamme. Ces flammes, définies au chapitre précédent, sont donc un excellent outil pour la caractérisation des processus de nucléation. Le protocole de détermination des conditions expérimentales permettant la stabilisation de ces flammes, et reposant sur la technique LII, est présenté dans le détail dans ce chapitre. Par ailleurs, nous présentons une méthode originale, spécialement développée dans le cadre de cette thèse, associant les résultats des mesures réalisées par LII, CRDS et SMPS pour déterminer les profils en nombre des particules de suies dans les flammes. Sur la base de ces mesures et de celles des espèces gazeuses (C1-C16), nous proposons une discussion relative à l'impact de la richesse sur la formation des particules de suies dans les flammes de méthane et plus spécifiquement sur le processus de nucléation des particules de suie.

Les deux derniers chapitres sont consacrés à l'étude de l'impact de l'hydrogène sur le processus de formation des suies, en distinguant les flammes de nucléation et les flammes suitées dites standards. Ainsi, dans le chapitre quatre, nous faisons état des observations expérimentales relatives à l'impact de la substitution et de l'ajout d'hydrogène sur la consommation des réactifs, la formation des produits de combustion ainsi que celle des espèces intermédiaires, des espèces aromatiques et des particules de suie dans la flamme de nucléation de richesse 1.82. Le même travail expérimental, effectué dans la flamme suitée standard est ensuite reporté dans le chapitre cinq.

Ces deux chapitres expérimentaux nous permettent ainsi d'approfondir la discussion initiée dans le chapitre trois, relative à la formation des suies, et de proposer par ailleurs une analyse supplémentaire relative à l'impact de l'hydrogène sur la formation des HAPs et des

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

particules de suies, impact qui se révèle intimement dépendant du processus d'ajout de l'hydrogène (addition ou substitution) au mélange réactif initial.

Enfin, nous concluons ce mémoire en présentant brièvement les perspectives offertes par ce travail, notamment en matière d'études par modélisation, qui permettront probablement d'approfondir les conclusions tirées de ce travail expérimental et de caractériser plus finement l'impact de la cinétique de l'hydrogène sur la formation des précurseurs de suies et plus spécifiquement sur le processus de nucléation des particules suies dans les flammes.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 1 :

Etude de bibliographie

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 1 : Etude de bibliographie

1.1. Processus de formation des particules de suies

La formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et des suies dans les flammes est un processus complexe qui nécessite de nombreuses études pour aboutir à une compréhension fine et détaillée des nombreux mécanismes mis en jeu. On sait aujourd'hui que le mécanisme de formation des particules de suies comprend plusieurs processus très souvent compétitifs :

- *Processus chimiques :*
- La formation du premier cycle aromatique et HAPs
- L'oxydation des HAPs et de surface des particules de suies
- La réaction de croissance en taille des particules de suies par réactions chimiques hétérogènes

- *Processus physiques :*
- La nucléation des particules de suies
- La condensation des HAPs sur la surface des particules de suies
- La coagulation des particules de suies pour former des particules plus larges
- L'agglomération des particules de suies primaires pour former des agrégats de suies.

Des nombreuses revues détaillées regroupant l'ensemble des connaissances sur le sujet ont déjà été publiées. On peut citer à titre d'exemple les travaux de Richter et Howard [19] en 2000, Frenklach [20] en 2002 ou encore plus récemment C.S. Mc Enally [21] en 2006 et Wang en 2011 [22].

1.1.1. Formation de premier noyau aromatique

Les molécules aromatiques sont généralement des composés toxiques pour la santé humaine et constituent un sujet de norme environnemental. La formation de ces espèces aromatiques conditionne la formation des particules de suies. L'étude de la formation du premier cycle aromatique à partir des espèces aliphatiques de faible masse molaire présente un grand intérêt, parce que cette étape est considérée comme déterminante dans la cinétique globale de formation de HAPs et donc des suies. Les principales voies réactionnelles proposées dans la littérature pour la formation de premier cycle aromatique sont :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

- **Voie en C_2-C_4**

Les réactions d'addition de l'acétylène sur les radicaux n-C_4H_3 et n-C_4H_5 pour former le premier cycle aromatique ont été suggérées pour expliquer la formation de premier cycle aromatique lors de la pyrolyse de l'acétylène en tube à choc [23]. Ces réactions ont été utilisées dans les travaux de modélisation des travaux de Frenklach et *al*. [24,25].

$$n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \rightarrow n\text{-}C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \qquad R(1)$$

$$n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \rightarrow n\text{-}C_6H_7 \rightarrow C_6H_6 + H \qquad R(2)$$

Westmoreland et *al*. [26] confirment les résultats précédents dans le cas des flammes d'acétylène, et proposent des voies réactionnelles supplémentaires plus directes menant à la formation du benzène et du phényl :

$$n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_5 \qquad R(3)$$

$$n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 + H \qquad R(4)$$

- **Voie en C_3-C_3**

Les réactions *R(1)* et *R(2)* ne sont pas déterminantes dans la formation du premier cycle aromatique d'après Miller et Melius [27]. Ces auteurs ont suggéré que les radicaux n-C_4H_3 et n-C_4H_5 se transforment trop rapidement en leurs isomères stables iso-C_4H_3 et iso-C_4H_5. Miller et Melius [27] ont donc proposé le mécanisme de recombinaison des radicaux propargyles (réaction *R(5)*) :

$$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow \text{benzène ou phenyle} + H \qquad R(5)$$

Marinov et *al*. [28] ont confirmé que le benzène est principalement formé par la réaction *R(5)* dans la flamme de prémélange de propane. Ils ont aussi proposé la voie secondaire de recombinaison entre le radical allyl et propargyle pour former le fulvène et l'atome H (réaction *R(6)*). Ce dernier est rapidement transformé en benzène par réaction avec les atomes d'hydrogène :

$$C_3H_3 + AC_3H_4 \rightarrow \text{fulvène} + H \qquad R(6)$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Dans les travaux de modélisation de décomposition d'allène, Kern et *al*. [29] ont aussi attribué au radical C_3H_3 un rôle clé dans la formation du benzène. Il peut être formé par la réaction du radical propargyle avec l'allène ou le propyne ou par la recombinaison des radicaux propargyles suivant la séquence réactionnelle suivante :

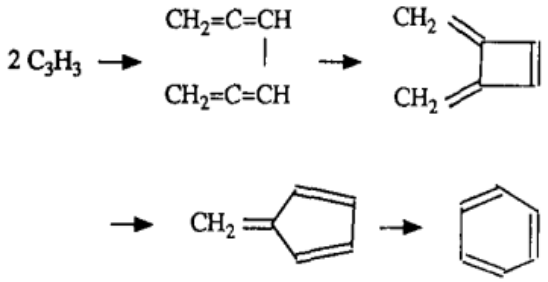


Figure 1. 1 : Séquence réactionnelle pour la formation du benzène par la recombinaison de deux radicaux propargyles [29].

La première étape est la recombinaison de deux radicaux propargyles pour former le di-allène, suivie d'une cyclisation pour former le 3,4 diméthylène cyclobutène. Ce dernier conduit à la formation du benzène via la formation du fulvène. Les radicaux C_3H_3 sont obtenus par addition de radicaux CH_x sur l'acétylène [27] :

$$CH_2 + C_2H_2 \rightarrow C_3H_3 + H \qquad R(7)$$

$$CH_3 + C_2H_2 \rightarrow C_3H_3 + 2\,H \qquad R(8)$$

Les travaux de McEnally et *al*. [21] ont montré que le mécanisme de formation du radical propargyle C_3H_3 est en compétition avec le processus de formation des radicaux C_3H_5 :

$$CH_3 + C_2H_2 \rightarrow C_3H_5 \qquad R(9)$$

- **Voie en C_5-C_1**

Le radical cyclopentadienyl est également proposé en tant qu'espèce clef impliquée dans la formation du premier cycle aromatique à travers la réaction du radical cyclopentadienyl avec le radical méthyl [30,31] :

$$C_5H_5 + CH_3 \rightarrow C_6H_6 + 2H \qquad R(10)$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Le radical C_5H_5 provient de la recombinaison d'un radical propargyle avec l'acétylène [20] :

$$C_3H_3 + C_2H_2 \rightarrow C_5H_5 \qquad R(11)$$

Il peut aussi être produit à partir du radical phenoxy C_6H_5O [32] :

$$C_6H_5O \rightarrow C_5H_5 + CO \qquad R(12)$$

- **Formation de naphtalène**

La recombinaison de deux radicaux cyclopentadienyl a été proposée pour expliquer la formation du premier HAP (naphtalène) [33,34] :

$$C_5H_5 + C_5H_5 \rightarrow \text{naphtalène} + 2\,H \qquad R(13)$$

Par ailleurs, il a été suggéré que cette réaction était également en compétition avec la réaction impliquant les radicaux benzyl et propargyle (réaction *R(14)*). Cette dernière réaction étant considérée comme une voie secondaire de formation du naphtalène [35].

$$C_7H_7 + C_3H_3 \rightarrow \text{naphtalène} + 2\,H \qquad R(14)$$

1.1.2. Processus de croissance des HAPs

Les processus de formation des HAPs et de leur croissance mettent en jeu une chimie complexe qui reste encore très mal connue, généralement représentée par le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction/Acetylene Addition) [36] très largement admis au sein de la communauté combustionniste. Cependant, d'autres mécanismes sont également postulés dans la littérature. Dans ce qui suit, nous allons présenter les caractéristiques des principaux mécanismes actuellement proposés.

- **Mécanisme HACA**

Le mécanisme HACA a été proposé pour la première fois par Frenklach et Wang [36] en 1984. Ce mécanisme est constitué d'une répétition de deux séquences à savoir l'arrachement d'un hydrogène atomique à la molécule aromatique puis l'addition d'une molécule d'acétylène sur le radical formé.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La première étape implique une attaque par des espèces actives (H, OH, O, CH_3...) des structures aromatiques qui sont ainsi converties en radicaux (espèces actives). Les études sur le mécanisme de formation des suies dans les flammes ou en tube à choc [23,37,38] ont montré que l'arrachement d'un hydrogène atomique à la molécule aromatique est principalement réalisé par les atomes H disponibles dans le milieur réactionnel.

$$A_i + H \rightarrow A_{i-} + H_2 \qquad R(15)$$

Avec :

A_i : Molécule aromatique avec i cycles péricondensés
A_{i-} : Radical de molécule aromatique avec i cycles péricondensés

La caractéristique importante de la première étape du mécanisme HACA est la réversibilité de la réaction *R(15)*. La présence de H_2 en concentration élevée au sein du milieu réactif peut renforcer cette réversibilité dans le sens de la formation des espèces moléculaires par les réactions suivantes :

$$A_{i-} + H_2 \rightarrow A_i + H \qquad R(16)$$

$$A_{i-} + H \rightarrow A_i \qquad R(17)$$

Cette réversibilité peut donc dans certaines conditions empêcher la croissance des HAPs. En effet, la réaction *R(16)* entre en compétition avec *R(18)* qui est l'étape clef de croissance des HAPs :

$$A_{i-} + C_2H_2 \leftrightarrow A_iC_2H + H \qquad R(18)$$

La *Figure 1. 2* présente un exemple de séquence détaillée du mécanisme HACA issu de la littérature [23]. Comme on peut le voir, l'espèce C_2H_2 s'addionne au site rendu actif des HAPs par abstraction d'un atome hydrogène, entraînant la formation d'un cycle aromatique à 6 ou 5 carbones.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

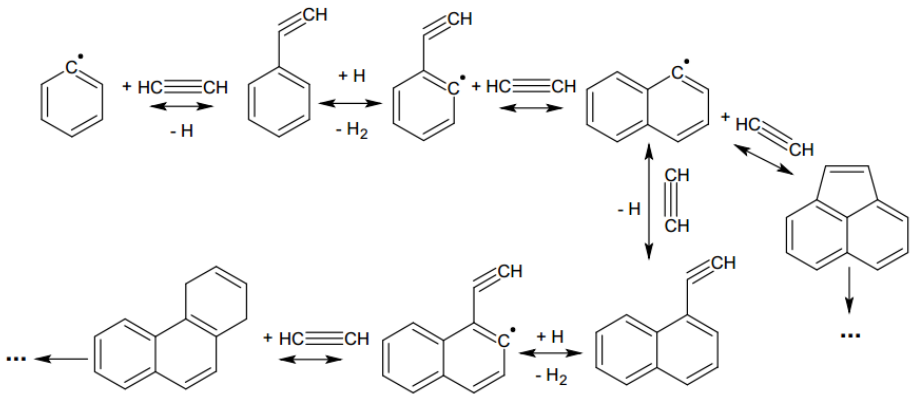


Figure 1. 2 : Schéma réactionnel de croissance des HAPs par le mécanisme HACA [23].

L'étude théorique de Frenklach et *al.* [39] a montré qu'une autre voie réactionnelle dans le processus de croissance des HAPs pouvait conduire à la formation d'un cycle aromatique à 5 carbones suivant la séquence suivante :

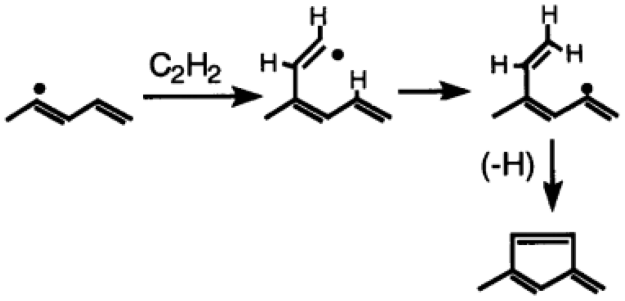


Figure 1. 3 : Schéma réactionnel pour la croissance en taille des HAPs par la formation d'un cycle à 5 carbones [39].

A partir de cette structure à 5 carbones, un cycle aromatique à 6 carbones peut être formé comme dans la séquence suivante :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

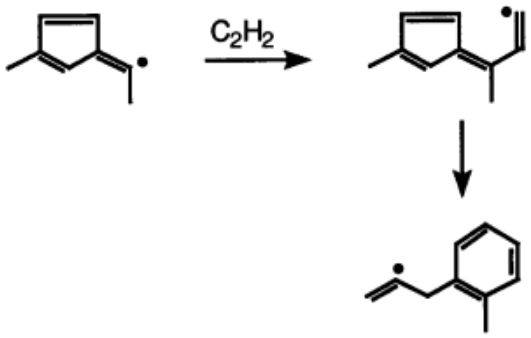


Figure 1. 4 : Schéma réactionnel pour la formation d'un cycle aromatiques à 6 carbones à partir de cycle à 5 carbones dans la structure de HAPs [39].

Dans le processus de pyrolyse du benzène, Frenklach et *al*. [40] ont aussi proposé la formation des composés aromatiques via la formation du biphényle :

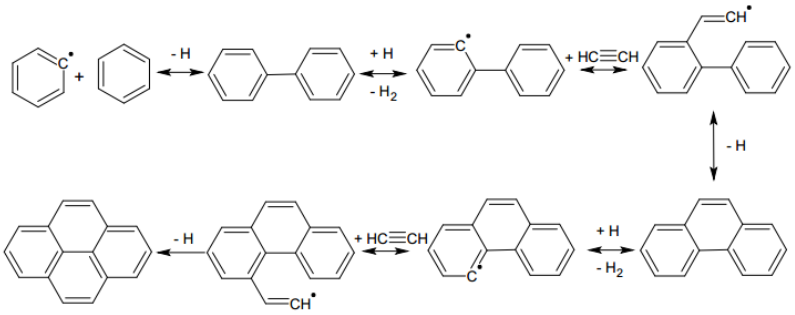


Figure 1. 5 : Formation des HAPs par l'addition du radical phényle sur le benzène [40].

- **Mécanisme de MAC**

Shukla et *al*. [41] ont étudié la pyrolyse du mélange de toluène et acétone en utilisant la technique TOFMS (Time of Flight Mass Spectrometry). Les résultats de leur étude ont montré que les spectres de masses correspondant aux espèces formées étaient caractérisés par des séquences de pics répartis à un intervalle régulier de 14 unités de masses, correspondant à un arrachement d'hydrogène atomique suivi de l'addition d'un radical méthyl. Shukla et *al.* [41] ont donc proposé le mécanisme de MAC (Methyl Addition/Cyclisation) pour caractériser le processus de croissance des HAPs dans ces conditions. Ces processus de croissance peuvent être utilisés à partir d'un, deux ou trois cycles aromatiques (*Figure 1. 6*) :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

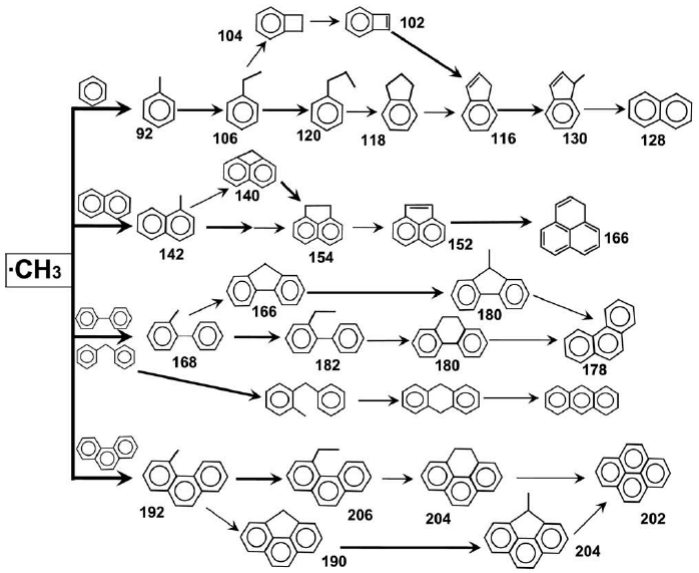


Figure 1. 6 : Formation des aromatiques suivant le mécanisme MAC [41].

Il est à noter que l'addition d'un radical méthyle peut intervenir sur le site actif à la surface des HAPs, mais aussi sur le groupe aliphatique. Les composés aromatiques mono-alkyles n'étant pas stables à température élevée, on assiste à une cyclisation de ces structures pour former un nouveau cycle aromatique à 6 carbones.

- **Mécanisme PAC**

Shukla et *al*. [42] ont étudié la pyrolyse de mélange benzène et acétylène. Les spectres de masse obtenus par TOFMS ont montré ici l'apparition de séquences de pics de masse à intervalles de 76 unités. Les auteurs ont interprété ces observations par un processus d'arrachement d'un atome hydrogène et l'addition d'un radical de phényle sur le radical formé. Shukla et *al.* [42] ont ainsi proposé qu'un mécanisme PAC (Phenyl Addition/Cyclisation) pouvait être impliqué dans le processus de croissance en taille des HAPs. La séquence réactionnelle de la *Figure 1. 7* illustre un exemple du mécanisme PAC :

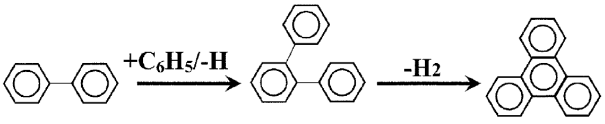


Figure 1. 7 : Schéma réactionnel de la croissance de HAPs par le mécanisme PAC [42].

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Les processus de croissance passent par des structures aromatiques reliées par des liaisons covalentes. A partir de trois cycles, les structures se transforment en terphénylène bien plus stable.

1.1.3. Processus gouvernant la formation de particules des suies et leur croissance

1.1.3.1 Naissance des premières particules de suies (processus de nucléation – processus physique)

Le processus de nucléation caractérisant la naissance des particules de suies dans les flammes et reposant sur la transformation d'espèces gazeuses précurseuses en particules solides, reste encore à ce jour très mal connu, même si l'implication des HAPs dans ce processus ne fait quasiment plus débat aujourd'hui. En revanche, la nature et la taille des HAPs impliqués ainsi que les mécanismes physicochimiques associés au processus de nucléation n'ont toujours pas été clairement élucidées. On trouve ainsi dans la littérature de nombreuses hypothèses et controverses à ce sujet. Ainsi, le caractère de neutralité électronique des HAPs (espèces chargées ou non) impliqués dans la formation des particules de suies a fait longtemps l'objet de débats au sein de la communauté. Calcote [43] avait en effet le premier proposé un modèle impliquant des composés ioniques pour expliquer la nucléation, considérant que la coalescence de HAPs neutres n'était pas suffisamment rapide pour former des particules de suies. Mais c'est bien le modèle de Frenklach et *al.* [36], proposé quelques années plus tard et reposant sur la coalescence de HAPs neutres qui s'est depuis largement imposé et qui est aujourd'hui couramment admis.

En revanche, il existe beaucoup de zones d'ombre entourant les mécanismes impliqués dans le processus de nucléation, processus qui est généralement expliqué suivant l'une des deux grandes théories discutées ci-dessous.

- **Nucléation par la dimérisation des HAPs**

La première théorie envisagée repose sur l'hypothèse d'une dimérisation des HAPs formés dans les flammes comme l'étape initiatrice du processus de nucléation. C'est aujourd'hui l'hypothèse plus la communément admise et utilisée dans les modèles cinétiques. Cependant, au sein de cette hypothèse existe un débat concernant la nature et la taille des HAPs potentiellement impliqués dans ces processus de dimérisation.

D'un côté, il existe de nombreux travaux consacrés à la modélisation de la formation des particules de suie qui suggèrent l'implication de HAPs de grandes tailles (au-delà de 7

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

cycles) [44–50], notamment à travers la formation de dimères de Van der Waals liés par des liaisons de type électrostatique. Cette hypothèse repose sur des calculs thermodynamiques, réalisés, entre autre, par Sabbah et *al*. [44], qui indiquent que la dimérisation de HAPs de petites tailles n'est pas possible aux températures de flamme (réaction inverse favorisée) et que seules, des espèces HAPs de masse supérieure à 800 g/mol [47] (typiquement le circumcoronène - $C_{54}H_{58}$) pourraient donner naissance à des dimères de type van der Waals capables de survivre à 1500 K [22,45,50]

Cependant, il existe un certain nombre de données expérimentales qui entrent en contradiction avec cette hypothèse, au premier rang desquelles, les très faibles concentrations estimées ou mesurées de ce type d'HAPs lourds formés dans les flammes, qui ne permettent pas d'expliquer les quantités de suie produites [45]. On peut par ailleurs citer à ce sujet nos travaux récents [51] qui ont mis en évidence expérimentalement l'absence de masses molaires élevées de HAPs ($m/z \leq 300u$) sur des spectres de masse mesurés au voisinage de la zone de nucléation dans différentes flammes suitées de prémélange de méthane à basse pression. Par ailleurs, il existe également des travaux numériques comme ceux de Schuetz et Frenklach [52], qui suggèrent que la formation de dimères de HAPs de taille modérée comme le pyrène, pourrait être envisageable dans les flammes. Ils ont notamment montré, par des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre, que la durée de vie des dimères de pyrène pourrait être considérablement augmentée en condition de flamme par le développement de degrés de liberté rotationnels internes entre les deux monomères de HAPs constituant le dimère. Dans ces conditions, les dimères ainsi formés seraient capables de survivre assez longtemps pour donner naissance à des particules de suie.

Aussi, d'un point de vue modélisation cinétique, de nombreux modèles de formation des particules de suies se sont construits autour de l'implication d'HAPs de taille modérée (3-5 cycles aromatiques) dans le processus de dimérisation, beaucoup plus en accord avec les concentrations de suie mesurées et permettant de reproduire avec un certain succès les profils de fraction volumiques mesurés [53]. Le pyrène, espèce à l'origine proposée par Frenklach pour expliquer la nucléation, est clairement l'espèce la plus utilisée dans les modèles cinétiques actuels [51–56] sans que l'existence réelle de ce processus de dimérisation n'ait été clairement démontrée jusqu'à présent. Aussi, cette hypothèse fait-elle également l'objet de nombreux débats dans la littérature. Matsukawa et *al*. [57], par exemple, indiquent que le fluoranthène, le pyrène, et le coronène pourraient ne pas être des précurseurs directs des suies, mais plutôt des espèces intermédiaires des véritables précurseurs de suies. Les auteurs suggèrent par ailleurs

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

que le fluoranthène serait plus important que le pyrène et le coronène pour former ces précurseurs de suies lors de la pyrolyse d'éthylène à 1350 K.

Plus récemment, des travaux menés au PC2A dans le cas d'une flamme de diffusion de CH_4/air en régime laminaire, ont montré la très probable existence de dimères de HAPs de taille modéré (4-5 cycles, supposés non-stables donc) juste avant la zone de formation des suies [58]. Une explication à cette apparente contradiction a récemment été proposée par divers auteurs dont Kholghy et *al.* [59]. Ceux-ci ont en effet suggéré, au moyen d'un modèle cinétique, que les dimères de HAPs de taille modérée formés dans les flammes (et donc instable thermodynamiquement) pourraient être stabilisés via la formation de liaisons covalentes C-C entre les deux HAPs constituant le dimère de Van der Waals. Dans ces travaux, les auteurs [59] proposent ainsi la contribution de HAPs de petites tailles (benzène, phenylacétylène, naphtalène, toluène, acénaphtylène et cyclopentapyrène) dans le processus de nucléation à travers la formation de dimères de Van der Waals formés de manière réversible et stabilisés par formation d'une liaison covalente rendant alors le processus de dimérisation irréversible et initiant le processus de nucléation [60]. Il est à noter que différents travaux de modélisation sont également venus très récemment renforcer cette hypothèse [61,62].

- **Nucléation par la structure tridimensionnelle de suies naissantes**

La deuxième voie réactionnelle envisagée dans la littérature pour expliquer le processus de nucléation implique l'imbrication entre eux de HAPs légers ou de taille modérée jusqu'à formation de larges structures tridimensionnelles maintenues ensemble par des liaisons de type aliphatique [63]. Un exemple de mécanisme illustrant cette deuxième voie réactionnelle, proposé par Violi et *al.* [64], est présenté sur la *Figure 1. 8*.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

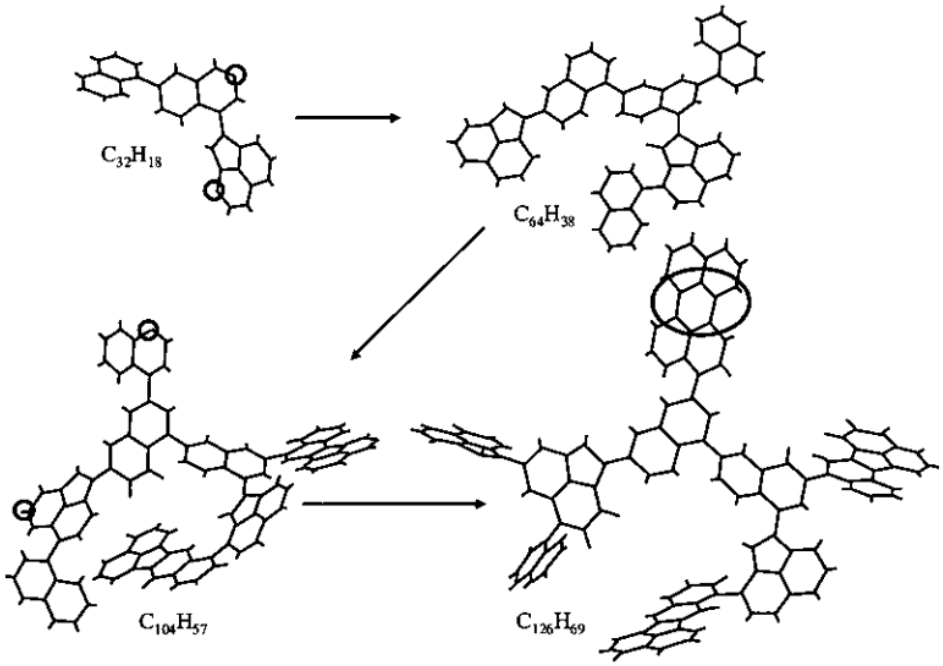


Figure 1. 8 : Schéma d'évolution de structure tridimensionnelle des suies naissantes [64].

Le processus envisagé implique ici la coalescence de HAPs par addition de radicaux de type naphtyl sur la liaison double de l'acénaphtylène. Un second radical napthyl est ensuite ajouté au produit ainsi formé conduisant à la formation d'un HAP $C_{32}H_{18}$, à l'origine de la structure $C_{64}H_{38}$. Le processus d'addition du naphtalène et d'acénaphtylène sur l'espèce $C_{64}H_{38}$ conduit alors à la formation de structures tridimensionnelles très larges de type $C_{104}H_{57}$ et $C_{126}H_{69}$. La fermeture des cycles a lieu par des réactions de déshydrogénation entraînant une structure courbée de la molécule résultante. La poursuite des réactions de déshydrogénation entraîne alors la formation de nanoparticules de carbone s'apparentant aux premiers nucléis de suie formés dans les flammes. La structure tridimensionnelle de particules de suies peut ensuite évoluer en fonction de son temps de séjour dans la flamme.

Ce type de structure tridimensionnelle menant à la formation des particules de suies naissantes est également discutée dans les travaux de D'Anna et *al*. [65,66]. La formation d'espèces précurseuses des suies naissantes est ici envisagée suivant un processus de polymérisation rapide de quelques espèces aromatiques de petites tailles (1 – 3 cycles) menant à la formation de particules « transparentes ». L'augmentation du temps de séjour de ces particules « transparentes » dans la flamme affecte l'arrangement interne des espèces aromatiques condensées favorisant ainsi l'insertion de ces espèces dans des structures tridimensionnelles menant à la formation des premières particules de suies. Ces théories sont

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

intéressantes également car elles raisonnent avec des études expérimentales indiquant que les particules de suies naissantes sont constituées non-seulement de HAPs, mais aussi de chaines aliphatiques [67,68]. On peut relever à ce sujet les travaux de Cain et *al*. [67], qui ont observé la formation d'un grand nombre de liaisons aliphatiques C-H à la surface des premières particules de suies produites dans une flamme suitée de prémélange de $C_2H_4/O_2/Ar$ à pression atmosphérique.

1.1.3.2 Croissance en taille des particules de suies

Une fois les particules de suies formées, celles-ci vont généralement subir des processus de croissance en taille le long de la hauteur de la flamme. Ces processus de croissance sont complexes mais reposent sur des mécanismes cependant mieux connus que les processus de nucléation. Les études numériques et expérimentales visant à caractériser la croissance en taille des particules de suies ont montré que cette croissance s'effectuait selon différents processus physico-chimiques décrits ci-dessous :

- ✓ Processus chimiques :
- Mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction and Acetylene Addition)

- ✓ Processus physiques :
- Condensation des HAPs à la surface des particules de suies
- Coagulation et agglomération des particules de suies

- **Processus chimique**

Le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction Acetylene Addition) est ici utilisé pour expliquer le processus de croissance en taille des particules de suies [69,70]. L'atome d'hydrogène qui est produit dans la flamme attaque les liaisons C-H à la surface des particules de suies entraînant la création de sites actifs C* suivant la réaction *R(19)*. Il s'ensuit l'addition de molécules d'acétylène sur les sites actifs C* provoquant ainsi une augmentation de la masse de la particule sans en modifier le nombre. Il existe deux types de la liaison C-H qui sont, la liaison C-H aliphatique d'acétylène et la liaison C-H aromatique de surface de suies.

$$C_{soot}\text{-}H + H \leftrightarrow C_{soot}* + H_2 \qquad R(19)$$

$$C_{soot}* + C_2H_2 \rightarrow C_{soot}\text{-}C_2H_1 + H \qquad R(20)$$

Deux possibilités sont alors envisageables après le déroulement de la réaction *R(20)* :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

- Formation d'un cycle aromatique à 6 carbones suite à l'addition d'une nouvelle molécule C_2H_2 sur la chaine aliphatique activée.
- Formation d'un cycle aromatique à 5 carbones après transfert d'un atome H à partir d'un cycle aromatique.

Des réactions de migration à la surface des particules de suies peuvent ensuite se produire, conduisant ainsi à la formation de cycles aromatiques à 6 carbones comme représenté sur la *Figure 1. 9*. La migration de cycles à 5 carbones à la surface des particules de suies joue un rôle important dans la croissance de la surface des particules de suies [39].

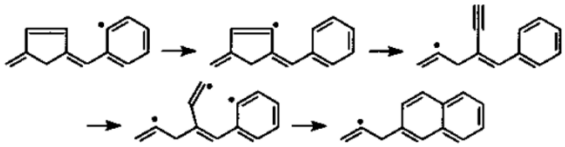


Figure 1. 9 : Schéma réactionnel pour la croissance en taille des suies par les réactions de migration à la surface de particules des suies [20,39].

Un grand nombre d'études numériques [36,39,46,71] ont montré que, quel que soit le mécanisme de croissance emprunté, la concentration des atomes H joue un rôle central. Par conséquence, la croissance de surface des particules de suies est fortement influencée par la concentration des atomes H produits dans la flamme.

- **Processus physiques**

❖ ***Croissance par le processus de condensation***

Le processus d'addition de HAPs à la surface des particules de suies par collision reste encore mal connu. Certains auteurs ont suggéré que le processus de condensation des HAPs à la surface des particules pouvait être réversible [53,72,73]. Cela signifie que deux processus d'adsorption et de désorption des HAPs à la surface des particules de suies se produisent parallèlement durant la croissance en taille des particules :

$$Suies_i + HAP \leftrightarrow Suies_{i+1} \qquad R(21)$$

L'étude numérique de D'Anna et *al.* [74] a montré que le processus de condensation peut impliquer des HAPs de différentes tailles y compris le naphtalène. Plus récemment, il a été montré que la condensation réversible impliquant le pyrène contribue à la croissance en

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

taille de particules de suies [53]. Notons que le nombre de particules de suie n'est pas impacté par la condensation des HAPs à la surface des suies.

❖ ***Croissance par la coagulation et l'agglomération des particules de suies***

La coagulation des particules de suies est un processus physique reposant sur collision et la fusion de plusieurs particules de suies pour former une particule de plus grande taille, toujours de forme sphérique [20,75]. Pour ce qui est des processus de collision, ceux-ci se produisent avec une certaine efficacité (variables suivant les conditions du milieux) entre des particules des suies pour former des particules plus larges. Ce dernier processus a pour effet de diminuer le nombre de particules de suies global mais ne modifie pas la fraction volumique. Les processus de collision entre particules opèrent en parallèle et dès le début du processus de croissance de surface. Commodo et *al*. [76] ont expérimentalement montré que le nombre de particules de suies naissantes diminue fortement avec la hauteur de la flamme alors que le nombre des particules de suies de grande taille évolue seulement légèrement. Ce résultat montre que le processus de collision des particules de suies naissantes joue un rôle important dans la croissance en taille des particules de suies dans les flammes. Les collisions des suies deviennent cependant moins efficaces quand les particules de suies sont plus large et plus matures. Les particules de suies matures s'agglomèrent donc pour former des structures ressemblant à des chaines de sphérules, c'est l'étape d'agglomération où ces chaînes forment ce que l'on appelle des agrégats de suie dont la structure est de type fractal.

Les mécanismes de la coagulation et l'agglomération sont relativement bien connus [77]. Deux cas de figures sont envisagés, correspondant à une action simultanée ou consécutive du phénomène d'augmentation en taille des suies (par croissance de surface et coagulation) et d'agglomération. Le premier cas considère que l'agglomération commence quand les réactions de surface de suies sont trop lentes pour former des particules sphériques, tandis que le second considère que l'agglomération des particules ne commence qu'après le processus de croissance de surface. Le processus d'agglomération entraîne une diminution du nombre des particules de suies dans la flamme.

1.1.2.3 Oxydation de la surface des particules de suies

L'oxydation des suies correspond au processus de conversion du carbone à la surface des particules en produit de combustion, entraînant la réduction de la taille des particules. Le processus d'oxydation n'influence donc pas le nombre des particules dans la flamme.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

L'oxydation des particules de suies intervient quand la température est supérieure à 1300 K [78] et se produit parallèlement aux processus de croissance des particules [79] :

$$C_{suies} + OH \rightarrow C_{suies}* + H_2O \qquad R(22)$$

$$C_{suies} + OH \rightarrow C_{suies}* + HCO \qquad R(23)$$

$$C_{suies}* + O_2 \rightarrow C_{suies}* + 2\,CO \qquad R(24)$$

L'oxydation des suies est réalisée par O_2, O, OH. Cependant, Neoh et *al.* [80] ont montré que ce sont essentiellement les radicaux OH qui gouvernent le processus d'oxydation. La vitesse du processus d'oxydation dépend de la structure des particules de suies [81]. L'oxydation des particules de suies change la morphologie des suies et leur réactivité de surface. La présence des oxydants provoque des réactions de déshydrogénation à la surface des particules de suies faisant évoluer le rapport C/H [75,82]. Pour les particules de suies naissantes, ce rapport est de 2 - 3 tandis qu'il est de 7 - 8 pour les suies matures. Les réactions de déshydrogénation participent ainsi de manière importante à l'évolution de la maturité des particules de suies.

Dans le cas particulier des flammes de nucléation, la taille de particule de suies n'évolue pas avec la hauteur de la flamme [83]. Les études numériques [51,53] ont montré que le processus d'oxydation est contrebalancé par le processus de croissance en taille des particules de suies. Dans les flammes plus riches, la vitesse d'accumulation de carbone à la surface de particules de suies par le processus de croissance en taille est plus élevée que la vitesse de consommation de carbone par le processus d'oxydation. Il en résulte globalement une augmentation de la taille avec la hauteur de la flamme.

1.1.4. Conclusion

Comme nous venons de le discuter, la formation des particules de suies dans les processus de combustion reste encore assez mal connu, et plus particulièrement le processus de nucléation. Les études de littérature ont montré que la formation des particules de suies résulte de différents processus physico-chimiques impliquant notamment des espèces HAPs. La formation de ces espèces, favorisée à haute température du fait des énergies d'activation mises en jeu, apparaît en effet comme une étape clé dans les mécansimes de formation des suies.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Concernant le processus de nucléation, s'il est clair que ce processus implique différentes espèces HAPs, les mécanismes à l'œuvre dans ce processus permettant de donner naissance aux premières particules de suie sont en revanche encore mal compris. Deux hypothèses sont ainsi majoritairement envisagées. Une première reposant sur la formation de dimères de Van der Waals, potentiellement stabilisés par formation d'une liaison covalente et une deuxième impliquant la formation de large édifices tridimensionnels constitués de petits HAPs liés entre eux par des liaisons aliphatiques.

La croissance en taille des suies est quant à elle caractérisée par divers mécanismes concomitants (mécanisme HACA, condensation des HAPs, coagulation des suies naissantes et agglomération des particules primaires). La croissance des suies via le mécanisme HACA (processus chimique) et la condensation des HAPs à la surface des particules de suies (processus physique réversible) n'influence pas le nombre de particules de suies produites. Les deux derniers processus physiques, que sont la coagulation et l'agglomération des particules primaires, favorisent la croissance en taille des particules de suies et impliquent une diminution du nombre global des particules formées.

L'oxydation des particules de suie se produit parallèlement au processus de croissance en taille. Le processus d'oxydation permet de réduire le carbone à la surface de particules de suie entraînant ainsi la diminution en taille des particules. Le radical OH joue un rôle très important dans ce processus d'oxydation. Par ailleurs, la présence d'espèces oxydantes dans les flammes, tout en limitant le processus de croissance en taille, modifie grandement la morphologie et la réactivité des particules de suies. Le nombre des particules de suie n'est pas impacté par le processus d'oxydation.

Toutes les réactions chimiques participant à la formation des particules de suies se produisent à température élevée, impliquant notamment des espèces de type radicalaire. On note que les espèces actives comme les atomes H, O ainsi que le radical OH jouent un rôle crucial dans ces réactions de formation des particules de suie. En effet, l'atome H a une action déterminante sur le processus croissance en taille des HAPs et des suies. Le radical OH quant à lui participe de manière très active au processus d'oxydation de surface des particules de suies ainsi qu'au processus de vieillissement de surface des particules de suies.

C'est pourquoi l'ajout d'hydrogène dans des flammes génératrices de suies, en modifiant notablement la concentration de ces espèces réactives, a des effets importants sur la nature et la quantité de suies produites. Dans la partie suivante, nous dressons un bilan des études publiées dans la littérature traitant de l'impact de l'hydrogène sur la formation des suies dans les flammes.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

1.2. Impact de l'hydrogène sur la formation des suies et leurs précurseurs en condition de flamme

1.2.1. Impact de l'hydrogène dans les flammes laminaires de diffusion

1.2.1.2. Etudes expérimentales

- **Flamme de diffusion de méthane**

Tesner et *al*. [84] sont parmi les premiers à avoir étudié l'impact de l'hydrogène sur la formation de particules de suie dans une flamme de diffusion (co-flow) de méthane à pression atmosphérique. A l'époque, les auteurs de ce travail s'étaient intéressés à la mesure de ce qu'il avait appelé le rendement de « carbone noir » (*carbon black* en anglais), défini comme le rapport de la quantité de carbone noir (matière carbonée solide) mesurée à une hauteur donnée sur celle présente dans le mélange initial. La détermination de ce rendement de carbone a été obtenue à l'aide de deux méthodes de mesure. La première méthode reposait sur la récupération des particules à l'aide d'un support solide introduit à différentes hauteurs dans la flamme. La seconde méthode procédait par séparation du mélange gaz/solide prélevé dans la flamme à l'aide d'un filtre approprié. Parallèlement à ces mesures, la taille des particules carbonées avait été déterminée par microscopie électronique et le nombre de particules de carbone calculé en utilisant les données de rendement et de taille des suies. L'impact de l'hydrogène sur la formation des particules de suie avait été spécifiquement étudié à la hauteur où le rendement de carbone était maximal. Les auteurs avaient ainsi mis en évidence que le nombre de particules de carbone noir augmentait avec l'augmentation de la quantité d'hydrogène ajoutée au mélange initial. Par ailleurs, il apparaissait que le nombre de particules était maximal lorsque 34 % d'hydrogène avait été ajouté au mélange initial tandis que le rendement de carbone noir diminuait de 1.8 % à 1.5 % dans cette condition.

Des travaux beaucoup plus récents, comme ceux issus de la thèse de Migliorini [85], mettent également en évidence les effets chimiques de l'hydrogène sur la formation des suies. Ces travaux ont été réalisés dans une flamme de diffusion de méthane (co-flow) dans laquelle de l'hydrogène ou de l'hélium a été ajouté au débit de gaz initial en gardant le débit de méthane constant. Dans ces conditions, cette étude montre que l'ajout de 40% d'hydrogène ou d'hélium diminue la fraction volumique de suies formées, avec un effet plus marqué lors de l'ajout d'hélium. Migliorini suggère que cette différence pourrait être liée à un effet chimique promoteur de l'hydrogène sur la formation des suies.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Pour tenter d'apporter des explications à ces phénomènes, Ezenwajiaku et *al*.[86] ont étudié l'impact de l'hydrogène sur la formation des HAPs, en s'intéressant plus spécifiquement à la formation des espèces actives formées dans une flamme de diffusion de méthane (co-flow). Dans ce travail, les auteurs ont ainsi réalisé la mesure qualitative de HAPs (supposés représentatif des HAPs contenant 3 à 5 cycles aromatiques) et du radical OH par fluorescence induite par laser (LIF). La technique LIF utilisée dans ce travail n'a pas permis de réaliser des mesures réellement sélectives des HAPs formés et seules des familles ou classes de HAPs ont ainsi pu être identifiées à travers la mesure de signatures spectrales caractéristiques. Ce travail a montré que la présence de 20 % de H_2 par rapport au fuel dans la flamme de diffusion de méthane diminuait fortement la formation des HAPs (3-5cycles). Les auteurs ont identifié qu'une part très importante de cette diminution des HAPs était causée par l'augmentation des radicaux OH.

Xu et *al.* [87] ont également montré que l'effet chimique de l'hydrogène dans le cas d'une substitution au fuel initial diminuait la formation des suies dans une flamme de diffusion de méthane (contre-courant). La fraction volumique de suie a été déterminée dans ces travaux grâce à la technique d'Incandescence Induite par Laser. Les auteurs ont montré que l'effet de l'hydrogène dépendait du rapport X_{O2}/X_{Fuel} du mélange initial. Ce rapport était maintenu constant quand l'hydrogène était substitué dans la flamme. Selon ces travaux, la substitution de l'hydrogène dans la flamme de CH_4 pour une valeur de $X_{O2}/X_{Fuel} = 0.45$ entraîne dans ce cas l'augmentation de la concentration des atomes H, qui défavorise la séquence réactionnelle menant à la formation de radicaux propargyles C_3H_3 à partir de l'acétylène et du propyne : $C_2H_2 + CH_3 = PC_3H_4 + H$ et $PC_3H_4 = C_3H_3 + H$. La diminution des radicaux propargyles suite à la substitution d'hydrogène défavorise alors la formation du benzène, des HAPs et des suies. En revanche, lorsque le rapport X_{O2}/X_{Fuel} est de 0.24, la substitution d'une quantité d'hydrogène équivalente au cas précédent conduit à un effet moins prononcé sur la formation des composés aromatiques. Les auteurs rapportent que dans ces conditions, le processus de formation des radicaux C_3H_3 n'est pratiquement pas affecté.

- **Flamme de diffusion d'éthylène**

Zhao et *al*. [88] ont étudié l'impact de l'hydrogène sur la formation des suies dans une flamme laminaire de diffusion d'éthylène/air. Ils ont ainsi mis en évidence que l'ajout de 20 % d'hydrogène ou de 20 % d'hélium par rapport au fuel, à débit d'éthylène constant, diminuait la fraction volumique des suies ainsi que le nombre de particules formées. Il est à noter que l'effet

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

constaté dans le cas de l'ajout d'hydrogène est plus prononcé que celui observé dans le cas de l'ajout d'hélium. La différence observée a été attribuée à l'effet chimique de l'hydrogène étant donné que l'effet de dilution des deux additifs est similaire. Les auteurs ont confirmé l'effet chimique de l'hydrogène en mesurant une température plus élevée dans la flamme C_2H_4/H_2 que dans la flamme C_2H_4/He. Les auteurs ont également étudié l'effet de l'hydrogène en maintenant le débit total constant. Dans ce cas, ils ont montré que la substitution de 25 % d'hydrogène au fuel réduisait de 60 % le nombre de particules de suies formées. Cette réduction a été attribuée à la combinaison de trois effets : effet de dilution, effet chimique et un effet du débit initial de carbone.

Le même type d'étude a été réalisé dans une flamme de diffusion d'éthylène à pression atmosphérique, mais avec 40 % d'hydrogène [89]. La fraction volumique de suies a ici été mesurée par incandescence induite par laser et le profil de température de la flamme par thermocouple. L'ajout de 40 % d'hydrogène, à débit d'éthylène constant, diminue dans ces conditions légèrement la fraction volumique de suies et la température au centre de la flamme. Les auteurs notent par ailleurs une augmentation de la longueur de la flamme, et donc une formation retardée des particules de suies.

L'impact de l'hydrogène sur la formations des particules de suies a également été étudié dans des flammes de diffusion à contrecourant, comme dans les travaux de Du et *al.* [90], qui se sont intéressés à la combustion des trois flammes d'éthylène, de propane et de n-butane. La température de la flamme a ici été mesurée par thermocouple 20%Rh-Pt/40%Rh-Pt et la fraction volumique de suies par extinction laser. Il a ainsi été mis en évidence que l'ajout de 60% d'hydrogène par rapport au fuel conduisait à une augmentation de température d'environ 200 K des températures maximales et une réduction de la fraction volumique des suies dans l'ensemble des flammes étudiées. Cependant, les auteurs n'ont pas pu isoler l'effet chimique de l'hydrogène de l'effet de dilution dans ces travaux.

Une autre étude expérimentale consacrée à l'effet de l'ajout de 10% d'hydrogène a été réalisée par Dearden et *al*. [91] dans le cas de deux flammes de diffusion (éthylène et propane) en maintenant un débit de fuel constant. Les flammes ont été stabilisées sur un brûleur de de type Wolfhard Parker [92]. Globalement, il apparait que l'effet de l'hydrogène dans ces conditions était très limité. Les auteurs notent cependant une diminution de la formation des suies [91] tandis qu'aucun effet notable n'a été relevé sur les profils de température et de fraction molaire des deux combustibles.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Une autre étude expérimentale, réalisée dans une flamme laminaire d'éthylène de diffusion à contre-courant, a été réalisée par Choi et *al.* [93]. Dans ce travail il a été montré que l'ajout de 25% d'hydrogène par rapport à l'éthylène diminuait la taille des microstructures des particules de suies ainsi que la quantité de particules formée dans la flamme. La technique de microscopie électronique par transmission à haute résolution (HRTEM) a été utilisée pour déterminer les microstructures des particules de suies. Les auteurs ont rapporté que la présence d'hydrogène favorisait la formation des HAPs comprenant des cycles aromatiques à 5 carbones et celle de suies de type de fullerène.

Enfin, un travail comparatif a été réalisé par Gülder et *al*. [94], qui se sont intéressés à l'effet de l'ajout de 30% d'hydrogène ou d'hélium par rapport au fuel dans des flammes laminaires de diffusion (co-flow) pour plusieurs combustibles (éthylène, propane, butane). Le débit total de l'ensemble des flammes était maintenu constant. Les auteurs ont noté que l'hydrogène et l'hélium ne changeaient quasiment pas la température de ces flammes. Par contre, une réduction de la fraction volumique des suies a été observée dans l'ensemble des flammes. Cette réduction a été interprétée comme résultant d'un effet de dilution, du fait de l'impact identique sur la formation des suies engendrée par l'ajout d'hydrogène ou d'hélium, excepté dans le cas de la flamme d'éthylène. Les auteurs ont attribué cette différence à l'aptitude des alcanes à produire davantage d'hydrogène que les alcènes. L'ajout de l'hydrogène aux flammes d'alcanes produirait des effets liés à la dilution tandis que son ajout à la flamme d'éthylène, plus pauvre en H et H_2, affecterait d'avantage les réactions chimiques menant à la formation des particules des suies.

1.2.1.2. Etudes numériques des flammes laminaires de diffusion

Un grand nombre d'études numériques ont été réalisées en condition de flammes riches de diffusion afin notamment de mettre en évidence l'effet chimique de l'hydrogène. Ces études ont été effectuées suivant deux procédés : ajout ou substitution. Cependant ce type de configuration ne rend pas toujours simple une telle mise en évidence. Nous allons dans ce qui suit présenter quelques études numériques qui ont tenté de discuter l'effet chimique de l'hydrogène.

Dans la flamme de diffusion d'éthylène [88], l'effet chimique de l'hydrogène est expliqué grâce au mécanisme HACA (Hydrogen abstraction – C_2H_2 addition) [36]. Ce mécanisme est fortement sensible aux concentrations des espèces H, H_2 et C_2H_2. L'ajout d'hydrogène augmente la concentration de H_2 entrainant une réduction de la vitesse de la

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

réaction d'abstraction d'un atome H à partir des HAPs. Par conséquent, le processus de croissance en taille des HAPs est ralenti et défavorise le processus de nucléation des particules de suies et leur nombre. La même interprétation a été proposée pour expliquer l'impact de l'ajout de l'hydrogène sur le processus de croissance en taille des particules de suies. L'abondance de l'hydrogène dans la zone de croissance en taille des suies favorise la réaction réversible de l'arrachement d'un hydrogène atomique à la surface des particules. Il en résulte une diminution des sites actifs et donc un ralentissement de la croissance en taille de particules de suies.

Pour expliquer l'effet chimique de l'hydrogène dans la flamme d'éthylène [94], Glassman [95] a avancé que la réaction de décomposition thermique des radicaux vinyles pour former l'acétylène ($C_2H_3 = C_2H_2 + H$) devient moins efficace en présence d'hydrogène. La présence de l'hydrogène favorise la conversion des radicaux vinyles en éthylène suivant la réaction : $C_2H_3 + H_2 = C_2H_4 + H$. Glassman a donc attribué la réduction des fractions molaires des HAPs et de la fraction volumique des suies à une production moins favorable de l'acétylène en présence de H_2. Une autre étude numérique a montré que la présence d'hydrogène dans la flamme de diffusion d'éthylène [93] favorise le processus d'oxydation de l'acétylène par les radicaux OH, ce qui limite la formation du benzène et donc des HAPs.

Cependant, d'autres études numériques ont mis en évidence un effet promoteur de l'hydrogène sur les HAPs et les suies. Ainsi, Liu et *al*. [96] ont montré que l'effet chimique de l'hydrogène dans la flamme de diffusion de méthane [85] favorise la formation des radicaux propargyles et de l'acétylène qui sont les principaux précurseurs du benzène. Les auteurs ont conclu que l'hydrogène favorise donc les processus de nucléation de particules de suies provenant de précurseur gazeux comme le pyrène.

1.2.2. Impact de l'hydrogène dans les flammes laminaires de prémélange

Les flammes de prémélanges monodimensionnelles stabilisées en régime laminaire constituent des supports très appropriés pour l'étude de l'effet des ajouts d'espèces chimiques comme l'hydrogène. Les paramètres initiaux sont mieux contrôlés dans ce type de configuration que dans le cas des flammes de diffusion. Il est ainsi possible dans ces conditions d'enrichir le système réactif initial par l'hydrogène tout en maintenant un rapport C/O constant et un débit total constant.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

1.2.2.1. Etudes expérimentales

- **Flammes riches de prémélange de méthane**

Une étude expérimentale de l'impact de l'hydrogène sur la formation des espèces aliphatiques (C_1-C_6), benzène et toluène dans une flamme suitée de prémélange de $CH_4/O_2/N_2$ à pression atmosphérique a été réalisée par Mze Ahmed et *al*. [97]. Afin de maintenir un rapport C/O et une vitesse de gaz frais pratiquement constante, les auteurs ont substitué de l'hydrogène à l'équivalent de 14% d'azote. La richesse de la flamme de référence est 2.2 et le rapport C/O de 0.55. Les profils de fraction molaire des espèces C_1-C_6 ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse (GC). Deux composés aromatiques ont été reportés (benzène, toluène), mais aucun HAP n'a pu être mesuré dans ces conditions. Les profils de température ont été mesurés par thermocouple. La présence de l'hydrogène dans le mélange initial n'influence quasiment pas la température de la flamme. La substitution de l'hydrogène présente une influence ciblée sur les deux composés aromatiques analysés et certains de leurs précurseurs (acétylène, propyne, allène, 1-butyne) dans la zone des gaz brûlés.

- **Flamme de prémélange d'éthylène**

Comparé au méthane, les études expérimentales et numériques sur des flammes d'éthylène suitées sont plus nombreuses. Sully et *al*. [98] ont expérimentalement étudié l'impact de l'hydrogène sur la formation des suies et de leurs précurseurs dans une flamme de prémélange d'éthylène/air à pression atmosphérique. Les auteurs ont examiné l'effet de la substitution de 10% et 50% de H_2 sur les espèces aliphatiques, les HAPs et les particules de suies. L'hydrogène a été substitué à une partie du mélange d'éthylène/air en gardant constants la vitesse des gaz au brûleur (4.9 cm/s) et le rapport C/O (0.92). Les résultats expérimentaux ont montré que la structure chimique de la flamme est peu affectée par la substitution de 10% d'hydrogène. Par contre, la substitution de 50% d'hydrogène affecte fortement la position des profils de toutes les espèces chimiques. Sur le plan quantitatif, les auteurs ont observé une forte réduction des HAPs et des suies en présence de 50% de H_2.

Le même type de flammes a été étudié par De Iuliis et *al*. [99], mais avec une proportion d'hydrogène de 20 et 40%. Comme dans l'étude précédente, les auteurs ont maintenu constant la vitesse des gaz au brûleur (5.84 cm/s) et le rapport C/O (0.775). Les profils de température ont été mesurés par thermocouple Pt/Pt-Rh10%. Les auteurs observent que la substitution d'hydrogène diminue légèrement la température maximale de la flamme d'environ 50 K. La

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

microstructure des particules de suies a été examinée par microscopie électronique à transmission (TEM). La fraction volumique des suies a été obtenue par extinction. A partir des observations expérimentales, les auteurs ont conclu que la substitution d'hydrogène ralentissait la formation des précurseurs des suies (HAPs) et la taille de particules dans la flamme en raison de la diminution du rapport H/H_2. La diminution de la formation des HAPs entraîne une réduction de la formation des premières particules de suies qui défavorise l'agglomération des particules de suies dans la zone des gaz brûlés.

Le rapport critique C/O caractérisant le seuil de formation des premières particules de suies est discuté dans les travaux de Haynes et *al*. [100], qui ont été réalisés dans une flamme de prémélange d'éthylène/air à pression atmosphérique. Ce rapport est visuellement déterminé dans une chambre noire lorsque la couleur jaune de la flamme traduisant la formation des suies apparaît. Les auteurs ont noté que l'ajout d'hydrogène de 1-3% par rapport au débit total de la flamme diminue le rapport critique C/O. En d'autres termes, l'ajout d'hydrogène favorise la formation des premières particules de suies. Les auteurs notent toutefois que l'ajout de 3% hydrogène dans la flamme suitée n'influence pas la fraction volumique de suie et le nombre de particules de suie formées. La fraction volumique de suie et le nombre de particules ont été déterminées par extinction.

1.2.2.2. Etudes numériques des flammes laminaires de prémélange

Les études numériques des flammes de prémélange représentent un volet essentiel pour l'interprétation de l'effet d'ajout et de substitution en termes cinétiques. Ceci est particulièrement important dans le cas de l'hydrogène car plusieurs effets peuvent prendre place. Les résultats numériques publiés par Mze Ahmed et *al.* [97] ont montré que la présence de l'hydrogène accélère la réaction d'addition de l'acétylène sur les radicaux C_4H_5 (1,3-butadiène -1-yl) pour former le benzène dans la zone de réaction. Dans la zone des gaz brûlés, la présence de l'hydrogène rend plus effective le processus de recombinaison des radicaux propargyles dominant ainsi la formation du premier cycle aromatique dans cette zone. On note également que la présence d'hydrogène renforce la compétition entre ce processus de recombinaison et les réactions de rupture impliquant les atomes H et les radicaux phényles.

D'autres études numériques ont mis en évidence une forte sensibilité des processus de croissance des HAPs aux variations de concentration des atomes H disponibles dans le milieu réactionnel. A titre d'exemple, l'impact de l'hydrogène dans la flamme suitée de prémélange d'acétylène/air a été détaillé numériquement par Wei et *al*. [101]. Les auteurs ont examiné

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

l'effet de la substitution de 40% d'hydrogène dans le cas une flamme de richesse 2.75 stabilisée à 0.12 bar. Les auteurs ont observé que la substitution de 40% d'hydrogène par rapport à l'acétylène diminuait la concentration du pyrène. La diminution du pyrène a été interprétée en se basant sur le mécanisme HACA, accordant un rôle central aux atomes H et à l'acétylène. Selon les auteurs, la présence de l'hydrogène dans la flamme produit davantage d'espèces actives oxydantes comme O et OH favorisant l'oxydation de l'acétylène. Il en résulte une diminution de la vitesse de nucléation des particules de suie étant donné que la formation du pyrène est défavorisée. Les auteurs notent également une réduction de la taille des particules qu'ils attribuent aussi à la présence d'hydrogène privant les particules d'une partie de l'acétylène, molécule essentielle dans les réactions de croissance par réaction de surface.

Une autre étude numérique de l'impact de l'hydrogène sur la formation des suies dans une flamme de prémélange d'acétylène a été réalisée par Park et *al*. [102]. Dans cette étude, le débit total de la flamme et la richesse totale sont gardés constants. Les auteurs rapportent que la présence de 50% d'hydrogène par rapport à l'acétylène accélère la consommation des radicaux OH à des postions proches du brûleur entraînant ainsi un ralentissement de la consommation du combustible C_2H_2. Ce ralentissement retarde la formation du benzène et des HAPs dans cette zone de la flamme. Au niveau du front de flamme, la présence d'hydrogène produit davantage d'atomes d'hydrogène, ce qui favorise la formation de benzène suite à la recombinaison des radicaux phényles avec les atomes H. Cette réaction est aussi une des causes de la production tardive des HAPs dont le pyrène. Il en résulte une diminution de la vitesse de nucléation et du nombre de particules de suies. L'augmentation des atomes H défavorise également la formation des sites actifs à la surface de suies, empêchant le processus de croissance en taille de suies.

1.2.3. Conclusion

La présence d'hydrogène dans le mélange initial de la flamme suitée induit un grand nombre d'effets sur le processus de formation de suies (effet hydrodynamique, effet thermique, effet de dilution et effet chimique). Travailler en régime d'écoulement laminaire permet d'isoler l'effet hydrodynamique de l'hydrogène. Par ailleurs, comme nous venons de le discuter ci-dessus, l'ajout d'hydrogène dans des flammes suitées en prenant certaines précautions peut rendre négligeable l'effet thermique de l'hydrogène ajouté.

En revanche, ces études montrent qu'un effet de dilution de l'hydrogène ajouté sur le processus de formation des particules de suies existe parallèlement avec l'effet chimique. Cette

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

effet de dilution, qui réduit la formation des particules de suies, a été clairement démontré par comparaison avec des ajouts d'hélium à la place de l'hydrogène. Dans ces conditions, il est difficile de séparer expérimentalement ces deux effets. Cependant l'effet chimique de l'hydrogène sur le processus de formation de suies est différent du simple effet de dilution dans le sens où celui-ci dépend des conditions opératoires (carburant, méthode d'ajout de l'hydrogène dans la flamme…).

Pour étudier l'effet chimique de l'hydrogène de manière plus détaillée dans des flammes suitées, il est nécessaire de réaliser des études numériques. En effet, la grande diversité des résultats expérimentaux discutés plus haut dans ce chapitre montre que l'hydrogène peut induire à la fois des effets promoteurs et inhibiteurs sur le processus de formation des suies suivant les conditions opératoires. La compréhension et l'interprétation de ces effets contradictoires et non-triviaux nécessite donc la mise en œuvre de travaux de modélisation approfondis à mêmes de pouvoir apporter des explications claires à ces observations. Cependant, pour permettre le développement de ces modèles cinétiques et une caractérisation fine de l'impact de l'hydrogène sur la formation des HAPs et des suies naissantes, il apparaît nécessaire de définir des stratégies expérimentales spécifiques, de nature à pouvoir fournir des données exploitables par ces modèles. Ainsi, c'est pour compléter et pallier ce manque de données que nous avons mené à bien ce projet de thèse, dont les principaux résultats sont retranscrits dans ce manuscrit. Nous espérons ainsi que ces travaux seront de nature à améliorer les connaissances liées aux processus de formation des particules de suies dans les flammes, et notamment le rôle joué par l'hydrogène plus spécifiquement dans le processus de nucléation, caractérisant la transformation des espèces précurseuses gazeuses en particule de suie solides.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 2 :

Dispositifs expérimentaux et techniques de mesures

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux et techniques de mesures

2.1. Stabilisation de flamme

2.1.1. Brûleur

Les flammes de prémélange de $CH_4/O_2/N_2$ et $CH_4/ H_2/O_2/N_2$ que nous avons étudiées ont été stabilisées sur un brûleur de type McKenna représenté sur la *Figure 2. 1*. Ce type de brûleur est utilisé pour l'étude de structure de la flamme, générant des flammes plates unidimensionnelles et possédant des champs de concentration d'espèces uniformes parallèlement à la surface du poreux. Cette configuration permet une simplification des équations de Navier – Stokes (équations de bilan de masse, d'énergie) et un suivi local de l'avancement chimique des différentes espèces dans le sens de l'écoulement.

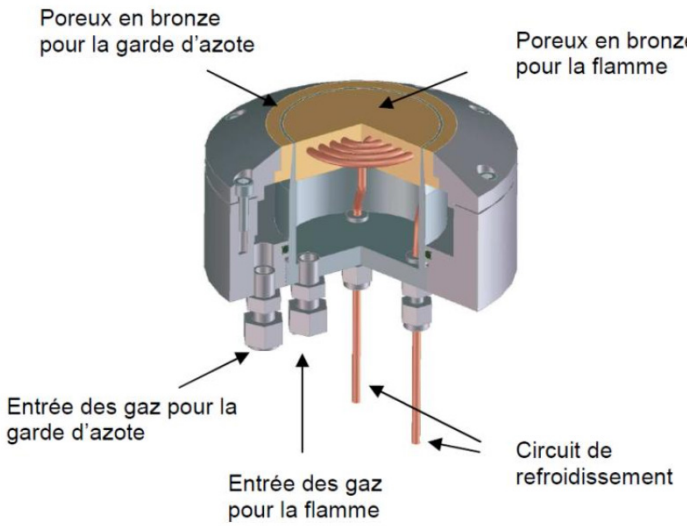


Figure 2. 1 : Brûleur McKenna utilisé pour stabiliser la flamme de prémélange.

Le brûleur de type McKenna que nous avons utilisé est composé d'un disque poreux en bronze de 60 mm de diamètre permettant l'écoulement des gaz prémélangés et est entouré d'une couronne de 10 mm permettant la mise en place d'une garde d'azote. Le débit de garde d'azote de 24 $L.min^{-1}$ est introduit afin de protéger la flamme de la diffusion de l'oxygène provenant de l'environnement atmosphérique et maintenir une stabilité optimale en évitant les perturbations aérodynamiques. La température du poreux est maintenue constante à l'aide d'un cryostat à une température de 23 °C. Le disque poreux en bronze du brûleur est surmonté d'une plaque en acier de 6 cm de diamètre et 3 cm d'épaisseur et percée en son centre pour permettre

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

l'accès du système de prélèvement. Cette plaque est placée à 21 mm au-dessus du disque poreux dans la zone de postcombustion, ce qui a pour effet de stabiliser la flamme en l'éloignant du brûleur.

2.1.2. Richesse de la flamme

La richesse (ou facteur de richesse ou rapport d'équivalence) Φ de la flamme est définie comme le rapport entre la fraction molaire du combustible et celle du comburant divisé par le même rapport dans les conditions stœchiométriques.

Si Φ < 1, la flamme est dite pauvre, c'est-à-dire pauvre en combustible.

Si Φ = 1, la flamme est stœchiométrique.

Si Φ > 1, la flamme est dite riche, c'est-à-dire riche en combustible.

Dans notre cas d'une flamme de $CH_4/O_2/N_2$, la réaction stœchiométrique s'écrit :

$$CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2 +2H_2O$$

Dans ces conditions, la richesse s'exprime par la relation :

$$\Phi_C = 2 \times \frac{X_{CH_4}}{X_{O_2}} \qquad \textit{Eq 2. 1}$$

Dans le cas d'une flamme $CH_4/H_2/O_2/N_2$, il faut prendre en compte l'équation stœchiométrique relative à l'oxydation de l'hydrogène en plus de la réaction précédente :

$$H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O$$

La richesse globale s'écrit :

$$\Phi_{C+H} = 2 \times \frac{X_{CH_4}}{X_{O_2}} + \frac{1}{2}\frac{X_{H_2}}{X_{O_2}} \qquad \textit{Eq 2. 2}$$

2.1.3. Contrôle de la réactivité à la surface du brûleur

Afin de contrôler la réactivité du méthane à la surface du brûleur et de choisir les conditions optimales pour l'étude cinétique de nos flammes, le rapport *RE* est calculé. Il correspond à la fraction du méthane convertie à la surface du brûleur sur la fraction molaire de méthane dans le mélange initial :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

$$RE = \frac{X_{CH_4\,(\text{initiale})} - X_{CH_4\,(\text{allumée})}}{X_{CH_4\,(\text{initiale})}} \times 100\% \qquad \textit{Eq 2. 3}$$

$$0 \le RE \le 100 \qquad \textit{Eq 2. 4}$$

Avec :

$X_{CH4(initial)}$: Fraction molaire de méthane dans le mélange initial

$X_{CH4(allumée)}$: Fraction molaire de méthane à la surface du brûleur quand la flamme est allumée.

La réactivité de combustible à la surface de brûleur influence fortement la qualité des profils et impacte donc les informations cinétiques. Si la réactivité est trop grande, les étapes élémentaires gouvernant la consommation des réactifs et la formation des espèces intermédiaires ne peuvent pas être évaluées convenablement. Afin d'éviter d'avoir une réactivité élevée à la surface du brûleur, il convient de stabiliser la flamme suffisamment éloignée de la surface du brûleur. Cette opération, souvent très délicate dans les flammes très riches, nécessite de travailler sur le débit de l'azote de dilution, la température de l'eau de refroidissement du brûleur et sur la position de la plaque de stabilisation.

Un autre aspect important concerne le choix de la microsonde de prélèvement. L'angle du sommet et le diamètre de l'orifice ont un effet sur la qualité des profils et sur la réactivité à la surface du brûleur comme il a été mis en évidence dans les travaux de B. Lefort [103]. Malheureusement la seule méthode qui permet de guider le choix de la microsonde est d'en tester un certain nombre dans les conditions de fonctionnement réel de la flamme à étudier. Nous reviendrons brièvement sur cet aspect dans la section qui suit.

2.1.4. Impact du diamètre de la sonde sur la réactivité à la surface du brûleur

Deux microsondes ont été testées dans la flamme de méthane de richesse 1.81 (Φ-1.81) possédant le même angle d'ouverture d'environ 20° comme présenté sur la *Figure 2. 2*, mais une ouverture d'orifice différente, soit 350 µm (P-350 µm) et 400 µm (P-400 µm). Il est à noter que ces ouvertures sont suffisamment larges pour éviter le bouchage de la microsonde par les particules de suies.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Figure 2. 2 : Photographie de la microsonde utilisée pour réaliser les prélèvements d'échantillons dans les flammes étudiées.

Le rapport *RE* obtenu en utilisant la microsonde P-400 µm est de 16.4 % tandis qu'il tombe à seulement 4.5 % avec la microsonde P-350 µm. Outre les valeurs de *RE*, une comparaison des profils de fraction molaire des espèces chimiques stables a été réalisée dans la flamme de méthane afin de valider le choix de la microsonde. La *Figure 2. 3* présente l'impact du diamètre d'orifice sur l'allure des profils de fraction molaire de quelques espèces gazeuses prélevées dans la flamme Φ-1.81. La température de l'eau de refroidissement est maintenue constante à 23 °C.

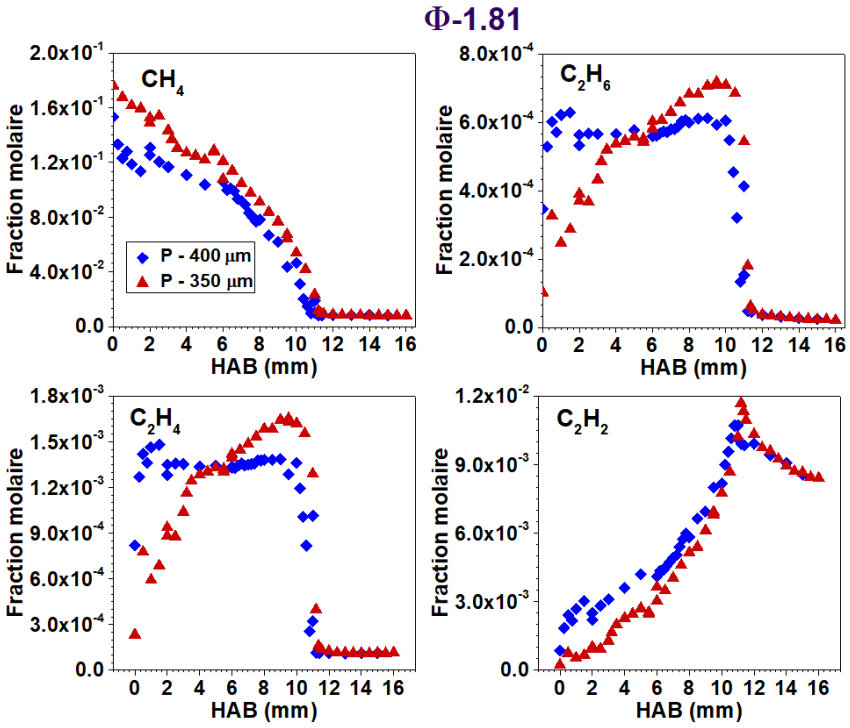


Figure 2. 3 : Impact du diamètre de l'orifice des microsondes sur les profils de fraction molaire de CH_4, C_2H_6, C_2H_4 et C_2H_2 dans la flamme Φ-1.81.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Sans surprise, l'évolution des profils de fraction molaire des intermédiaires d'alcane (C_2H_6) et d'alcène (C_2H_4) obtenus par la microsonde équipée d'un diamètre d'orifice 400 µm présente une moins bonne résolution spatiale dans la zone proche du brûleur. Les valeurs des fractions molaires plus élevées dans le cas de la sonde P-400 µm sont en accord avec les valeurs de *RE* mentionnées ci-dessus. L'impact sur l'allure des profils de fraction molaire d'alcyne (C_2H_2) est moins prononcé et totalement absent pour des hauteurs assez éloignées de la surface du brûleur. Ces observations ont permis de sélectionner pour nos travaux la microsonde dont le diamètre de l'orifice est de 350 µm.

2.1.4. Impact de la température de l'eau de refroidissement sur la réactivité de carburant à la surface de brûleur

La *Figure 2. 4* présente l'impact de la température de l'eau de refroidissement sur l'allure des profils de fraction molaire des espèces gazeuses (CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2) dans la flamme Φ-1.81. Dans ce cas, la microsonde de diamètre d'orifice 350 µm est utilisée pour prélever les espèces gazeuses à quelques hauteurs proches de la surface du brûleur.

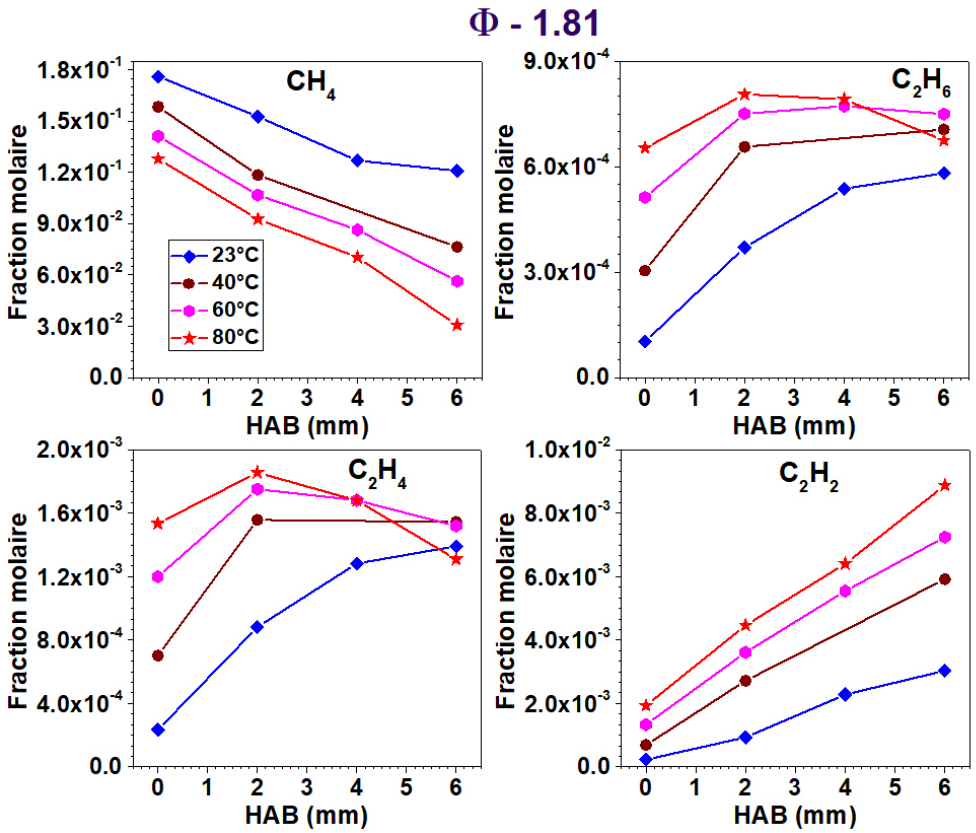


Figure 2. 4 : Impact de la température de l'eau de refroidissement sur l'allure des profils de fraction molaire de CH_4, C_2H_6, C_2H_4 et C_2H_2 dans la flamme Φ-1.81.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

On note que la fraction molaire de méthane mesurée à la surface du brûleur diminue avec l'augmentation de la température de l'eau de refroidissement. L'augmentation de la température de l'eau de refroidissement favorise l'accumulation de chaleur dans le poreux. Les réactifs sont donc réchauffés avant la combustion, ce qui favorise une augmentation de la vitesse de propagation de la flamme qui se traduit par une stabilisation du front flamme plus proche de la surface. Il en résulte une formation plus précoce de C_2H_6 et de C_2H_4 et une consommation plus rapide du méthane dans cette zone comme l'illustre la *Figure 2. 4*. Dans ce travail, la température de l'eau de refroidissement a été fixée à 23 °C.

2.2. Condition des flammes étudiées

Le *Tableau 2. 1* présente les conditions des flammes étudiées dans ce travail. Visuellement, les particules des suies ne sont pas présentes dans les flammes Φ-1.60, Φ-1.73 et Φ-1.74. Les deux flammes Φ-1.81, Φ-1.82 (flammes de nucléation) sont légèrement suitées tandis que la flamme Φ-1.91 (flamme suitée standard) produit une quantité significative de particules de suies.

Flamme	Φ-1.60	Φ-1.73	Φ-1.74	Φ-1.81	Φ-1.82	Φ-1.91
Φ_C	1.60	1.73	1.74	1.81	1.82	1.91
C/O	0.401	0.431	0.434	0.452	0.455	0.479
Débit total (sl/h)	705.5	714.9	715.5	720.8	721.4	690.6
X_{CH4}	0.166	0.176	0.177	0.183	0.184	0.202
X_{O2}	0.207	0.204	0.204	0.203	0.202	0.211
X_{N2}	0.627	0.620	0.619	0.614	0.614	0.587

Tableau 2. 1 : Conditions des flammes de méthane opérant à différentes richesses et à pression atmosphérique.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Flamme	Φ-1.82	Φ-1.82_H_2-S	Φ-1.82_H_2-A	Φ-1.82_He-S
Φ_C	1.82	1.82	1.82	1.82
Φ_{C+H}	1.82	1.86	1.86	1.82
C/O	0.455	0.455	0.455	0.455
X_{H2} ou X_{He}/X_{CH4}	-	0.1	0.1	0.1
Débit total (sl/h)	721.4	721.4	734.6	721.4
X_{CH4}	0.184	0.184	0.181	0.184
X_{O2}	0.202	0.202	0.199	0.202
X_{N2}	0.614	0.595	0.602	0.595
X_{H2}	0	0.018	0.018	0
X_{He}	0	0	0	0.018

Tableau 2. 2 : Conditions des flammes définies pour l'étude l'impact de l'hydrogène dans la flamme Φ-1.82.

Flamme	Φ- 1.91	Φ- 1.91_H_2-S	Φ-1.91_H_2-A	Φ-1.91_He-S
Φ_C	1.91	1.91	1.91	1.91
Φ_{C+H}	1.91	1.96	1.96	1.91
C/O	0.479	0.479	0.479	0.479
X_{H2} ou X_{He}/X_{CH4}	-	0.1	0.1	0.1
Débit total (sl/h)	690.6	690.1	704.5	690.1
X_{CH4}	0.202	0.202	0.198	0.202
X_{O2}	0.211	0.211	0.207	0.211
X_{N2}	0.587	0.567	0.575	0.567
X_{H2}	0	0.020	0.020	0
X_{He}	0	0	0	0.020

Tableau 2. 3 : Conditions des flammes définies pour l'étude l'impact de l'hydrogène à la richesse Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

L'hydrogène a été introduit dans les flammes Φ-1.82 ou Φ-1.91 suivant deux modes opératoires différents : **Substitution** ou **Ajout**. Les conditions de ces flammes sont reportées dans le *Tableau 2. 2 – 3.*

- **Méthode de substitution**

Dans ce cas, l'hydrogène est substitué à une faible quantité d'azote de dilution. Cette substitution permet de maintenir le débit total de la flamme constant. Le rapport de fraction molaire H_2/CH_4 = 0.1. Le rapport C/O est constant dans l'ensemble des flammes étudiées suivant ce procédé. Par contre, la richesse globale Φ_{C+H} augmente.

Par ailleurs, une quantité d'hélium équivalente à celle de l'hydrogène a été substituée à l'azote de dilution dans les deux flammes de référence, Φ-1.82_He-S et Φ-1.91_He-S, afin d'identifier un éventuel effet de dilution de l'hydrogène dans les conditions d'étude.

- **Méthode d'ajout**

L'hydrogène est ajouté au système réactif initial et donc le débit total de la flamme augmente légèrement, soit d'environ 1.8 % par rapport à celui de la flamme référence. Comme précédemment, le rapport de fraction molaire H_2/CH_4 est de 0.1 et le rapport C/O est maintenu constant. La richesse totale Φ_{C+H} augmente donc naturellemnt.

2.3. Incandescence Induite par Laser (LII)

Dans ce travail, la technique d'Incandescence Induite par Laser (LII) a été utilisée pour répondre à deux besoins :

- Identification des conditions de richesse des flammes de nucléation (par l'analyse des temps de décroissance temporelle des signaux LII)
- Détermination des profils relatifs de fraction volumique de suies dans l'ensemble des flammes étudiées

2.3.1. Principe de la méthode d'incandescence induite par laser (LII)

La technique d'incandescence induite par laser (LII) est une méthode optique permettant la mesure de fraction volumique de suies dans les flammes avec une grande précision et une excellente sensibilité (inférieure au ppt). Son principe repose sur l'échauffement préalable des particules de suies par un rayonnement laser. L'incandescence correspond au rayonnement thermique émis lors de la phase de refroidissement des particules de suies. La détermination de

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

la quantité de particules de suies résulte de l'analyse de ce rayonnement thermique. La *Figure 2. 5* présente les divers processus mis en jeu suite à l'absorption par les particules de l'énergie laser.

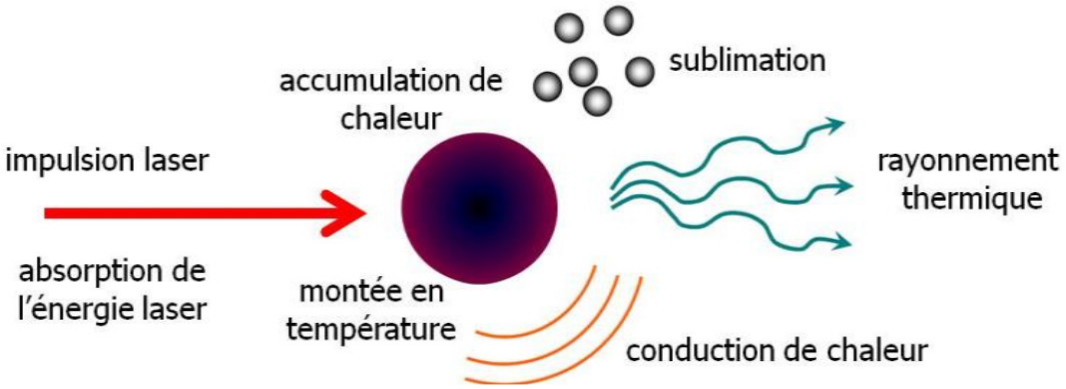


Figure 2. 5 : Transfert énergétique lors de l'interaction laser – particule [104].

Sous l'effet d'une impulsion laser, les particules de suies peuvent absorber de l'énergie, et de ce fait, augmenter leur énergie interne par accumulation de chaleur liée à ce processus d'absorption. Les particules chauffées peuvent alors atteindre des températures proches de la température de sublimation du carbone graphite (3940 K à pression atmosphérique) et vont ensuite se refroidir suivant trois processus compétitifs : la conduction vers le milieu extérieur, la sublimation et le rayonnement thermique [105].

Le signal LII, qui caractérise ce dernier phénomène de rayonnement themique, s'exprime à partir de la loi de Planck (loi d'émission thermique du corps noir) dans laquelle interviennent différents paramètres, comme le nombre de particules chauffées émettrices de photons, leurs géométries et leurs propriétés optiques. L'émittance monochromatique d'un corps noir à une température T intégrée sur la gamme spectrale d'émission $\Delta\lambda_{em}$ est donnée par la relation :

$$M(\Delta\lambda_{em},T)=\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}\frac{2\pi hc^2}{\lambda_{em}^5}\left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda_{em}.k_b.T_p}\right)-1\right]^{-1}d\lambda \qquad \textit{Eq 2. 5}$$

$M(\Delta\lambda_{em},T)$: Emittance ($W.m^{-2}$)

$\Delta\lambda_{em}$: Gamme spectrale d'émission $(\Delta\lambda_{em}= \lambda_1 - \lambda_2)$ (m)

T : Température du corps noir (K)

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

h : Constante de Planck ($6.22.10^{-34}$ J.s)

k_b : Constante de Boltzmann ($1.38.10^{23}$ J.K^{-1})

c : Vitesse de la lumière (3.10^{8} m.s^{-1})

Les particules de suie chauffées par l'impulsion laser se comportent comme des corps gris, c'est-à-dire qu'elles ne réémettent pas l'intégralité de l'énergie absorbée. On introduit ainsi le terme d'émissivité $\varepsilon(\lambda)$ pour rendre compte de cette déviation à la loi du corps noir (qui réémet la totalité du flux absorbé) pour un émetteur de type corps gris (qui n'en réémet qu'une partie). La puissance émise par une seule particule sphérique de diamètre $r_p(t)$ sur sa gamme d'émission $\Delta\lambda_{em}$ peut être exprimée à n'importe quel instant t durant le processus de refroidissement [106] :

$$P_{LII}(\Delta\lambda_{em},t)=\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}\frac{2\pi hc^2}{\lambda_{em}^5}\left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda_{em}.k_b.T_p(t)}\right)-1\right]^{-1}4.\pi.r_p^2(t).\varepsilon(\lambda)d\lambda \qquad \textit{Eq 2. 6}$$

Si l'on applique à notre cas l'hypothèse de Kirchhoff qui stipule que les particules sont en équilibre thermique avec le rayonnement électromagnétique, l'efficacité d'absorption ($Q_{abs}(\lambda)$) peut être considérée comme égale à son émissivité $\varepsilon(\lambda)$:

$$Q_{abs}(\lambda)=8.\pi.r_p(t).\frac{E(m)}{\lambda_{abs}}=8.\pi.r_p(t).\frac{E(m)}{\lambda_{em}}=\varepsilon(\lambda) \qquad \textit{Eq 2. 7}$$

Le terme $E(m)$ dans cette expression, qui correspond à la fonction d'absorption des particules de suies, est une grandeur dépendante de l'indice de réfraction des suies représentative de leur morphologie et de leur maturité. Cette valeur est également fonction de la longueur d'onde d'absorption. Typiquement les valeurs de $E(m)$ reportées dans la littérature varient de 0.21 à 0.37 à 1064 nm [107–114].

Ainsi, le signal LII $S_{LII}(\lambda_{em},T_p(t))$ qui correspond au flux de photons d'incandescence émis de manière isotrope et issu de l'ensemble des particules de suies analysées N_p (cm^{-3}) considérées comme sphériques, devient :

$$S_{LII}(\lambda_{em},T_p(t))=\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}N_p\frac{2\pi hc^2}{\lambda_{em}^5}8\pi.r_p(t).\frac{E(m)}{\lambda_{em}}\left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda_{em}.k_b.T_p(t)}\right)-1\right]^{-1}4.\pi.r_p^2(t)d\lambda$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Eq 2. 8

$$S_{LII}(\lambda_{em},T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 64.E(m).\frac{\pi^3 hc^2}{\lambda_{em}^6}\left[\exp\left(\frac{h.c}{\lambda_{em}.k_b.T_p(t)}\right)-1\right]^{-1} N_p.r_p^3(t)d\lambda$$

Eq 2. 9

La fraction volumique de suies $f_v(t)$ est déduite du nombre N_p et du diamètre des particule de suie $r_p^3(t)$:

$$f_v(t) = \frac{3}{4}N_p\pi r_p^3(t) \qquad \textit{Eq 2. 10}$$

En introduisant le terme $f_v(t)$ dans l'équation *Eq 2. 9*, nous obtenons l'expression bien connue du signal LII en fonction de $f_v(t)$:

$$S_{LII}(\lambda_{em},T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(m)\frac{48\pi^2 hc^2}{\lambda_{em}^6}\left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda_{em}.k_b.T_p(t)}\right)-1\right]^{-1} f_v(t)d\lambda \qquad \textit{Eq 2. 11}$$

Ainsi deux informations cruciales pour ce travail de thèse peuvent être déteminées à partir de mesures des signaux LII. Tout d'abord, l'intensité du signal nous renseigne sur la quantité relative de suies produites et permet donc la détermination des profils de fraction volumique (en intensité relative) en fonction de la hauteur dans la flamme. Ensuite, la décroissance temporelle du signal LII nous apporte une information complémentaire relative à l'évolution de la taille des particules en fonction de la hauteur dans la flamme. Le temps de décroissance du signal d'incandescence est en effet lié au temps de refroidissement des particules suite à leur échauffement par le laser et donc à la taille de ces particules [115,116]. Plus une particule chauffée est grosse, plus elle mettra de temps se refroidir. C'est cette propriété de la technique LII qui est mise à profit pour la détermination des conditions de flammes de nucléation caractérisées par l'absence de croissance en taille des particules formées tout le long de la hauteur de la flamme. La détermination des conditions de richesse permettant la stabilisation de telles flammes peut ainsi être réalisée très finement au moyen de la technique LII. En effet, la condition de flamme de nucléation est obtenue lorsque les signaux LII mesurés n'évoluent plus temporellement avec la hauteur dans la flamme. Cette technique a été mise à

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

profit avec succès au cours d'études précédentes [83,117,118] pour différents type de combustibles (méthane, butane et éthylène). Les conditions de la flamme de nucléation définies dans ce travail de thèse ont donc été déterminées en se basant sur cette méthode.

2.3.2. Dispositif expérimental d'acquisition des signaux temporels LII

Le système d'excitation

Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure des décroissances temporelles des signaux de LII est représenté sur la *Figure 2. 6*. Le laser utilisé lors ce travail était un laser Nd : YAG Quantel, cadencé à 10 Hz permettant de générer une impulsion laser courte d'environ 7 ns à la longueur d'onde de 1064 nm, avec une énergie de 1 J/pulse ajustable au moyen d'un atténuateur d'énergie. Nous avons choisi de travailler à 1064 nm afin d'éviter l'excitation des HAPs présents dans la flamme [119,120].

Le faisceau issus de ce type de laser présente une répartition énergétique de type *gaussien*. Afin de chauffer uniformément les particules de suie dans le volume de mesure, nous avons fait le choix de modifier cette répartition énergétique initiale en une répartition énergétique de type *top-hat* au moyen d'un dispositif optique adapté représenté sur la *Figure 2. 6*. Pour ce faire, le faisceau laser initial a été transformé en une nappe laser horizontale d'épaisseur 20 mm × 6 mm en utilisant deux lentilles cylindriques différentes : une lentille divergente de focale f1 = -50 mm et une lentille convergente de focale f2 = 200 mm. Puis, une section de cette nappe laser a été sélectionnée au moyen d'une fente rectangulaire (h = 0.61 mm × d = 5.96 mm) et imagée au centre du brûleur au moyen d'une lentille sphérique convergente de focale f3 = 20 cm. Pour ce faire, cette lentille a été positionnée à une distance de 2 fois sa focale de la fente et du centre du brûleur. Les caractéristiques de ce faisceau *top-hat* ont été déterminées et contrôlées grâce à un *Beam Profiler* (Gentec – Beamage) positionné au centre du poreux, hors expérimentation. Le profil énergétique de la section du laser de type *top-hat* est représenté sur la *Figure 2. 7*.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

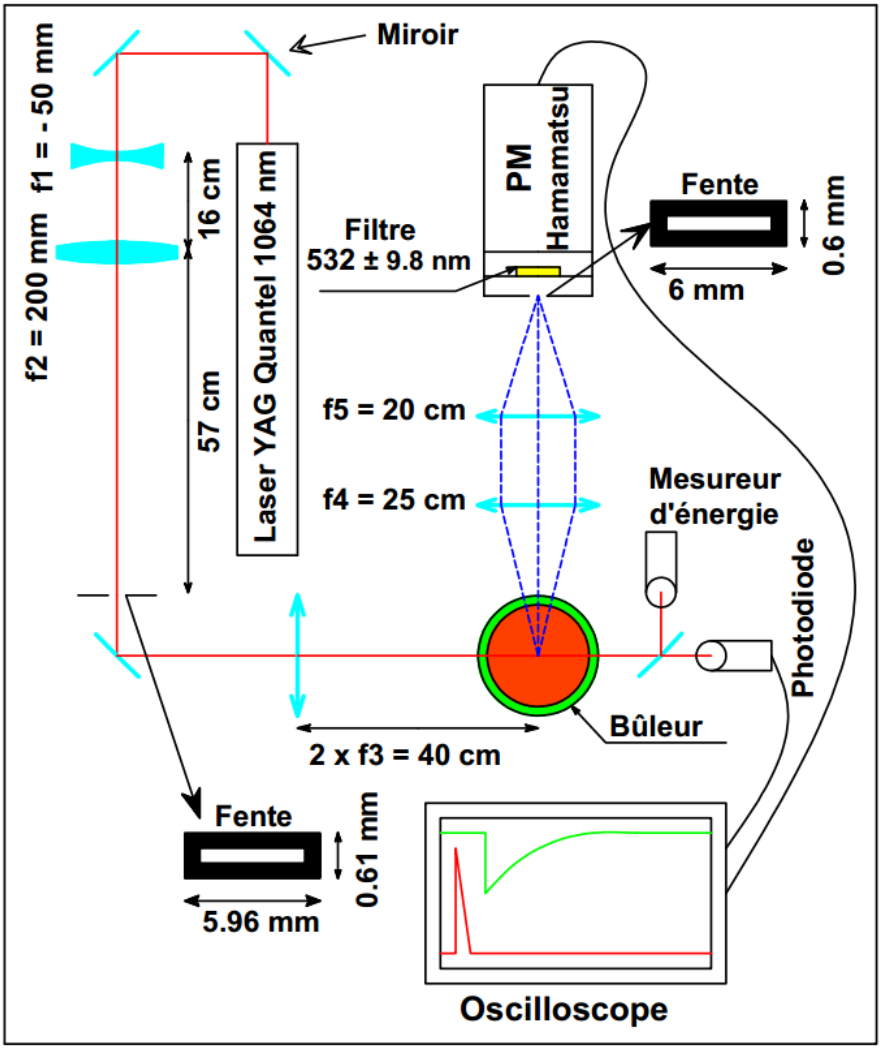


Figure 2. 6 : Schéma expérimental de mesure des décroissances temporelles de LII.

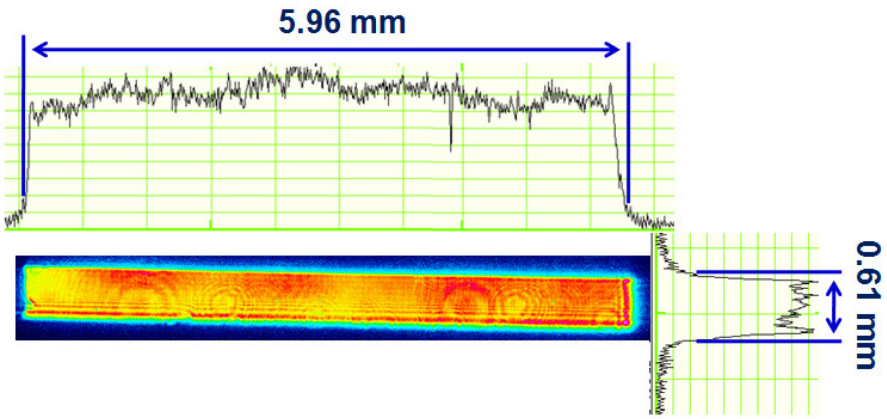


Figure 2. 7 : Distribution spatiale de l'énergie laser au centre du brûleur.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Le système de collection

Comme on peut le voir sur la *Figure 2. 6,* le signal de LII était collecté à angle droit en utilisant un jeu de deux lentilles achromatiques (de diamètre 50 mm et de focales f4 = 25 cm et de f5 = 20 cm) et un photomultiplicateur UV - visible Hamamatsu R2257 (PM). La résolution spatiale nécessaire aux mesures est obtenue par l'utilisation d'une fente de collection (h = 0.6 mm × d = 6 mm) placée devant le photomultiplicateur. Un filtre interférentielle centré à 532 ± 9.8 nm était placé à l'entrée du photomultiplicateur afin de limiter les signaux parasites provenant de l'émission propre de la flamme. La tension de travail du photomultiplicateur permettant l'obtention d'un rapport signal/bruit satisfaisant était de 2300V. Le signal provenant du photomultiplicateur était ensuite enregistré par un oscilloscope Lecroy HDO - 4104A. L'énergie laser était contrôlée de manière continue par l'utilisation d'un mesureur d'énergie positionné après le passage du faisceau laser dans la flamme.

2.4. La technique de Cavity Ring – Down Spectroscopie (CRDS)

Comme nous venons de le présenter, la technique LII ne permet pas directement la mesure de valeurs quantitatives de fractions volumiques de suie, mais seulement la mesure relative de signaux LII proportionnels à la fraction volumique des particules de suies formées. Pour rendre quantitatifs ces profils mesurés par LII, il est nécessaire de réaliser une mesure de calibrage à une hauteur appropriée du profil obtenu par LII, au moyen d'une technique complémentaire (mesure par une méthode d'extinction notamment).

La technique Cavity Ring-Down Spectrocopy (CRDS) est une technique laser ultrasensible développée depuis de nombreuses années au sein du laboratoire PC2A [121,122], permettant de réaliser les mesures de coefficients d'extinction K_{ext} caractérisant les particules de suies formées dans les flammes. De cette valeur expérimentale, il est possible d'en déduire la fraction volumique correspondante, moyennant la connaissance de certains paramètres expérimentaux comme la fonction d'absorption $E(m)$ des particules de suies sondées. Dans cette section, la méthode de détermination du coefficient d'extinction K_{ext} et le dispositif expérimental utilisé pour la mise en œuvre de la technique CRDS sont présentés en détails.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.4.1. Propriétés optiques des particules de suies

Lorsqu'une onde lumineuse incidente rencontre une particule, son énergie est absorbée et/ou diffusée par la particule dans toutes les directions de l'espace. La conjugaison de ces deux phénomènes est regroupée sous le terme d'extinction. Le coefficient d'extinction peut être défini sous la forme :

$$K_{ext} = K_{abs} + K_{diff} \qquad Eq\ 2.\ 12$$

La diffusion de la lumière dépend de la taille des particules, de leur forme, de leur indice de réfraction ainsi que de la longueur d'onde incidente. Le coefficient absorption K_{abs} est dépendant de la section efficace d'absorption des particules, elle-même dépendante des propriétés optiques des suies. Pour des aérosols de type sphérique, la théorie de référence reste celle décrite par Mie, basée sur la résolution des équations d'électromagnétique de Maxwell [123]. Cependant, dans le cas des particules de suies, de taille nanométrique, on peut décrire les termes d'absorption et de diffusion selon l'approximation de Rayleigh, cas limite de la théorie de Mie, qui s'applique si et seulement si :

$$x = \frac{\pi D_p}{\lambda} << 1 \qquad Eq\ 2.\ 13$$

Le terme x correspond dans cette équation à un paramètre de taille dépendant du diamètre de la particule D_p et de la longueur d'onde λ.

Dans le cadre de l'approximation du régime de Rayleigh, les coefficients K_{abs} et K_{diff} exprimés précédemment deviennent alors [124] :

$$K_{abs} = N_p \pi^2 \frac{D_p^3}{\lambda} E(m) \qquad Eq\ 2.\ 14$$

$$K_{diff} = N_p \frac{2\pi^5}{3} \frac{D_p^6}{\lambda^4} F(m) \qquad Eq\ 2.\ 15$$

N_p : Nombre de particules de suies par unité de volume (m^{-3})

D_p : Diamètre des particules de suie (m)

$E(m)$: Fonction d'absorption des suies à la longueur d'onde λ

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

F(m) : Fonction de diffusion des suies à la longueur d'onde λ

E(m) et *F(m)* sont deux fonctions qui dépendent de l'indice de réfraction complexe *m* :

$$E(m) = -I_m\left(\frac{m(\lambda)^2 - 1}{m(\lambda)^2 + 2}\right) \qquad \textit{Eq 2. 16}$$

$$\mathrm{F}(m) = \left|\frac{m(\lambda)^2 - 1}{m(\lambda)^2 + 2}\right|^2 \qquad \textit{Eq 2. 17}$$

$$m(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda) \qquad \textit{Eq 2. 18}$$

n(λ) et *k(λ)* représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de l'indice complexe *m(λ)* à une longueur d'onde donnée.

Comme nous le verrons par suite, la gamme de taille des particules de suies mesurée par SMPS dans nos flammes était comprise entre 1.9 et 12 nm. Au regard de la littérature [22,117], ce type de particules peut clairement être considéré comme des particules de suies primaires isolées les unes des autres et assimilables à des sphérules, essentiellement formées de matière carbonée. Par ailleurs, les particules de suie formées dans les flammes présentent des distributions en tailles, variables en fonction de la hauteur. Comme nous le discuterons plus loin en détail, ces distributions peuvent être assimilées à des modes, généralement définis par une fonction de distribution de type log normale centrée sur un diamètre moyen caractéristique du mode considéré. Les fractions volumiques de suie f_v mesurées par CRDS à une hauteur donnée dans une flamme correspondent donc à la somme des fractions volumiques d'un ensemble de particules de suies de tailles différentes. La grandeur f_v peut ainsi être définie par la relation suivante :

$$f_v = \sum_1^i f_{v,i} = \frac{\pi}{6}\sum_1^i D_{p,i}^3 . N_{p,i} \qquad \textit{Eq 2. 19}$$

$f_{v,i}$: Fraction volumique des particules de suie de mode *i* ($D_{p,i}$ correspondant à un diamètre de suie moyen caractéristique d'une distribution en taille particulière).

Comme nous le verrons plus loin, les flammes de nucléation, présentant une distribution en taille et un diamètre moyen des particules inchangés tout le long de la hauteur de la flamme, sont caractérisées par un seul mode (mode de nucléation). En revanche, les flammes dites suitées standards présentent généralement deux modes distincts, un premier mode

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

caractéristique des particules de suies naissante (mode de nucléation) et un second mode liés aux processus de croissance impactant les particules de suies et évoluant le long de la hauteur de la flamme.

Le coefficient d'absorption défini par l'expression *Eq 2. 14* peut donc être réécrit de la façon suivante :

$$K_{abs} = \frac{6\pi E(m)}{\lambda} f_v \qquad \textit{Eq 2. 20}$$

Du fait du choix de nos conditions de flammes très peu suitées, les particules de suies formées ne s'agglomèrent pas pour former des agrégats. Dans ces conditions, le terme caractérisant la diffusion de l'onde lumineuse K_{diff} peut être considéré comme négligeable devant K_{abs} à 1064 nm. Ainsi, le coefficient d'extinction K_{ext} caractérisant les particules de suies formées dans nos flammes est donc directement égal au coefficient d'absorption K_{abs} :

$$K_{ext} = \frac{6\pi E(m)}{\lambda} f_v \qquad \textit{Eq 2. 21}$$

C'est ce coefficient d'extinction K_{ext} qui est mesuré expérimentalement par CRDS et qui permet de déterminer la fraction volumique de suie, moyennant la connaissance de la fonction d'absorption *E(m).* Dans les parties suivantes, nous présentons la méthode de détermination du coefficient d'extinction K_{ext}. Les valeurs définies pour la fonction d'absorption *E(m)* nécessaire pour cette détermination seront présentées et discutées plus loin dans le chapitre 3.

2.4.2. Principe de la technique Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)

La technique CRDS repose sur l'injection d'une impulsion laser au sein d'une cavité optique constituée de deux miroirs hautement réfléchissants au centre de laquelle est placé un milieu absorbant (flamme suitée). Le principe de cette technique est reporté sur la *Figure 2. 8*.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

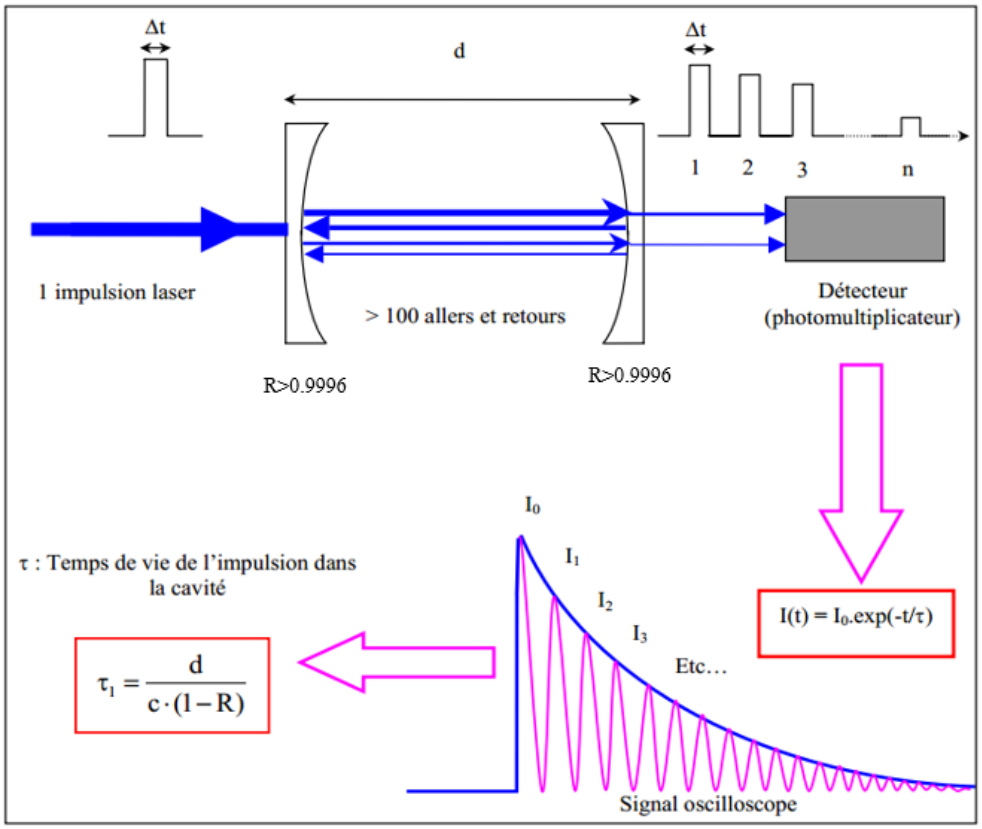


Figure 2. 8 : Schéma de principe de la technique CRDS [125].

Lors de la traversée du premier miroir par le faisceau laser, seule une fraction de l'énergie incidente, dépendante du coefficient R de réflexion du premier miroir, pénètre dans la cavité. Le reste de l'énergie étant réfléchi dans la direction opposée. De même, le second miroir laisse également passer une fraction de l'énergie de l'impulsion laser qui est reçue par le photo-détecteur se trouvant juste derrière celui-ci. L'énergie restante de l'impulsion est réfléchie vers le premier miroir où à nouveau une fraction de son énergie est perdue par transmission et le restant réfléchi vers le second miroir. Ce phénomène d'aller-retour de l'impulsion laser dans la cavité (d'où la dénomination anglaise de la technique « cavity ring-down ») va se poursuivre jusqu'à l'extinction totale de l'énergie lumineuse liée aux pertes par transmission sur chacun des deux miroirs. Ainsi, plus le coefficient de réflexion des miroirs est élevé, plus les pertes de la cavité par transmission sont faibles et donc plus le nombre d'allers-retours de l'impulsion dans la cavité est important. Connaissant la distance entre les deux miroirs, on peut relier ce nombre d'aller-retours au temps de vie de l'impulsion laser au sein de la cavité noté τ, qui est la grandeur expérimentale mesurée lors d'une expérience CRDS.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Dans la zone sans suies de la flamme, le temps de vie obtenu dans une cavité CRDS est exprimé par :

$$\tau_0 = \frac{d}{c}\frac{1}{(1-R)} \qquad \textit{Eq 2. 22}$$

τ_0 : Temps de vie dans la zone sans suies, c'est-à-dire le temps de vie hors résonnance (s)

d : Longueur de la cavité optique (cm)

c : Vitesse de la lumière ($cm.s^{-1}$)

R : Coefficient de réflexion des miroirs

Dans la zone de présence de suies, le temps de vie est exprimé selon l'expression suivante [126]:

$$\tau_{suies} = \frac{d}{c}\frac{1}{(1-R)+\int K_{ext}dx} \qquad \textit{Eq 2. 23}$$

l_s : Diamètre du brûleur (cm)

En combinant les équations *Eq 2. 22* et *Eq 2. 23*, le coefficient d'extinction K_{ext} mesuré sur le diamètre de la flamme l_s peut ainsi être exprimé en fonction de τ_0 et τ_{suies} :

$$K_{ext}l_s = \frac{d}{c}\left(\frac{1}{\tau_{suies}} - \frac{1}{\tau_0}\right) \qquad \textit{Eq 2. 24}$$

2.4.3. Dispositif expérimental de la technique

Le dispositif expérimental utilisé pour la mise en œuvre de la technique CRDS est représenté dans la *Figure 2.9*. La cavité optique CRDS est constituée d'un jeu de miroirs plan concaves hautement réfléchissants M1 et M2 (R>99.96 % à 1064 nm), de rayon de courbure R_m= 25 cm et séparés d'une distance de 40 cm afin de se trouver dans les conditions de stabilité des cavités optiques résonnantes ($d<2R_m$) [127]. Dans cette configuration et pour un alignement optimal des miroirs, le diamètre du faisceau laser au centre de la cavité est estimé de l'ordre de 300 µm [128–130], ce qui offre une résolution spatiale comparable à celles des mesures réalisées par LII.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Le laser utilisé lors ce travail était un laser Nd : YAG Quantel, cadencé à 10 Hz, à sa longueur d'onde fondamentale de 1064 nm. L'utilisation d'une longueur d'onde dans l'infra-rouge à 1064 nm a été privilégiée (par rapport aux possibilités d'utilisation de longueurs d'onde dans le visible), pour éviter d'éventuels phénomènes d'absorptions parasites des espèces gazeuses de type HAP également formées dans la flamme [131].

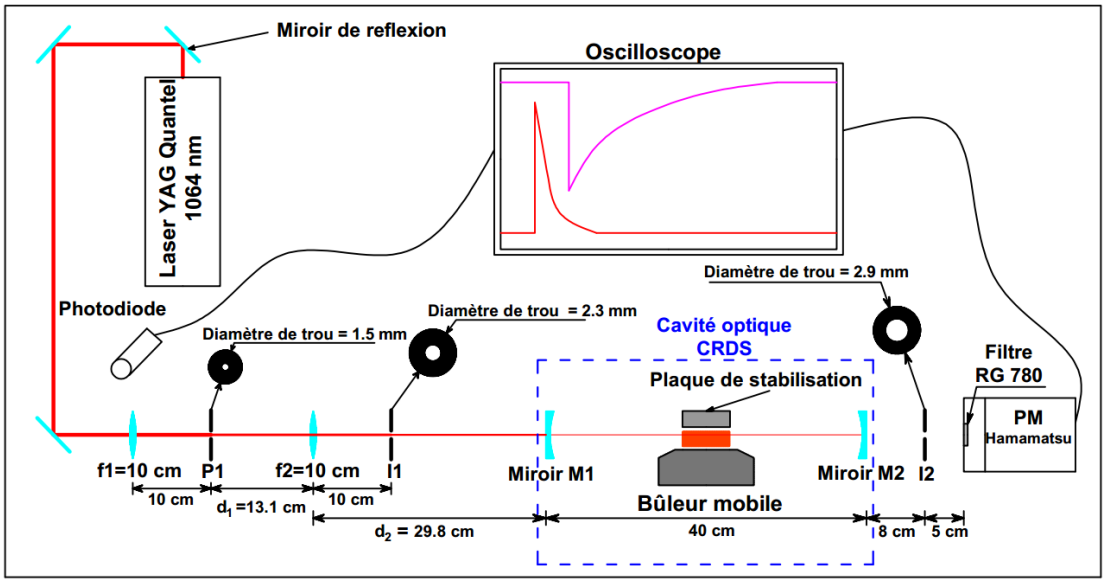


Figure 2.9 : Dispositif expérimental de technique Cavity Ring-Down Spectroscopie (CRDS).

Afin d'obtenir la meilleure résolution spatiale du faisceau au centre de la cavité, il est nécessaire de mettre en place un dispositif optique spécifique de manière à injecter de façon optimale le faisceau laser au sein de la cavité. Ce système optique très simple est constitué de deux lentilles convergentes et deux diaphragmes de diamètres 1.5 et 2.3 mm. L'objectif de ce montage est d'injecter le faisceau laser de sorte que les caractéristiques spatiales de celui-ci épousent au mieux les caractéristiques spatiales du mode TEM_{00} de la cavité (mode central de la cavité) [125]. Pour ce faire, le faisceau laser incident est tout d'abord focalisé (f_1 = 10 cm) quelques millimètres derrière le premier diaphragme. On obtient ainsi un point source s'apparentant à une tache d'Airy résultant de la diffraction de ce faisceau, dont les caractéristiques sont très proches de celle d'un faisceau gaussien. A partir de ce point on peut calculer précisément au moyen d'une routine écrite sous Matlab® la position de la lentille (f_2 = 10 cm) par rapport à ce point source de manière à ce que le faisceau focalisé dans la cavité s'accorde avec les caractéristiques spatiales du mode TEM_{00} de cette cavité. L'utilisation du deuxième diaphragme permet de supprimer les anneaux de diffraction de la tâche d'Airy de

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

manière à avoir un faisceau incident entrant la cavité quasi-gaussien. La routine Matlab qui a été utilisée pour le calcul des positions des optiques repose sur des considérations d'optique gaussienne matricielle et utilisée depuis de nombreuses années au laboratoire PC2A [126]. Dans nos conditions expérimentales, on obtient ainsi les distances d_1 et d_2 correspondant respectivement aux distances entre le diaphragme P_1 et la lentille f_2 d'une part et la lentille f_2 et le premier miroir M1 d'autre part, telles que d_1 = 13.1 cm, d_2 = 29.8 cm.

Le signal CRDS correspondant à la décroissance temporelle de l'intensité de l'impulsion laser oscillant au sein de la cavité, est mesuré grâce à un photomultiplicateur Hamamatsu R2257 (PM) placé derrière le deuxième miroir M2 afin de recueillir l'intensité du faisceau transmis. Nous avons en outre positionné un troisième diaphragme P_3 de diamètre 2.9 mm et un filtre interférentiel GR 780 entre le deuxième miroir et le photomultiplicateur pour limiter le parasitage du signal mesuré par des phénomènes de diffusion du faisceau laser dans la cavité et l'émission propre de la flamme. Un oscilloscope numérique Lecroy HDO - 4104A, déclenché par une photodiode sur laquelle était envoyée une fraction de l'impulsion laser incidente, était utilisé pour enregistrer le signal provenant du photomultiplicateur. La détermination du temps de vie τ de l'impulsion dans la cavité était obtenue à partir du fit du signal expérimental mesuré, assimilé à une décroissance temporelle de type exponentiel. Cette procédure de fit était réalisée au moyen d'une routine « maison » écrite sous Labview®.

2.4.4. Calibrage par CRDS des profils de fraction volumique de suies mesurés par LII

Le calibrage des profils LII a été réalisé par une mesure CRDS à la hauteur de 16mm dans les 6 flammes étudiées. Dans cette partie, nous présentons de manière détaillée la procédure expérimentale correspondant à cette méthode ainsi que son application concrète aux flammes Φ-1.82 et Φ-1.91.

La première étape de cette méthode consiste en la détermination du temps de vie du signal CRDS, hors extinction noté τ_0. Cette valeur a été systématiquement déterminée dans la zone bleue des flammes étudiées, typiquement pour des hauteurs comprises entre 4 et 6 mm. En effet, les particules de suies ne sont pas encore formées cette zone et la température du milieu, qui peut avoir un impact sur le signal mesuré, est comparable à celle de la zone suitée. Ce protocole nous permet ainsi de prendre en compte, pour la mesure du temps de vie, les éventuelles perturbations thermiques liées au gradient thermique radial de la flamme, susceptible de générer de légères déviations de faisceau dans la cavité.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La *Figure 2. 10* présente les décroissances temporelles CRDS mesurées à 5 mm (absence de suie) et à 16 mm (zone suitée) dans les flammes Φ-1.91 et Φ-1.82. Dans la flamme Φ-1.91, on observe une diminution significative du temps de vie entre les signaux mesurés dans la zone sans suie (τ_0) et la zone suitée (τ_{suies}). En revanche, cette diminution du temps de vie est beaucoup plus faible dans la flamme Φ-1.82.

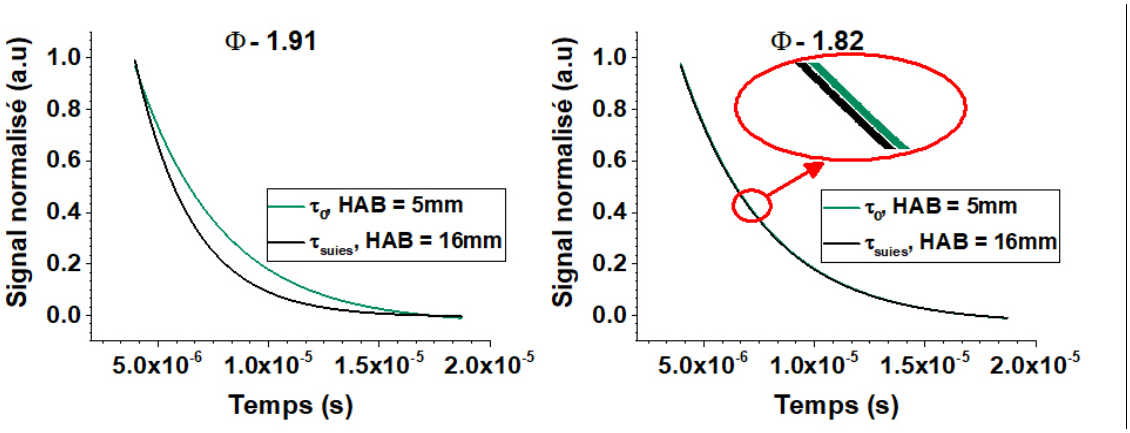


Figure 2. 10 : Décroissances temporelles CRDS mesurées pour les flammes Φ-1.91 et Φ-1.82 à 5 et 16mm.

Pour plus de clarté, nous avons reporté sur la *Figure 2. 11* l'évolution des temps de vie déterminés au moyen de notre routine Labview® dans ces deux flammes et pour les deux zones de mesure dans la flamme en fonction du temps.

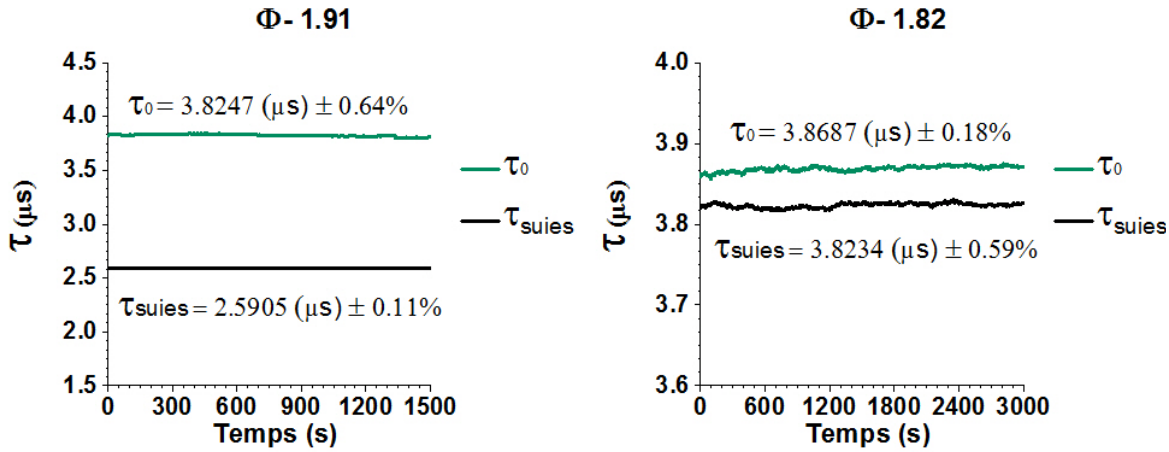


Figure 2. 11 : Temps de vie mesurés en fonction du temps déterminés à partir des décroissances temporelles CRDS au moyen de notre routine Labview®.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La différence de temps de vie observée entre les mesures dans la zone suitée et la zone non-suitée est caractéristique du processus d'extinction lié à la formation des particules de suie au point de mesure dans ces deux flammes. Cette figure montre par ailleurs que la technique CRDS présente une sensibilité adéquate pour réaliser des mesures de fraction volumique dans une flamme aussi peu suitée que la flamme de nucléation de richesse Φ-1.82.

2.4.5. Détermination du coefficient d'extinction K_{ext} au centre du brûleur

2.4.5.1. Caractérisation du profil radial normalisé de K_{ext}

La technique CRDS permet la mesure de coefficients d'extinction intégrée sur toute la longueur de la flamme. En revanche, les profils obtenus par LII reposent sur des mesures réalisées localement au centre de la flamme. Dans un cas idéal (flamme parfaitement plate et donc K_{ext} identique en tout point du diamètre de la flamme), on pourrait donc directement utiliser la valeur de K_{ext} intégrée, mesurée par CRDS, pour en déduire la fraction volumique au centre la flamme. Cependant, comme nous allons le voir, nos flammes ne présentent pas un caractère 1D aussi propre, avec des bords notamment où la valeur de K_{ext} est bien plus élevée qu'au centre de la flamme. Aussi, il est nécessaire pour en déduire la valeur de K_{ext} effective au centre de la flamme, d'effectuer un petit travail analytique.

Le coefficient moyen d'extinction K_{moy} est obtenu facilement à partir des valeurs de τ_0 et τ_{suies} appliquées à l'équation *Eq 2. 24* en considérant un diamètre de flamme l_s égal au diamètre du brûleur, i.e. l_s = 6 cm. A partir de cette valeur, il est possible de remonter au coefficient d'extinction au centre du brûleur en suivant la méthode décrite ci-dessous.

Pour pouvoir déterminer cette valeur, il est nécessaire de connaitre le profil radial relatif de fraction volumique de suie à la hauteur de la mesure d'extinction par CRDS. Cette information peut être obtenue au moyen d'une mesure par imagerie LII dans la flamme. Pour ce faire, nous avons mis en place un dispositif expérimental représenté sur la *Figure 2. 12.* Ce dispositif est identique à celui utilisé pour la mesure des profils de fraction volumique par LII à la différence que nous avons remplacé le système de détection (photomultiplicateur) par une caméra intensifiée CCD Princeton Instruments Pimax 4 associée à un objectif visible (Canon 28-80 mm – f/3.5-5.6-IV Ultrasonic) pour pouvoir imager le signal de LII mesuré le long du diamètre de la flamme. Ces mesures ont été réalisées avec exactement le même profil de répartition énergétique de faisceau laser *top-hat* (et même énergie laser donc) que celui utilisé pour les mesures des profils LII décrites précédemment.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

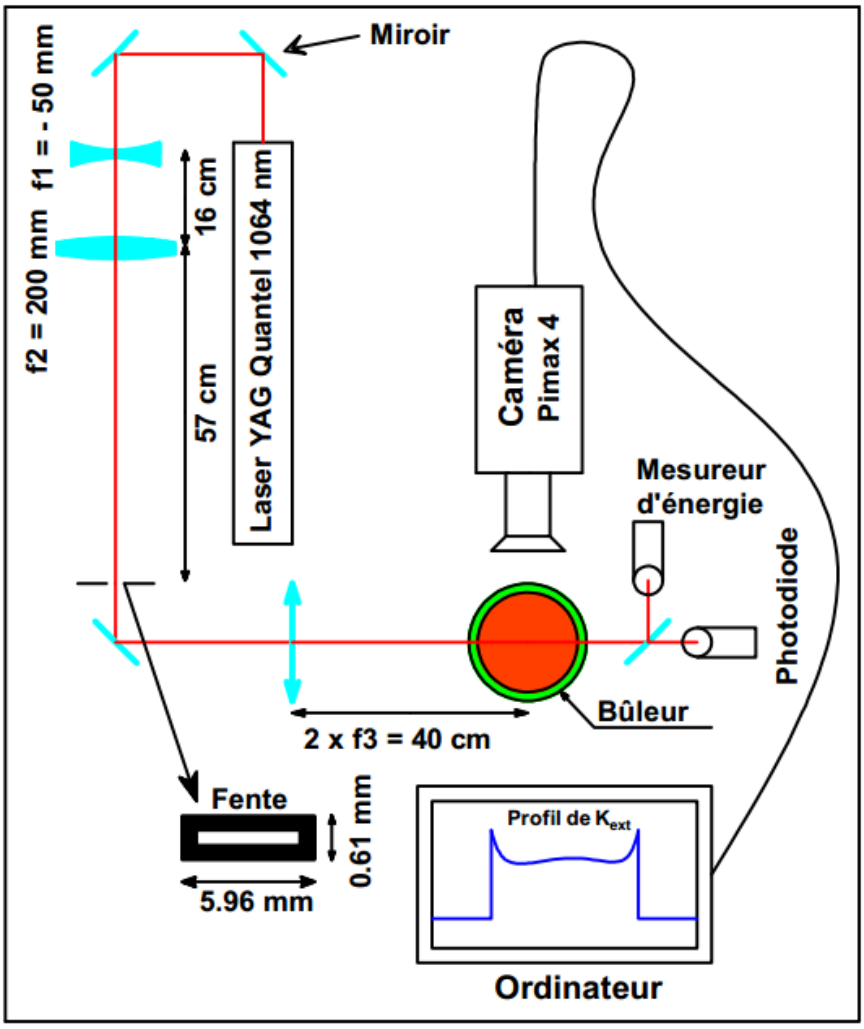


Figure 2. 12 : Dispositif expérimental utilisé pour la détermination des profils radiaux LII par imagerie laser.

Il est à noter que pour réaliser la détermination des profils radiaux de fraction volumique (en unité relative), il a été nécessaire de prendre en compte le signal d'émission propre de la flamme afin de soustraire ce signal au signal de LII mesuré. L'image caractérisant l'émission propre de la flamme est enregistrée simplement en coupant le faisceau laser. Une illustration de cette procédure est présentée sur la *Figure 2. 13* pour la flamme Φ-1.91 qui était notre cas le plus critique. On voit qu'après soustraction, on arrive très bien à isoler la contribution uniquement liée au signal de LII caractérisant la présence de suie le long du diamètre de la flamme.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

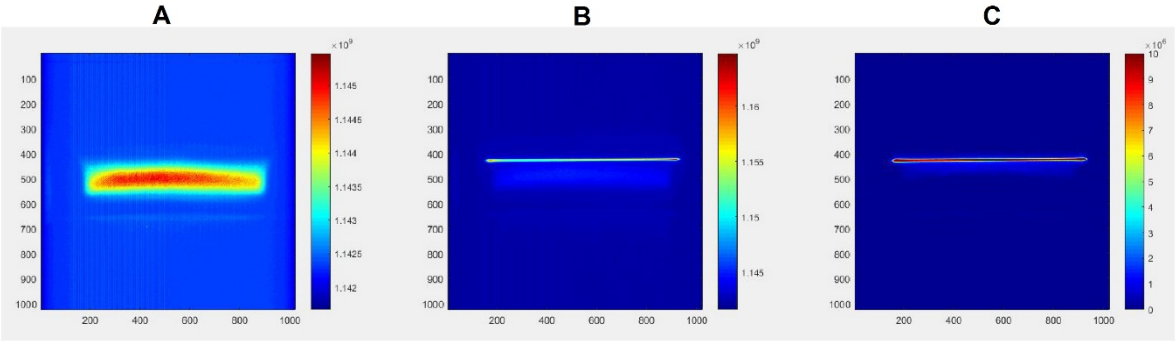


Figure 2. 13 : Images obtenues dans la flamme Φ-1.91. (A) Emission propre de la flamme. (B) Image du signal LII émis au passage du faisceau dans la flamme sans correction à la hauteur de 16 mm. (C) Image uniquement caractéristique du signal LII obtenue après soustraction de l'émission propre.

L'intégration du signal obtenu après soustraction de l'émission propre nous permet alors d'en déduire, en faisant l'hypothèse d'une faible variation de la température et du paramètre *E(m)* le long du diamètre de la flamme (*E(m)*≃0.3), l'évolution du profil radial de LII caractérisant l'évolution du coefficient d'absorption K_{ext} sur le diamètre de la flamme. Le profil normalisé obtenu suivant cette méthode pour la flamme Φ-1.91 est représenté sur la *Figure 2. 14.*

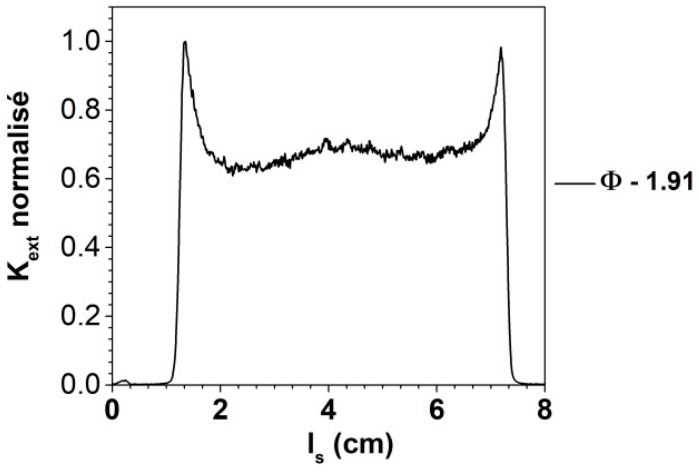


Figure 2. 14 : Profil normalisé de K_{ext} déterminé dans la flamme Φ-1.91 à 16 mm au-dessus du brûleur.

Comme on le voit sur cette figure, ce profil radial présente pour la flamme Φ-1.91 des intensités plus élevées sur les bords de la flamme que dans la zone centrale, sans doute imputable à une perturbation liée au débit important de la garde d'azote (24 l.min^{-1}) entourant

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

la flamme par rapport au débit du mélange des gaz $CH_4/O_2/N_2$ injecté dans le poreux (11.5 $l.min^{-1}$).

2.4.5.2. Méthode de détermination de K_{ext} au centre de flamme

Comme nous venons de l'expliciter plus haut, la technique CRDS ne nous permet d'accéder qu'à une valeur moyenne de K_{ext}, qui correspondrait à la valeur seuil du plateau d'un profil radial idéal, représenté en vert sur la *Figure 2. 15*, si la flamme était parfaitement plate. Or nous avons déterminé par imagerie LII que ce profil, représenté en rose sur cette même figure, n'était pas plan mais présentait notamment deux protubérances importantes aux bords de la flamme. En revanche, l'aire sous ces deux profils est une grandeur qui est conservée, quelle que soit la forme des profils. Grâce à cette équivalence, il est possible, comme nous allons le montrer, de déterminer précisément la valeur de K_{ext} en chaque point du profil et notamment au centre de la flamme.

Pour déterminer la valeur de K_{ext} au centre de la flamme, il est donc nécessaire de réaliser un petit travail analytique reposant sur la prise en considération des aires de ces deux profils radiaux. En effet, dans ces conditions, l'extinction mesurée par CRDS correspond à la somme des extinctions locales le long du diamètre de la flamme, notée $\int_0^{l_s} K_{ext}.dx$. Cette grandeur correspond à l'aire située sous le profil rose représenté sur la *Figure 2. 15*.

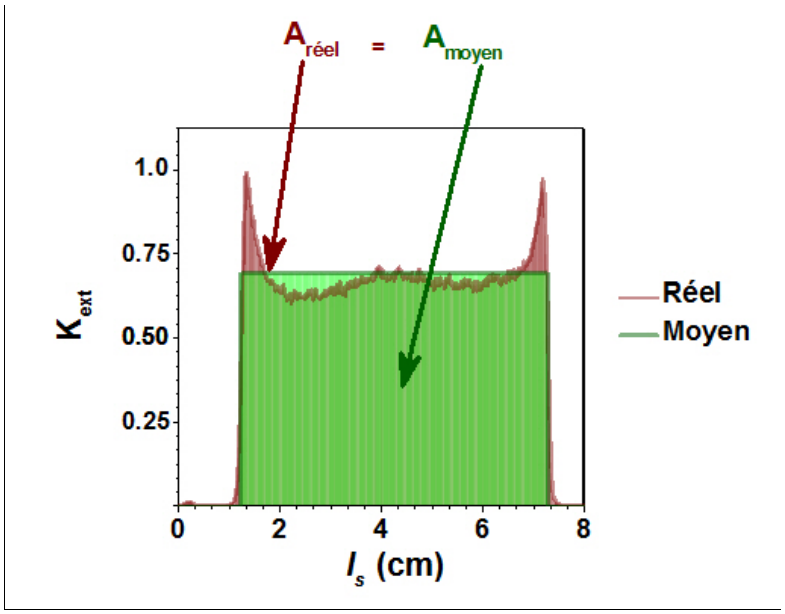


Figure 2. 15 : Représentation des profils radiaux de K_{ext} dans le cas réel et un cas idéal. Aire sous chacun de ces profils est identique.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Pour déterminer la valeur absolue de cette aire et donc la valeur de K_{ext} en tout point du profil, il est nécessaire définir un profil moyen idéal dont l'aire est exactement identique à l'aire situé sous le profil de K_{ext}. Ce profil idéal est représenté en vert sur la *Figure 2. 15*. Puis, à partir de la valeur de K_{moy} déterminée par CRDS, on peut alors remonter à la valeur de K_{ext} en tout point du profil réel suivant la procédure décrite ci-dessous. On peut donc écrire :

$$A_{réel} = A_{moyen} \qquad \textit{Eq 2. 25}$$

Avec

$$A_{réel} = \int_0^{l_s} K_{ext}.dx = K_{max} \int_0^{l_s} K_{ext_norm}.dx \qquad \textit{Eq 2. 26}$$

K_{max} : Valeur maximale de K_{ext}

K_{ext_norm} : Profil normalisé de K_{ext} en fonction de l_s

De même, l'équation caractérisant l'aire sous le profil K_{moy} peut être développée en utilisant les termes suivant :

$$A_{moyen} = K_{moy} \int_0^{l_s} K_{moy_norm}.dx \qquad \textit{Eq 2. 27}$$

K_{moy} : Valeur de K_{moy} en considérant un milieu homogène

K_{moy_norm} : Profil normalisé de K_{moy} en fonction de l_s

Ainsi, en combinant les équations *Eq 25-27*, on peut alors écrire l'égalité suivante :

$$K_{max} \int_0^{l_s} K_{ext_norm}.dx = K_{moy} \int_0^{l_s} K_{moy_norm}.dx \qquad \textit{Eq 2. 28}$$

La valeur K_{moy} peut être déterminé expérimentalement par CRDS en considérant un profil parfaitement homogène le long du diamètre du brûleur (l_s = 6 cm).

Connaissant la valeur de K_{moy} et celle du rapport des aires des profils normalisés, on peut alors en déduire la valeur de K_{max} du profil réel et ainsi la valeur de K_{ext} en tout point de ce profil au moyen de l'équation suivante :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

$$K_{max} = K_{moy} \frac{\int_0^{l_s} K_{moy_norm}.dx}{\int_0^{l_s} K_{ext_norm}.dx} \qquad \textit{Eq 2. 29}$$

Ainsi, dans la flamme Φ-1.91 et pour une hauteur de mesure de 16 mm, on détermine la surface sous la courbe du profil normalisé de K_{ext} :

$$\int_0^{l_s} K_{ext_norm}.dx = 4.32 \qquad \textit{Eq 2. 30}$$

De la même manière, on détermine la surface sous la courbe du profil normalisé de K_{moy}:

$$\int_0^{l_s} K_{moy_norm}.dx = 6.07 \qquad \textit{Eq 2. 31}$$

La valeur de K_{moy} est déterminée par CDRS à partir des valeurs de τ_0 et τ_{suies} d'après l'équation *Eq 2. 24*.

$$K_{moy} = \frac{d}{cl_s}\left(\frac{1}{\tau_{suies}} - \frac{1}{\tau_0}\right)$$
$$K_{moy} = \frac{40}{3.10^{10}.6}\left(\frac{1}{2.5905.10^{-6}} - \frac{1}{3.8247.10^{-6}}\right) = 2.77.10^{-5}(\text{cm}^{-1}) \qquad \textit{Eq 2. 32}$$

On peut alors calculer la valeur de K_{max} grâce à l'équation *Eq 2. 29* :

$$K_{max} = K_{moy} \frac{\int_0^{l_s} K_{moy_norm}.dx}{\int_0^{l_s} K_{ext_norm}.dx} = 2.77.10^{-5} \frac{6.07}{4.32} = 3.88.10^{-5}(\text{cm}^{-1}) \qquad \textit{Eq 2. 33}$$

On peut alors utiliser cette valeur pour calibrer le profil de K_{ext} de manière absolue.

La *Figure 2. 16* présente le profil radial réel du coefficient d'extinction obtenu par cette méthode à la hauteur 16mm dans la flamme Φ-1.91. On obtient ainsi une valeur de K_{ext} au centre du brûleur de $2.84.10^{-5}$ (cm^{-1}) dans cette flamme.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

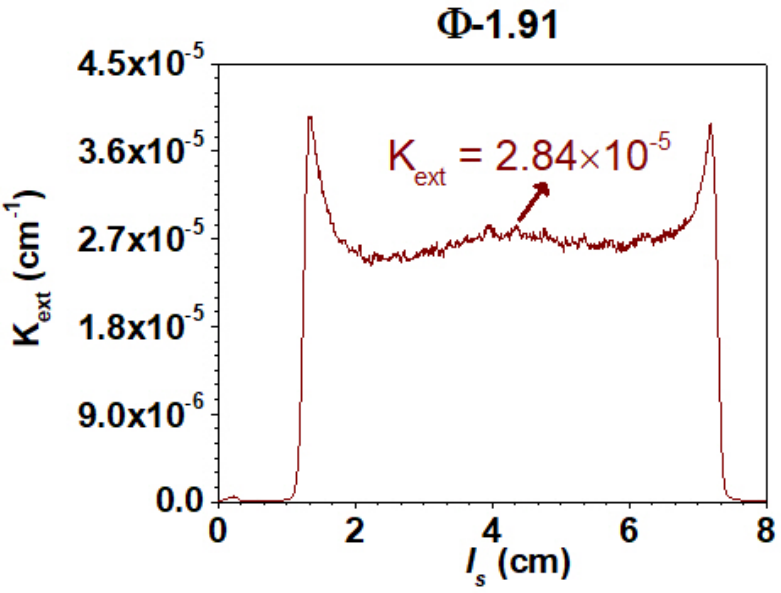


Figure 2. 16 : Profil réel du coefficient d'extinction déterminé à la hauteur de 16mm dans la flamme Φ-1.91

Les valeurs K_{ext} au centre du brûleur déterminées à la hauteur de 16 mm dans toutes les flammes étudiés sont présentées dans le *Tableau 2. 4.*

On observe dans ce tableau que pour l'ensemble des flammes étudiées, les valeurs de K_{moy} déterminées par CRDS sont finalement assez proches des valeurs de K_{ext} correspondantes déterminées au centre de la flamme suivant la procédure que nous venons de détailler. La différence est plus marquée pour les flammes de nucléation (Φ-1.82) qui présentent des profils radiaux plus altérés que les flammes suitées standards (Φ-1.91). Ainsi, l'application de cette méthode nous a permis au moins de vérifier cet aspect et de gagner sensiblement en précision sur la mesure de K_{ext} dans le cas des flammes faiblement suitées.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Flamme	$\tau_0 \times 10^{-6}$(s)	$\tau_{suies} \times 10^{-6}$ (s)	K_{moy} (cm^{-1})	K_{ext} au centre du brûleur (cm^{-1})	Ecart
Φ-1.82	3.8687	3.8234	6.80×10^{-7}	6.35×10^{-7}	7 %
Φ-1.82_H_2-A	3.8615	3.8112	1.67×10^{-6}	1.40×10^{-6}	16 %
Φ-1.82_H_2-S	3.8790	3.8539	3.73×10^{-7}	3.90×10^{-7}	4 %
Φ-1.91	3.8247	2.5905	2.77×10^{-5}	2.84×10^{-5}	3 %
Φ-1.91_H_2-A	3.7766	2.1839	4.29×10^{-5}	4.47×10^{-5}	4 %
Φ-1.91_H_2-S	3.7539	2.7493	2.16×10^{-5}	2.28×10^{-5}	5 %

Tableau 2. 4 : Résultats des mesures CRDS

Les incertitudes de mesures CRDS et LII pour la mesure de fraction volumique de suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82 et la flamme suitée Φ-1.91 qui ont été estimées dans la partie annexe du chapitre 2, sont présentées dans le *Tableau 2. 5.*

Flamme	Point de démarrage	HAB = 13mm	HAB = 16mm
Φ-1.82	21%	11%	8%
Φ-1.91	12%	13%	12%

Tableau 2. 5 : Incertitudes des techniques CRDS et LII pour la mesure de fraction volumique de suies dans les zones différentes de flamme de nucléation Φ-1.82 et flamme suitée Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.5. Technique de Chromatographie en Phase Gazeuse (GC)

La technique de chromatographie en phase gazeuse (GC) permet d'obtenir des données nécessaires à l'analyse de la structure de flamme, à savoir les profils d'évolution des espèces moléculaires dans la flamme. Les espèces dans la flamme qui sont détectées et mesurées par la technique de GC, sont les espèces aliphatiques (C1 – C6), le benzène, CO, O_2, H_2 et N_2.

2.5.1. Méthode de prélèvement des espèces gazeuses de la flamme

La *Figure 2. 17* présente le schéma du système de prélèvement des espèces gazeuses de la flamme. L'ensemble du système est thermostaté à environ 100 °C afin d'éviter tout problème de condensation de l'eau ou de HAPs durant le prélèvement. Les espèces gazeuses dans la flamme sont prélevées par une microsonde fixe tandis que le brûleur est mobile afin de prélever les gaz à différentes hauteurs et décrire ainsi les profils de fraction molaire des espèces stables. Le vide du système de prélèvement est obtenu à l'aide d'une pompe Trivac - D25B Leybold avec la capacité 25 $m^3.h^{-1}$. La pression à l'intérieur de système est contrôlée par la jauge de pression capacitive 0 – 1000 Torr. La pression d'injection dans le GC est environ 500 Torr, la fuite du système de prélèvement est de 0.3 Torr par minute. Le temps d'injection des espèces dans le GC est environ 30 secondes. L'impact de fuite d'air de l'environnement sur le résultat de GC est donc négligeable.

Dans la pratique, pour réaliser le vide dans le système de prélèvement, les vannes V_1, V_3, V_4 sont ouvertes et les vannes V_2 et V_5 sont fermées. Quand la pression dans le système est inférieure à 0.01 Torr, les vannes V_3 et V_4 sont fermées et la vanne V_2 est ouverte pour faire circuler les gaz prélevés de flamme vers la pompe. Cette opération est importante pour évacuer les gaz résiduels du prélèvement précédent et éviter la condensation de l'eau et de HAPs dans la microsonde et dans la ligne de prélèvement avant la vanne V_2. La vanne V_1 est ensuite fermée tandis que les vanne V_3 et V_4 sont ouvertes pour injecter le mélange des gaz prélevés dans le système jusqu'à la pression environ 500 Torr. Ensuite, les vannes V_2, V_3 et V_4 sont fermées pour isoler les boucles d'injection et injecter l'échantillon dans le système vers le GC.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

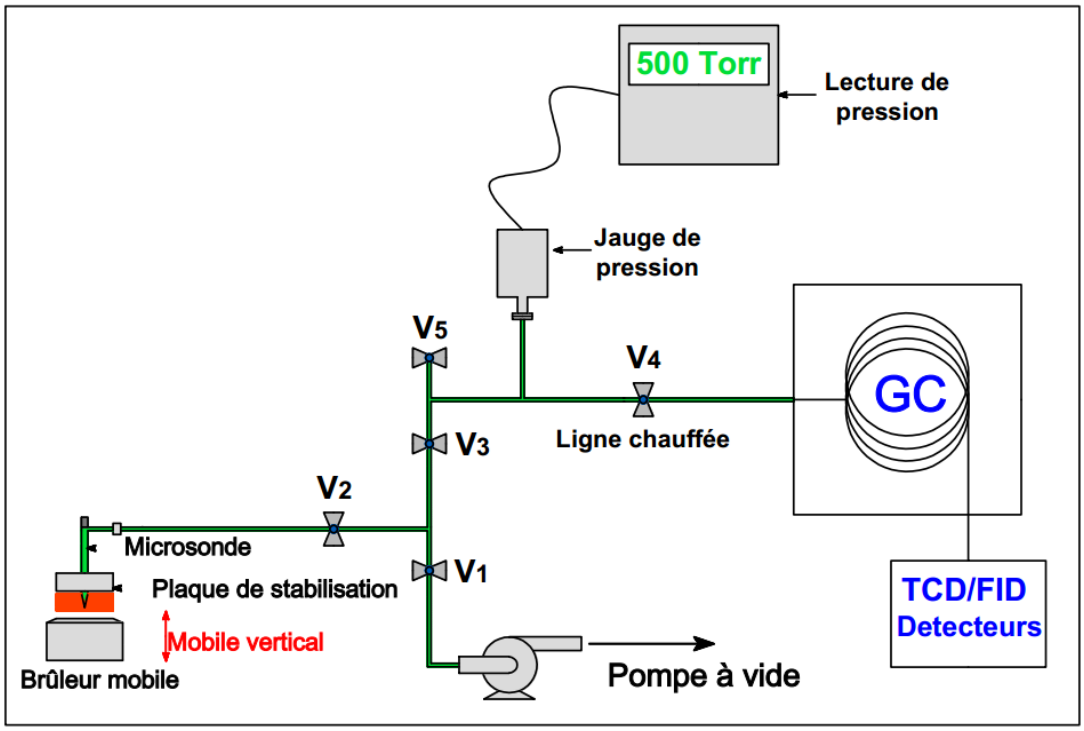


Figure 2. 17 : Schéma de système de prélèvement des espèces gazeuses de la flamme.

2.5.2. Système d'analyse chromatographie CP - 3800 Varian

Les flammes à pression atmosphérique sont analysées avec un GC (CP – 3800 Varian) équipé de deux colonnes semi-capillaires montées en parallèle : un tamis moléculaire est placé en série avec un détecteur à conductibilité thermique (TCD) et une colonne alumine reliée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) comme présenté sur la *Figure 2. 18*. Les analyses des espèces hydrocarbonées (C1 – C6) et des gaz permanents (O_2, N_2 et CO) s'effectuent simultanément tandis que les analyses de H_2 nécessitent le changement du gaz vecteur.

Deux colonnes ont été utilisées :

- Une colonne Molecular Sieve 5A pour l'analyse de O_2, N_2, H_2 et CO.
- Une colonne de capillaire HP-Plot Al_2O_3 pour l'analyse des espèces aliphatiques (C1 – C6) et le benzène.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

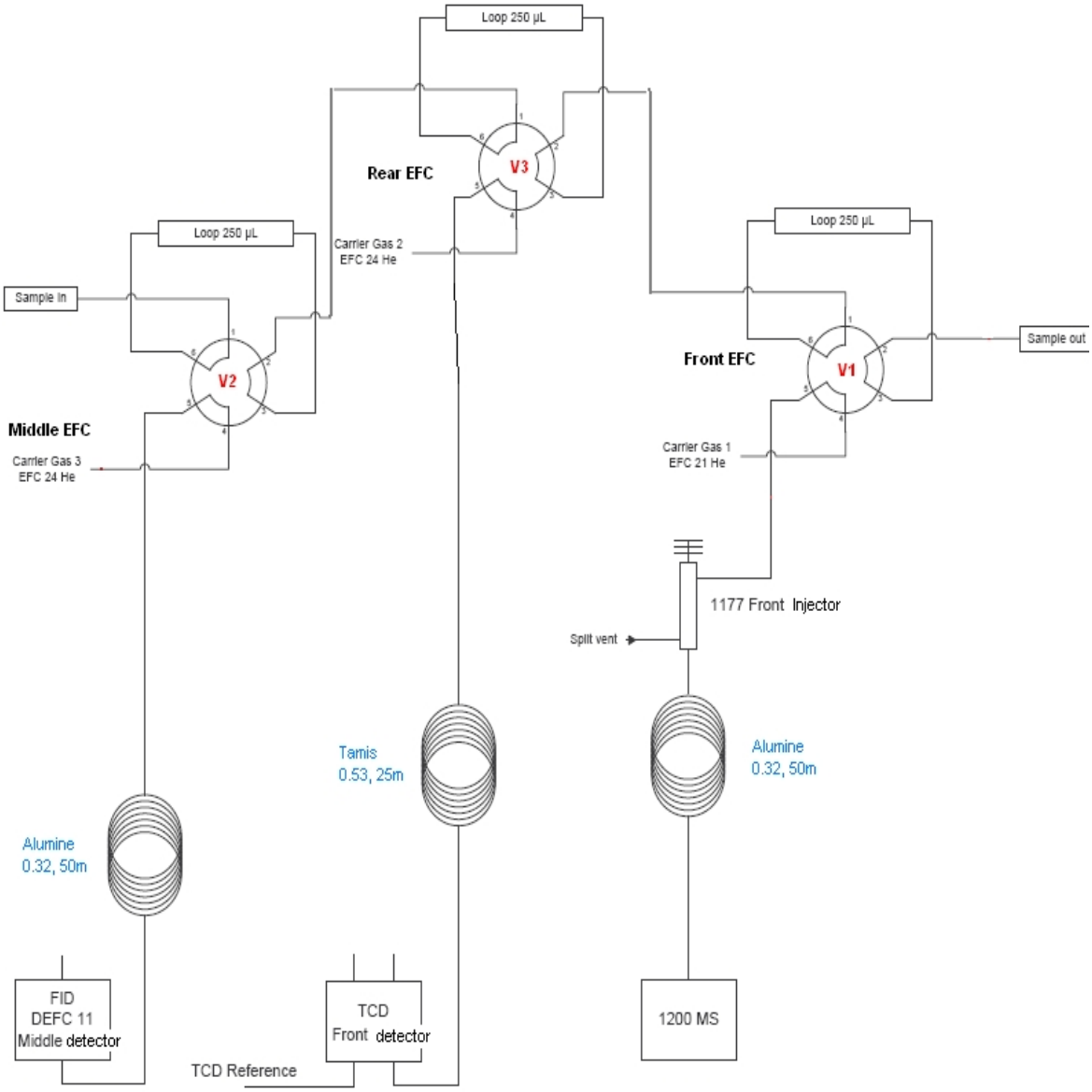


Figure 2. 18 : Schéma du montage du dispositif deux colonnes et deux détecteurs de GC.

Les conditions d'analyse des espèces par GC sont présentées dans le *Tableau 2. 6.*

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Espèce	Colonne	Gaz vecteur	Programmation en température (Méthode d'analyse)	Détecteur
O_2, CO, N_2	Molecular Sieve 5A	Hélium	Isotherme 40°C pendant 10min, puis 10°C/min jusqu'à 180°C. Isotherme 180°C pendant 6 min (**Method 1**)	TCD
Hydrocarbures C_1-C_6	HP-Plot Al_2O_3	Hélium	Isotherme 40°C pendant 10min, puis 10°C/min jusqu'à 180°C. Isotherme 180°C pendant 6 min (**Method 1**)	FID
H_2	Molecular Sieve 5A	Argon	Isotherme 60°C pendant 1.5min, puis 32°C/min jusqu'à 100°C. Isotherme 100°C pendant 0.25 min (**Method 2**)	TCD

Tableau 2. 6 : Récapitulatif des différents paramètres utilisés pour les analyses par GC.

2.5.3. Identification des espèces prélevées de la flamme par GC

Pour déterminer les temps de rétention des espèces chimiques analysées ainsi que leurs facteurs de réponse vis-à-vis d'un détecteur (TCD ou FID), nous avons utilisé des bouteilles commercialisées (de la marque Air Product) renfermant des mélanges d'hydrocarbures avec une fraction molaire connue (précision ± 0.5 à 2%) comme montré au *Tableau 2. 7*. Chaque espèce présente dans le système à analyser possède un temps de rétention qui lui est propre, et qui dépend de la méthode d'analyse (colonne, débit du gaz vecteur, programmation en température). Elle possède également un facteur de réponse ou de sensibilité S_i qui lui est propre. Le coefficient de sensibilité est relié à la fraction molaire, X_i, d'une espèce i par la relation suivante :

$$S_i = \frac{A_i}{P_{inj} \times X_i} \qquad Eq\ 2.\ 34$$

Avec :

A_i : Aire du pic de l'espèce mesurée par GC

P_{inj} : Pression de l'échantillon (en Torr) injectée dans la colonne

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Bouteille	Espèces	Teneur en ppm
Gaz permanent	H_2	9998
	O_2	10183
	CO	9997
B_3	C_2H_2 (Acetylène)	15.11
	C_6H_6 (Benzène)	15.26
	C_6H_5-CH_3 (Toluène)	15.26
B_5	AC_3H_4 (Allène)	15.27
	1,3- C_4H_6 (1.3-Butadiène)	15.27
	BC_4H_6 (1-Butyne)	15.25
	1-C_6H_{12} (1-Hexène)	15.18
	C_2H_3-CCH (Vinyl acetylène)	15.27
B_{16}	CH_4 (Méthane)	15.28
	C_2H_6 (Ethane)	15.31
	C_2H_4 (Ethylène)	15.30
	C_3H_8 (Propane)	15.25
	C_3H_6 (Propène)	15.30
	i-C_4H_{10} (iso-butane)	15.24
	n-C_4H_{10} (n-Butane)	15.24
	trans-C_4H_8 (Trans-2-Butène)	15.27
	1-C_4H_8 (1-Butène)	15.26
	i-C_4H_8 (iso-Butène)	15.26
	cis-C_4H_8 (Cis-2-Butène)	15.25
	PC_3H_4 (Propyne)	15.29
	n-C_5H_{12} (n-pentane)	14.96
	trans-C_5H_{10} (Trans-2-Pentène)	15.03
	1-C_5H_{10} (1-Pentène)	15.03
	cis-C_5H_{10} (Cis-2-Pentène)	15.03

Tableau 2. 7 : Composition des étalons gazeux utilisés (bouteilles commercialisées de marque Air Product).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Les chromatogrammes des espèces étalons listées dans le *Tableau 2. 7*, sont montrés aux *Figure 2.19 – 23*. L'hydrogène n'est pas détecté en utilisant la **méthode 1** parce que la conductivité thermique de l'hydrogène est quasiment similaire à celle de l'hélium. Ce dernier a été remplacé par l'Argon dans la **méthode 2.**

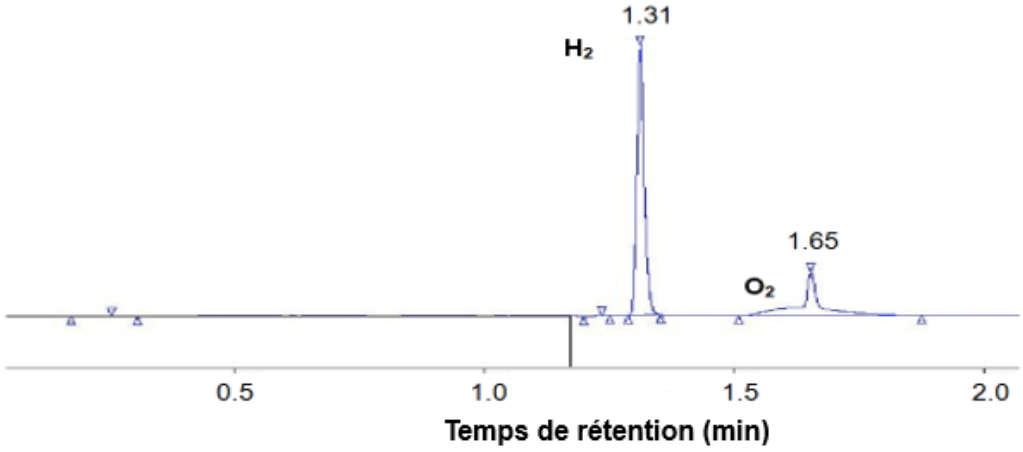


*Figure 2. 19 : Chromatogramme de l'hydrogène et de l'oxygène dans la bouteille de gaz permanant en utilisant la **méthode 2**.*

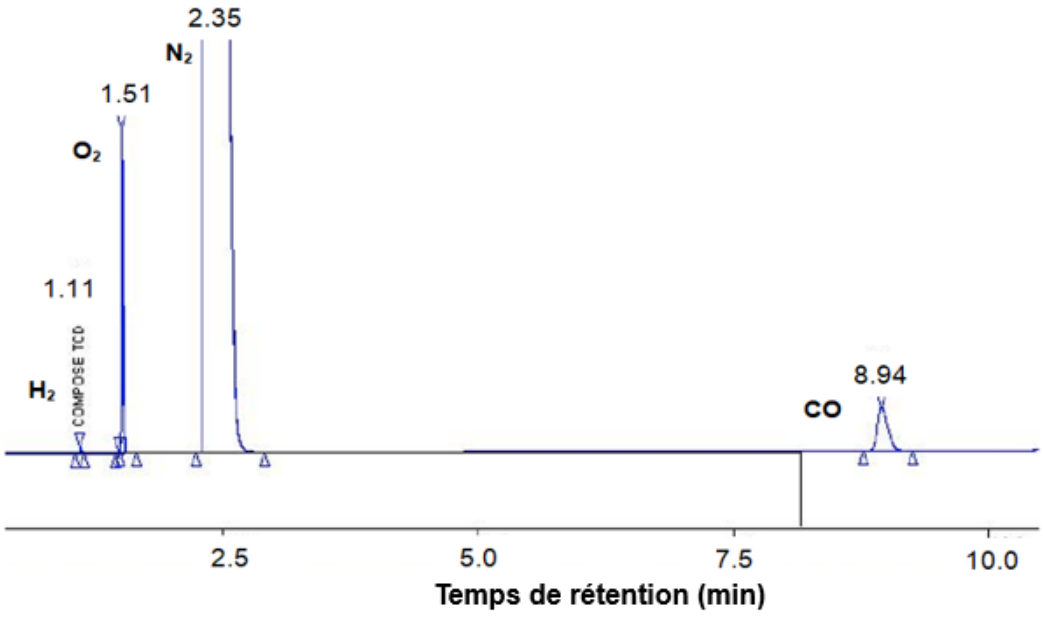


*Figure 2. 20 : Chromatogramme des gaz permanents étalons (H_2, O_2 et CO en utilisant la **méthode 1**.*

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

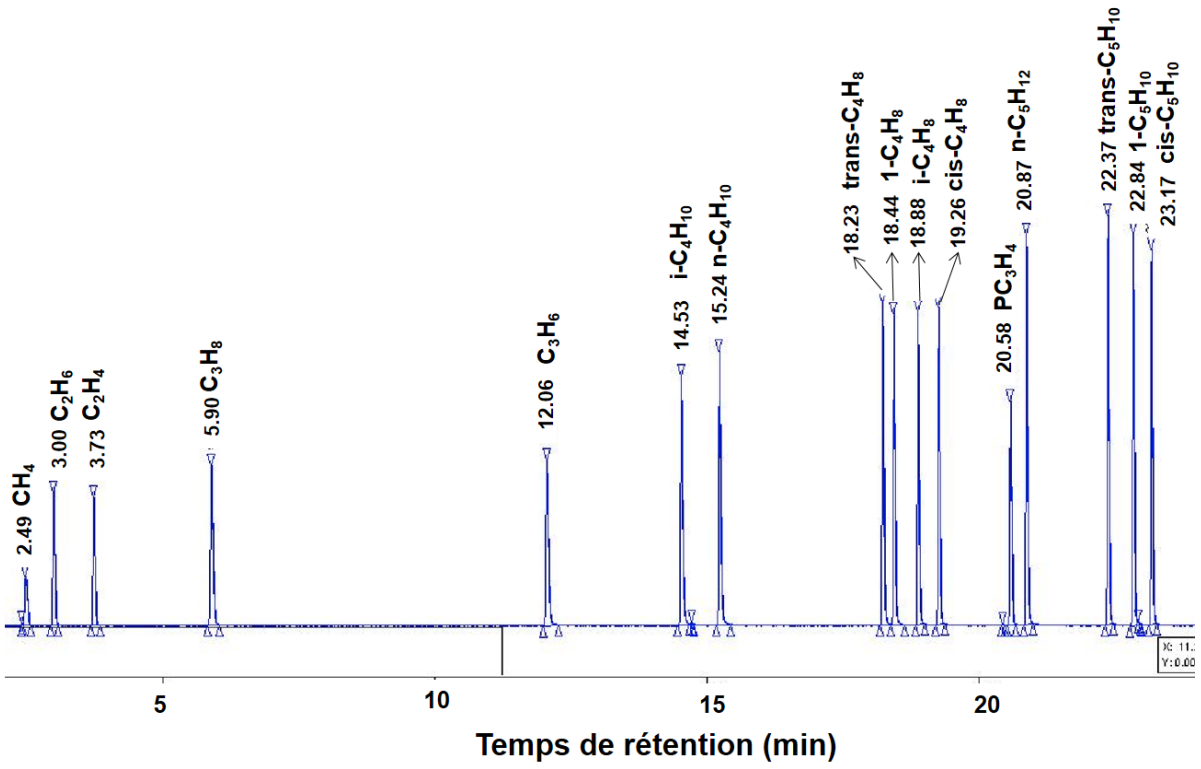


*Figure 2. 21 : Chromatogramme des espèces étalons aliphatiques dans la bouteille B_{16} en utilisant la **méthode 1**.*

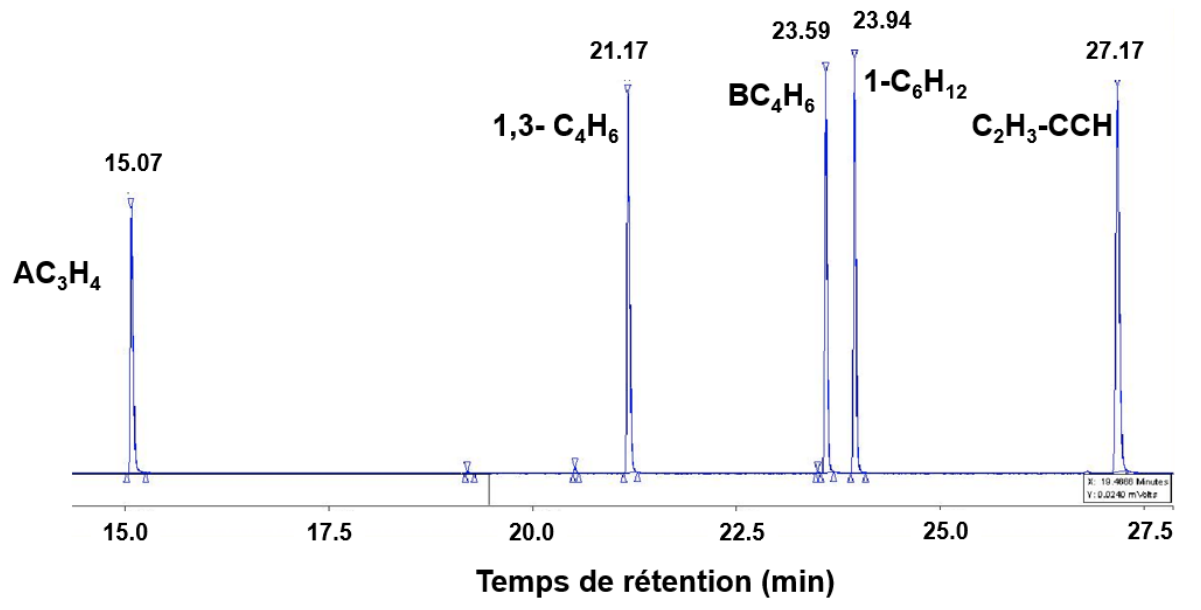


*Figure 2. 22 : Chromatogramme des espèces étalons aliphatiques dans la bouteille B_5 en utilisant la **méthode 1**.*

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

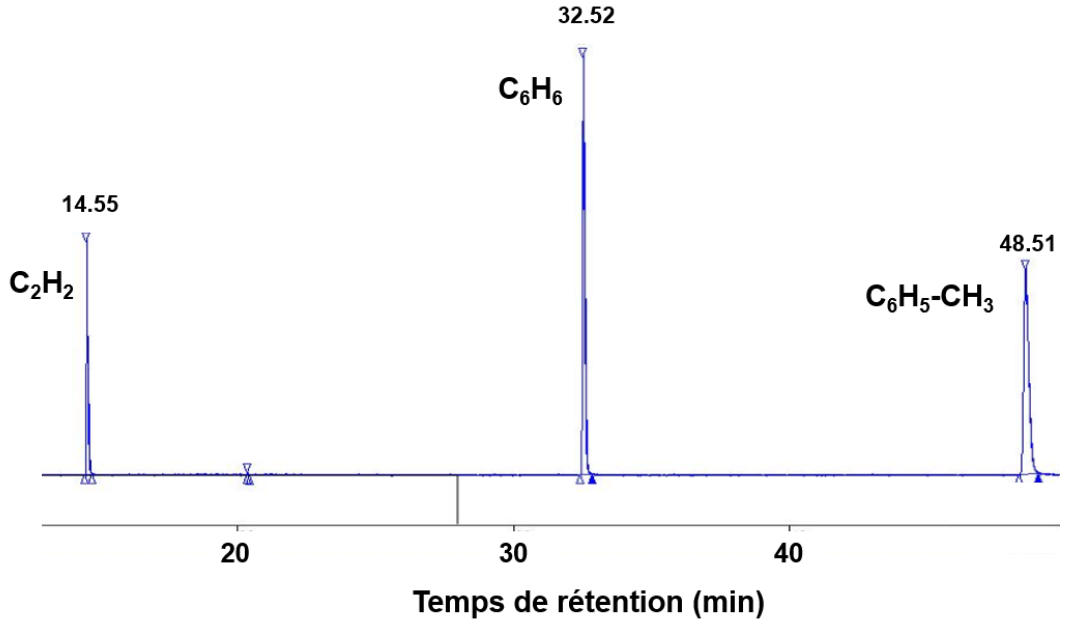


*Figure 2. 23 : Chromatogramme d'un mélange étalon dans la bouteille B_3 contenant l'acétylène, le benzène et le toluène en utilisant la **méthode 1**.*

La **méthode 1** et la **méthode 2** de technique GC permettent complètement de séparer toutes les espèces chimiques listées *Tableau 2. 7*. Les temps de rétention et la sensibilité de ces espèces sont regroupés dans le *Tableau 2. 8*. Un mélange d'acétylène et d'azote avec une fraction molaire d'acétylène de 0.05 est aussi préparé afin de vérifier la sensibilité d'acétylène en la comparant avec celle obtenue en utilisant une composition commerciale. Les deux valeurs obtenues sont parfaitement concordantes, l'écart est de seulement 1%.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Espèces	Temps de rétention (min)	Sensibilité (S_i)
H_2	1.32	22541
O_2	1.52	14166
N_2	2.35	12566
CO	8.94	12775
C_2H_2 (Acetylène)	14.55	1548704
C_6H_6 (Benzène)	32.52	4463342
C_6H_5-CH_3 (Toluène)	48.51	4939572
A-C_3H_4 (Allène)	15.07	2184000
1,3- C_4H_6 (1.3-Butadiène)	21.17	3085430
BC_4H_6 (1-Butyne)	23.59	2944651
1-C_6H_{12} (1-Hexène)	23.94	3092003
C_2H_3-CCH (Vinyl acetylène)	27.17	4180109
CH_4 (Méthane)	2.49	781430
C_2H_6 (Ethane)	3.00	1621437
C_2H_4 (Ethylène)	3.73	1598915
C_3H_8 (Propane)	5.90	2390747
C_3H_6 (Propène)	12.06	2375473
i-C_4H_{10} (iso-butane)	14.53	3175223
n-C_4H_{10} (n-Butane)	15.24	3291326
trans-C_4H_8 (Trans-2-Butène)	18.23	3208457
1-C_4H_8 (1-Butène)	18.44	3171960
i-C_4H_8 (iso-Butène)	18.88	3137548
cis-C_4H_8 (Cis-2-Butène)	19.26	3135414
P-C_3H_4 (Propyne)	20.58	2247865
n-C_5H_{12} (n-pentane)	20.87	4040607
trans-C_5H_{10} (Trans-2-Pentène)	22.37	3920925
1-C_5H_{10} (1-Pentène)	22.84	3915912
cis-C_5H_{10} (Cis-2-Pentène)	23.17	3717375

Tableau 2. 8 : Temps de rétention et sensibilité des espèces etalons.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

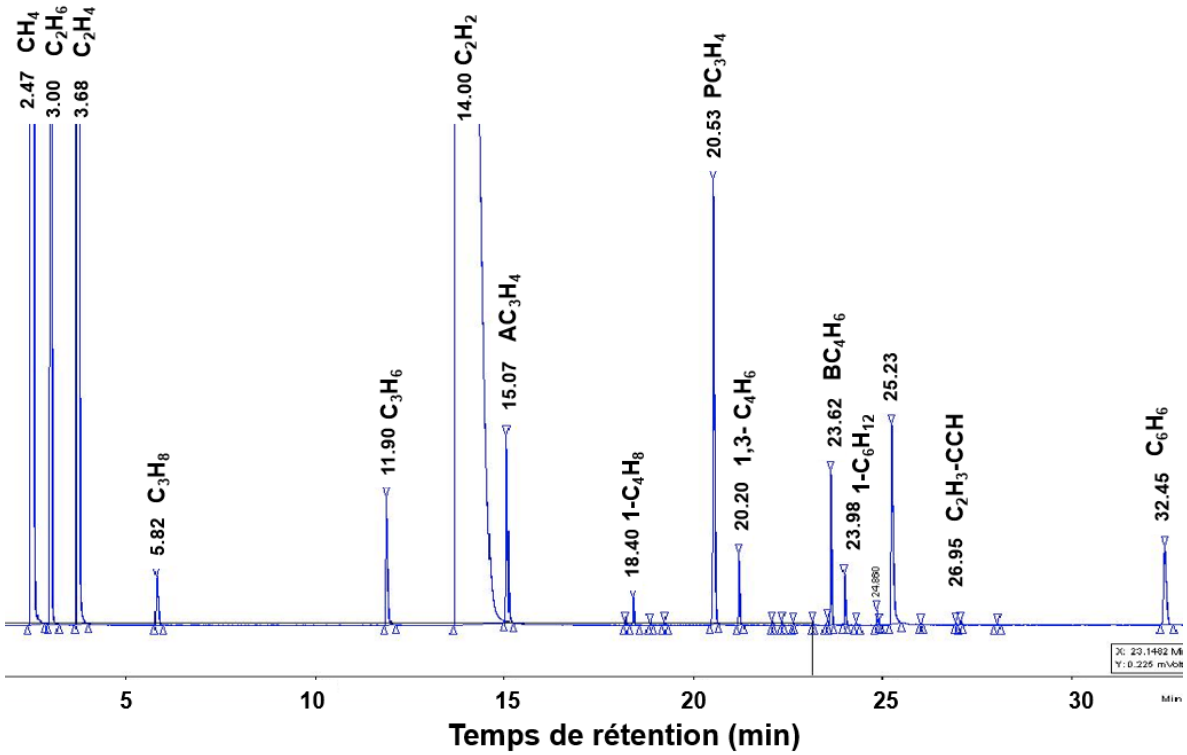


Figure 2. 24 : Chromatogramme des espèces hydrocarbonnées prélevées à la hauteur HAB = 9.5 mm dans la flamme Φ-1.81.

La *Figure 2. 24* présente le chromatogramme des hydrocarbures prélevés à la hauteur 9.5 mm dans la flamme Φ-1.81. Le temps de rétention de ces pics est présenté dans le *Tableau 2. 9*. Ce tableau montre une très bonne concordance avec les temps de rétention obtenus lors de l'étalonnage de ces espèces, ce qui facilite grandement l'identification.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Espèces	Temps de rétention (min) *[Bouteille d'étalonnage]*	Temps de rétention (min) *[Flamme]*
CH_4 (Méthane)	2.49	2.47
C_2H_6 (Ethane)	3.00	3.00
C_2H_4 (Ethylène)	3.73	3.68
C_3H_8 (Propane)	5.90	5.82
C_3H_6 (Propène)	12.06	11.90
C_4H_{10} (iso- Butane)	14.53	
C_2H_2 (Acetylène)	14.53	14.00
AC_3H_4 (Allène)	15.07	15.07
C_4H_{10} (n-Butane)	15.23	
C_4H_8 (Trans-2-Butène)	18.23	
C_4H_8 (1-Butène)	18.44	18.40
C_4H_8 (iso-Butène)	18.89	
C_4H_8 (Cis-2-Butène)	19.26	
PC_3H_4 (Propyne)	20.58	20.53
1.3-C_4H_6 (1,3 Butadiène)	21.17	21.2
C_5H_{12} (n-Pentane)	20.87	
C_5H_{10} (Trans-2-Pentène)	22.37	
C_5H_{10} (1-Pentène)	22.84	
C_5H_{10} (Cis-2-Pentène)	23.17	
BC_4H_6 (1-Butyne)	23.59	23.62
C_6H_{12} (1-Hexène)	23.94	
C_2H_3-CCH (Vinyl acetylène)	27.17	26.95
C_6H_6 (Benzène)	32.52	32.45
C_6H_5-CH_3 (Toluène)	48.51	

Tableau 2. 9 : Comparaison de temps de rétention des hydrocarbures étalons commerciaux et des hydrocarbures provenant de la flamme Φ-1.81.

Les incertitudes sont de ± 5 % pour les espèces majoritaires et de ± 10% pour les espèces minoritaires.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.6. Fluorescence Induite par Laser en Jet Froid (JCLIF)

La technique de fluorescence induite par laser en jet froid ou Jet Cooled LIF en anglais (JCLIF) est une méthode spectroscopique qui a été spécifiquement développée au laboratoire PC2A pour la mesure d'espèces aromatiques [132] et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) comme le naphtalène [133], pyrène [134,135] et fluoranthène [135]. Cette technique repose sur l'utilisation de la technique LIF, qui présente une excellente sensibilité pour la détection des HAPs et dont nous allons détailler les principes généraux dans le point suivant. L'idée majeure de la technique JCLIF est de mettre à profit les excellentes dispositions de la LIF pour le dosage des HAPs (coefficients d'absorption et rendement de fluorence importants) après prélèvements des espèces de la flamme et leur refroidissement drastique au sein d'un jet supersonique. L'objectif de ce refroidissement est de simplifier les structures spectrales des HAPs (larges bandes et spectres peu structurées à température de flamme) afin de permettre l'excitation sélective de HAPs spécifiques et leur quantification au moyen d'une procédure de calibrage décrite plus loin.

Dans cette étude, nous avons mis à profit la technique JCLIF pour obtenir des données complémentaires à celles déterminées par GC, en terme d'espèces mesurées à travers la mesure des profils de fraction molaire du naphtalène et du pyrène dans les flammes étudiées.

2.6.1. Principes généraux de la technique de fluorescence induite par laser (LIF)

La fluorescence induite par laser (LIF) est un phénomène reposant sur l'interaction lumière/matière qui permet notamment la mesure d'espèces radicalaires (OH, CH, CN…) [86,136–138] et d'espèces stables (cétones, aldéhydes, aromatiques, HAPs…) [139] formées dans les flammes. Cette méthode repose sur l'excitation des espèces étudiées depuis un état initial de basse énergie (niveau fondamental) vers un état électronique supérieur par absorption d'un rayonnement laser. Le phénomène de fluorescence engendré par cette excitation correspond au processus d'émission spontanée de photons issus du processus de relaxation des molécules excitées depuis leur état excité vers l'état fondamental. La détection et l'analyse du signal de fluorescence permettent de mesurer la densité de population du niveau rovibronique excité, à partir de laquelle la concentration totale de l'espèce peut être déterminée.

Nous avons représenté sur la *Figure 2. 25* un diagramme de Jablonski représentant l'ensemble des processus radiatifs et non-radiatifs susceptibles de se produire après excitation laser d'un HAP ou d'un composé aromatique.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

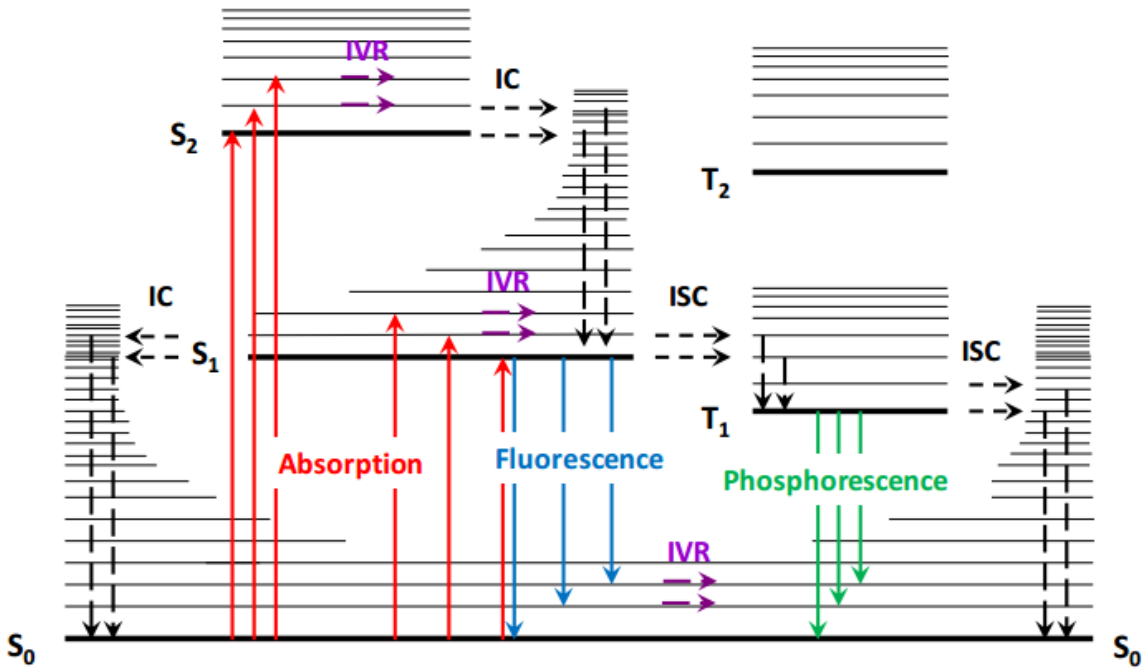


Figure 2. 25 : Diagramme de Jablonski représentant les divers processus photophysiques suite à l'excitation d'une espèce HAP.

Les HAPs possèdent plusieurs états électroniques : Un état fondamental singulet (S_0), des états excités singulets (S_n), et des états excités triplets (T_n). Dans le cas de molécules polyatomiques comme les HAPs, le nombre important d'états vibrationnels et rotationnels au sein des divers états électroniques, se superposent entre eux et peuvent présenter de forts couplages (comme des interactions entre S_1 et T_1). Ces structures vibroniques induisent ainsi un ensemble important de processus photophysiques lors d'une excitation laser. Cette description, bien adaptée aux molécules aromatiques, n'est pas valable pour des espèces radicalaires diatomiques comme OH, CH qui ne disposent pas d'autant de niveaux rovibronique et mettent en jeu des processus de relaxation sensiblement différents [137,140]. Pour ce qui est des HAPs donc, de nombreux processus radiatifs et non-radiatifs présentés sur la *Figure 2. 25* peuvent être mis en jeu suite à une excitation laser. Ces processus sont les suivants :

- L'absorption (avec conservation du spin) depuis l'état S_0 : $S_1 \leftarrow S_0$ ou $S_n \leftarrow S_0$.
- L'émission de fluorescence depuis l'état S_1 : $S_0 \leftarrow S_1$
- L'émission de fluorescence depuis l'état S_n : $S_0 \leftarrow S_n$ (n>1).
- L'émission de phosphorescence depuis l'état T_1.
- L'émission de phosphorescence depuis l'état T_q (q>1).
- Les processus de désexcitation non radiative des états S_n vers S_1.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

- Les processus de désexcitation non radiative des états S_1 vers S_0.
- Le transfert d'énergie de S_1 vers T_1 et T_q.
- Les transfert d'énergie des états S_n vers les états T_q.

Pour comprendre la façon dont les processus électroniques donnent naissance aux spectres de fluorescence, il est nécessaire d'étudier plus en détail certaines de ces transitions, classées en plusieurs catégories :

- L'absorption qui représente le passage de l'état fondamental vers un état excité de même multiplicité, par absorption d'un photon.
- La fluorescence correspondant à la désexcitation radiative d'un état excité de même multiplicité que l'état fondamental, vers cet état fondamental, par émission d'un photon.
- La phosphorescence correspondant à la désexcitation d'un état excité de multiplicité de spin différent de celui de l'état fondamental, vers cet état fondamental, par émission d'un photon.
- La conversion interne (IC pour Internal Conversion) représentant une désexcitation non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité.
- Les croisement intersystème (ISC pour Intersystem Crossing) correspondant au transfert d'énergie par voie non radiative entre deux états électroniques de multiplicités différentes.
- La relaxation vibrationnelle intermoléculaire (inter VR pour intermolecular vibrational relaxation) représentant un transfert d'énergie entre niveaux vibrationnels au sein du même état électronique par collision intra ou intermoléculaire. Dans un système isolé, à basse pression comme dans le cas du jet supersonique, l'absence de collision ne permet que des redistributions vibrationnelles intramoléculaires

2.6.1.1. Cinétique de fluorescence

Suite à l'absorption de photons, les molécules excitées dans des états rovibroniques supérieurs peuvent relaxer vers leur état initial suivant les processus photophysiques radiatifs et non-radiatifs décrits précédemment. La cinétique globale de dépeuplement de l'état rovibronique excité après la phase de pompage laser s'écrit ainsi :

$$\frac{dN^*}{dt} = -(k_r + k_{nr} + k_{coll})N^* \qquad \textit{Eq 2. 35}$$

Avec

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

N^* : Densité de population de l'état rovibronique excité (molécule.cm^{-3})

k_r : Taux de relaxation par des processus photophysiques radiatifs (s^{-1})

k_{nr} : Taux de relaxation par des processus photophysiques non radiatifs (s^{-1})

k_{coll} : Taux de relaxation par quenching (s^{-1})

Le taux de relaxation par des processus radiatifs regroupe le taux de relaxation par fluorescence k_{fluo} (s^{-1}) et par phosphorescence k_{phos} (s^{-1}) :

$$k_r = k_{fluo} + k_{phos} \qquad \textit{Eq 2. 36}$$

Le taux de relaxation par des processus non radiatifs englobe toutes les contributions non-radiatives exceptées le quenching :

$$k_{nr} = k_{VR} + k_{IC} + k_{ISC} + k_I + k_P \qquad \textit{Eq 2. 37}$$

Avec

k_{VR} : Taux relaxation par resdistribution vibrationnelle (s^{-1})

k_{IC} : Taux relaxation par conversion interne (s^{-1})

k_{ISC} : Taux relaxation par croisement inter-système (s^{-1})

k_I : Taux d'ionisation (s^{-1})

k_P : Taux de prédissociation (s^{-1})

Nous considérons dans la suite de ce développement que les taux d'ionisation et de prédissociation sont négligeables ($k_I = 0$ et $k_P = 0$) dans le cadre de nos travaux. Le taux de quenching correspond à la contribution au quenching de chaque espèce i présente dans le mélange gazeux et du taux de quenching de chaque partenaire de collision au prorata de leur concentration :

$$k_{coll} = \sum_{i=}^{n} k_{coll,i} N_{coll,i} \qquad \textit{Eq 2. 38}$$

Avec :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

$k_{coll,i}$: Taux de quenching de chaque partenaire de collision ($m^3.molecule^{-1}.s^{-1}$)

$N_{coll,i}$: Densité moléculaire du partenaire de collision ($molécule.m^{-3}$)

Ainsi, nous pouvons écrire la variation de population de l'état excité à chaque instant *t* après l'impulsion laser sous cette forme :

$$N^*(t) = N^*(t_0)\exp\left[-(k_r + k_{nr} + k_{coll})t\right] = N^*(t_0)\exp\left(-\frac{t}{t_{eff}}\right) \qquad \textit{Eq 2. 39}$$

où $t_{eff} = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{coll}}$ (s) représente le temps de vie effectif d'émission de fluorescence prenant en compte toutes les contributions des autres processus photophysiques. Le temps t_0 définit l'origine des temps situé juste à la fin de l'impulsion laser.

Le lien entre la population de l'état excité à t_0 ($N^*(t_0)$) et la population initiale de l'état N_0 pompé par le laser nécessite de modéliser la cinétique de pompage se produisant lors de l'interaction laser/molécule. Dans le cas de molécule polyatomique de type HAP, le couplage entre le niveau initial et excité est retardé par l'existence de transferts non radiatif importants (IC, ISC, VR…) présentés précédemment.

La cinétique de peuplement de l'état excité peut être décrite par l'expression suivante :

$$\frac{dN^*}{dt} = k_{abs}(\nu).N.U_\nu \qquad \textit{Eq 2. 40}$$

Avec

$k_{abs}(\nu)$: Taux d'absorption de l'espèce ($m^3.J^{-1}.s^{-2}$) au nombre d'onde d'excitation ν en cm^{-1}

N : Densité de population de l'état rovibronique initial ($molécule.cm^{-3}$)

U_ν : Densité spectrale d'énergie ($J.m^{-3}.s$) pour un nombre d'onde d'excitation ν (cm^{-1})

En considérant l'équation *Eq 2. 35* caractérisant la cinétique de dépeuplement des niveaux excités, une solution simplifiée du transfert de population pendant le couplage laser peut être obtenue en considèrant qu'un état stationnaire est rapidement atteint $\frac{dN^*}{dt} = 0$ [139,141]. Il s'agit dans ce cas du régime de fluorescence linéaire en énergie où la population stationnaire excitée est définie par la relation :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

$$N^*(t_0) = N_0 \frac{k_{asb}(\nu)}{k_r + k_{nr} + k_{coll}} U_\nu \qquad \textit{Eq 2. 41}$$

Ainsi, la décroissance de population de l'état excité après l'impulsion laser s'écrit :

$$N^*(t) = N_0 \frac{k_{asb}(\nu)}{k_r + k_{nr} + k_{coll}} U_\nu \exp\left(-\frac{t}{t_{eff}}\right) \qquad \textit{Eq 2. 42}$$

2.6.1.2. Signal de de fluorescence

Le signal de fluorescence collecté est proportionnel au flux de photons de fluorescence provenant de la relation entre deux niveaux d'énergie considérés et peut être défini par la relation suivante:

$$\varphi_{fluo}(\nu,t) = G \iiint_V \frac{\Omega}{4\pi} . k_{fluo} . N^*(t) . dV \qquad \textit{Eq 2. 43}$$

Avec :

$\varphi_{fluo}(\nu,t)$: Signal de fluorescence en fonction de temps t

G : Efficacité de collection du système optique (sans unité)

$\frac{\Omega}{4\pi}$: Angle solide de collection (sans unité)

V : Volume de collection (m^3)

La densité de population de l'état excité étant considéré comme constante sur le volume de mesure, cette relation peut être simplifiée suivant :

$$\varphi_{fluo}(\nu,t) = \frac{G.\Omega.V}{4\pi} . k_{fluo} . N^*(t) \qquad \textit{Eq 2. 44}$$

En combinant cette équation avec l'équation *Eq 2. 42*, on en déduit l'expression du flux de photon de fluorescence après excitation de laser :

$$\varphi_{fluo}(\nu,t) = \frac{G.\Omega.V}{4\pi} . \frac{k_{fluo}}{k_r + k_{nr} + k_{coll}} . k_{asb}(\nu) . U_\nu . N_0 \exp\left(-\frac{t}{t_{eff}}\right) \qquad \textit{Eq 2. 45}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Dans cette expression, on peut définir le rendement quantique de fluorescence $\phi(P,T)$ qui correspond au rapport $\frac{k_{fluo}}{k_r + k_{nr} + k_{coll}}$ et traduit l'efficacité du processus photophysiques à la pression P et température T.

On peut également introduire dans cette expression la section efficace d'absorption $\sigma_{abs}(\nu,T)$ (m^2) qui caractérise l'efficacité d'absorption d'un photon à un nombre d'onde donné. Cette valeur est indépendante des propriétés physiques du faisceau laser (diamètre, géométrie, énergie). Pour un nombre d'onde d'excitation ν (cm^{-1}), $\sigma_{abs}(\nu,T)$ est exprimée par la relation :

$$\sigma_{abs}(\nu,T) = h.\nu.k_{abs}(\nu).f_b(\nu,T).g(\nu) \qquad \textit{Eq 2. 46}$$

Avec :

$f_b(\nu,T)$: Facteur de Boltzman, reliant la population de l'espèce sur le niveau étudié N_0 à la population totale N_T selon la relation $N_0 = N_T.f_b(\nu,T)$

$g(\nu)$: Fonction caractérisant le recouvrement spectral entre la raie laser et l'absorbant (Hz^{-1})

Enfin, on peut caractériser la densité d'énergie U_ν du laser suivant la relation :

$$U_\nu = \frac{E}{A.c.\tau_L}.g(\nu) = \frac{I_0}{c}.g(\nu) \qquad \textit{Eq 2. 47}$$

Donc :

E : Energie laser par pulse (J)

A : Aire de la section du faisceau laser (m^2)

τ_L : Largeur temporelle du pulse laser (s)

I_0 : Irradiance spectrale centrale du laser ($W.m^{-2}$)

c : Vitesse de la lumière ($m.s^{-1}$)

Ainsi, au moyen de ces différents termes, on peut réécrire l'expression du signal de fluorescence après l'impulsion laser :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

$$\varphi_{fluo}(\nu,t) = \frac{I_0}{h.\nu}.\frac{G.\Omega.V}{4\pi}.\sigma_{abs}(\nu,T).\phi(P,T).N_T.\exp(-t/\tau_{\exp}) \qquad \textit{Eq 2. 48}$$

2.6.2. Applications de la technique LIF pour la mesure des HAPs dans les flammes

Les flammes sont un milieu d'étude extrêmement complexe où de nombreuses espèces chimiques sont formées à haute température. Les HAPs sont formés en quantités plus ou moins importantes selon la richesse de la flamme. Ces HAPs peuvent être excités au moyen de sources laser pulsées généralement dans le domaine de l'UV-visible et le signal de fluorescence correspondant mesuré au moyen d'un dispositif de collection adapté (photomultiplicateur, caméra ICCD…). Cependant, les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence des HAPs dans les flammes présentent généralement des structures spectrales relativement larges et peu résolues du fait des températures élevées du milieu. Par ailleurs, le paramètre de rendement quantique de fluorescence $\phi(P,T)$, dont la connaissance est nécessaire pour réaliser une mesure quantitative, est fortement lié aux conditions du milieu d'étude (pression, température, espèces environnantes) et difficile à caractériser avec précision. Aussi, la technique LIF *in situ* ne permet généralement qu'une identification partielle et seulement qualitative des HAPs formés dans les flammes. Différents travaux ont notamment montré que l'on pouvait utiliser la technique LIF dans les flammes pour identifier des familles de HAPs, en fonction de la gamme spectrale de collection ou de la longueur d'onde d'excitation [142,143]. Plus récemment, quelques auteurs ont montré que l'on pouvait envisager une identification plus fine des HAPs par LIF *in situ* au moyen de modèles spectroscopiques adaptés [144,145]. Ce type d'étude peut être réalisé par comparaison des spectres d'émission de fluorescence provenant de la flamme d'étude après excitation laser avec le spectre simulé à partir des contributions individuelles des différents HAPs potentiellement excités par le laser et ajustés de manière à reproduire le spectre initial. Un exemple de ce type de détermination est représenté sur la *Figure 2. 26*.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

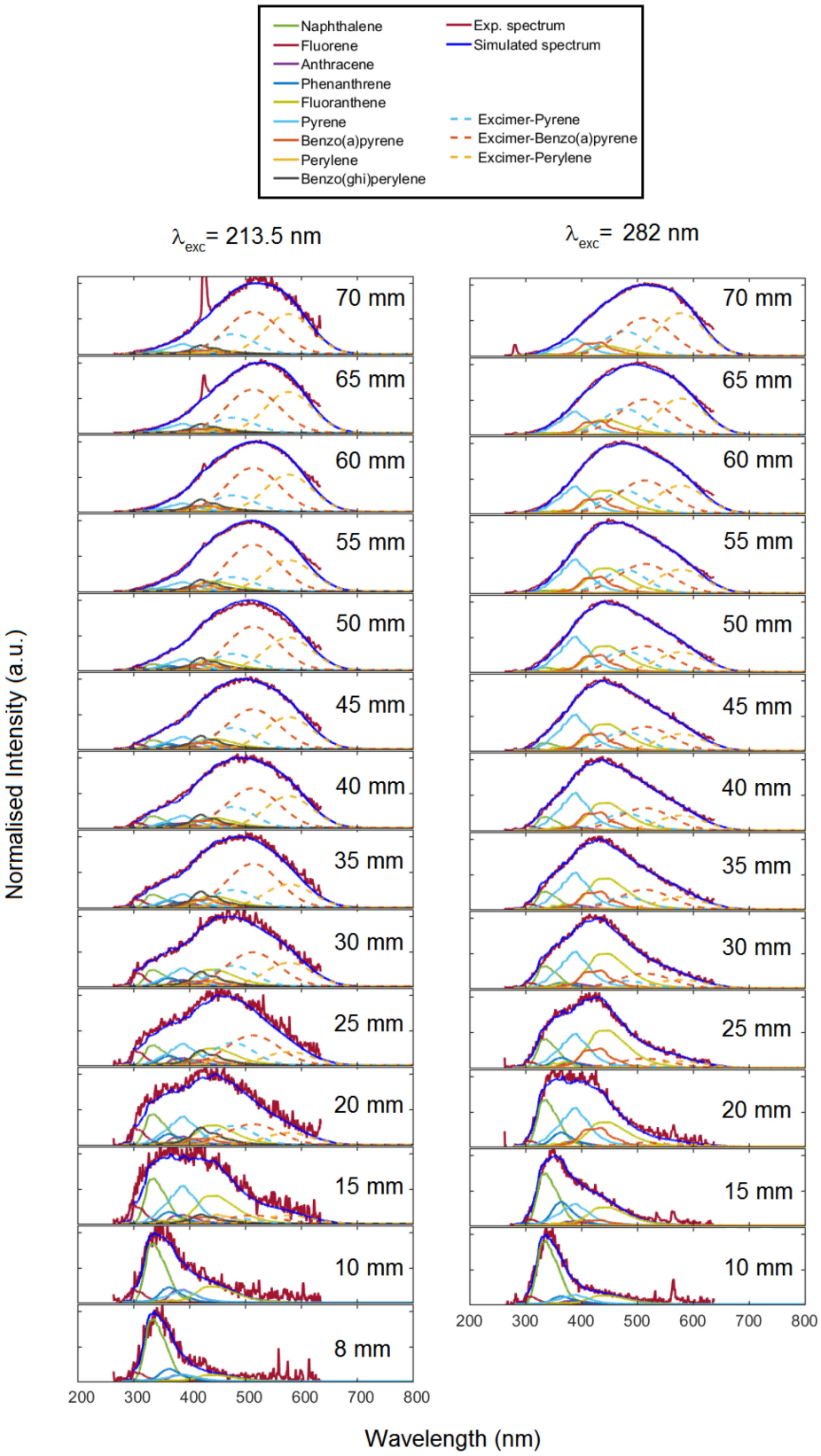


Figure 2. 26: Exemple d'identification d'espèces HAPs réalisée par LIF in situ dans une flamme de diffusion de méthane [58].

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Cependant, ces données restent des données qualitatives et ne permettent pas pour le moment de remonter à des profils de concentration. Pour pallier cet inconvénient et mettre à profit l'excellente sensibilité de la technique LIF pour la mesure des HAPs (coefficients d'absorption et rendements quantiques de fluorescence élevés), nous avons développé depuis quelques années au PC2A une méthode spécifique, reposant sur la technique LIF après prélèvement des espèces dans la flamme et leur refroidissement au sein d'un jet supersonique.

Cette méthode, appelée Jet Cooled Laser Induced Fluorescence (JCLIF), est donc une méthode de mesure *ex situ*, reposant sur l'extraction des espèces de la flamme au moyen d'une microsonde comparable à celle utilisée pour les mesures GC. Les espèces prélevées sont ensuite excitées de manière sélective au sein d'un jet supersonique, réalisé par détente isentropique, au sein d'une chambre d'analyse maintenue à basse pression. Ce système induit un abaissement drastique de la température des espèces prélevées qui engendre une simplification importante des spectres des HAPs, faisant apparaitre des structures spectrales mieux résolues et suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification et l'excitation sélective de certains HAPs [133–135].

D'un point de vue spectroscopique, le refroidissement des espèces lors de la détente dans le jet supersonique induit un dépeuplement des niveaux d'énergie élevée au profil des niveaux de l'état fondamental. De ce fait, le nombre de transitions possibles par excitation laser s'en trouve réduit, permettant l'obtention de spectres d'excitation simplifiés (disparition notamment des bandes chaudes). Un exemple de simplification spectrale obtenue par JCLIF est présenté sur la figure ci-dessous. Comme on peut le voir, le spectre rouge qui correspond au spectre d'excitation du naphtalène dans les conditions de mesure par JCLIF, permet l'excitation sélective de ce HAP autour de 308 nm.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

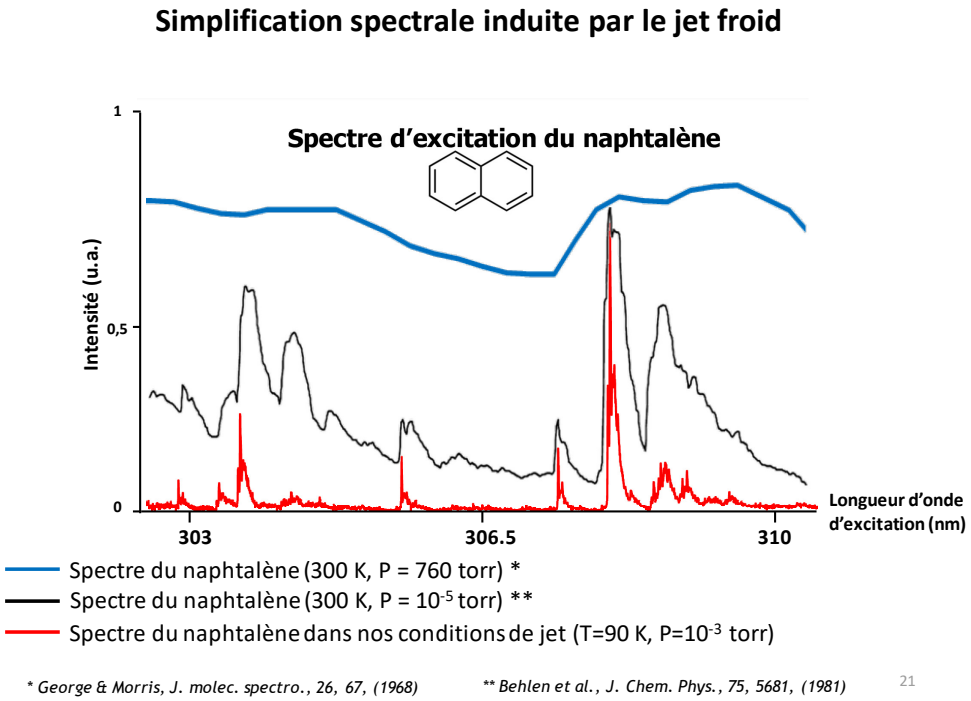


Figure 2. 27: Exemple de simplification spectrale obtenue par JCLIF sur le naphtalène dans une flamme de prémélange stabilisée à basse pression [104].

Par ailleurs le jet supersonique est caractérisé par l'absence de collision des molécules entre elles. Dans ces conditions, l'intensité du signal LIF mesurée devient donc uniquement dépendante de la concentration de l'espèce excitée par le laser. Les paramètres expérimentaux liés à l'excitation laser et ceux caractéristiques de la molécule excitée (énergie laser, section efficace d'absorption du HAP, efficacité de collection du système…) peuvent alors être considérés comme constant lors de l'étude d'une espèce donnée :

$$S_{LIF} \propto \varphi_{fluo}(t) = K.N_{totale} \qquad Eq\ 2.\ 49$$

K : Constante caractéristique l'ensemble des paramètres d'étude (énergie laser, section efficace d'absorption du HAP, efficacité de collection du système…) quelle que soit la hauteur de prélèvement dans la flamme.

On peut ainsi déterminer le profil de concentration relative d'un HAP en suivant l'évolution de l'intensité du signal de fluorescence mesuré en fonction de la hauteur de prélèvement dans la flamme. Puis, au moyen d'une procédure adaptée décrite dans la suite de ce chapitre, on peut facilement calibrer l'intensité des signaux LIF en injectant par exemple des concentrations connues des HAPs que l'on cherche à mesurer.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.6.3. Dispositif expérimental

Cette partie est dédiée à la présentation du dispositif expérimental mis en œuvre pour la mesure des espèces aromatiques par JCLIF. Les différentes parties du dispositif sont divisées en plusieurs catégories :

- Le dispositif d'excitation laser
- Le jet supersonique et l'enceinte d'analyse
- Le système de collection de fluorescence
- La procédure de calibration utilisée pour le dosage du naphtalène et du pyrène

2.6.3.1. Dispositif d'excitation de laser

Un schéma global du dispositif JCLIF est présenté sur la *Figure 2. 28*. Le laser utilisé est un laser à colorant pompé par un laser YAG à impulsions (fréquence de tir : 10 Hz). Le laser YAG émet un faisceau dans l'infrarouge à une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm (1J/impulsion) et est équipé d'une option de doublage de fréquence permettant de générer la deuxième harmonique à 532 nm (480 mJ/impulsion). Le laser à colorant (Quantel TDL 50) est pompé par le faisceau à 532 nm issu du YAG. La sélection de la longueur d'onde peut s'effectuer de manière manuelle ou automatique. Nous avons utilisé deux mélanges différents de Rodamine 640 et DCM (4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran) dissous dans l'éthanol pour générer après doublage un faisceau laser dans le domaine de l'UV présentant une plage d'accordabilité entre 300 et 315 nm et 315 et 340nm. Une longueur d'onde de 308.2 nm a été utilisée pour la mesure du naphtalène et une longueur d'onde de 321nm pour la mesure du pyrène [104,146].

Afin de se placer dans le régime linéaire de fluorescence pour l'excitation des HAPs étudiés, nous avons utilisé un atténuateur d'énergie ajustable (A) pour contrôler l'énergie du faisceau laser envoyée dans la chambre d'analyse. Cette condition, qui s'obtient en réalisant l'étude du signal de LIF en fonction de l'énergie, permet de garantir que le signal mesuré est proportionnel à l'énergie laser utilisée. Ainsi, l'énergie laser a été ajustée autour de 1 mJ/pulse pour le naphtalène et le pyrène.

L'excitation des HAPs dans la cellule d'analyse a été réalisée au moyen d'un petit système optique de mise en forme du faisceau, constitué de 2 diaphragmes D_1 et D_2 de diamètre 2 mm chacun et d'une lentille convergente L_1 (f1 = 50 cm). Le premier diaphragme était utilisé pour réduire la taille et l'énergie du faisceau incident. Le deuxième servait quant à lui à éliminer

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

les anneaux de diffraction du faisceau après le passage à travers D_1 et ainsi limiter les problématiques de diffusion de lumière parasite au niveau du système de détection.

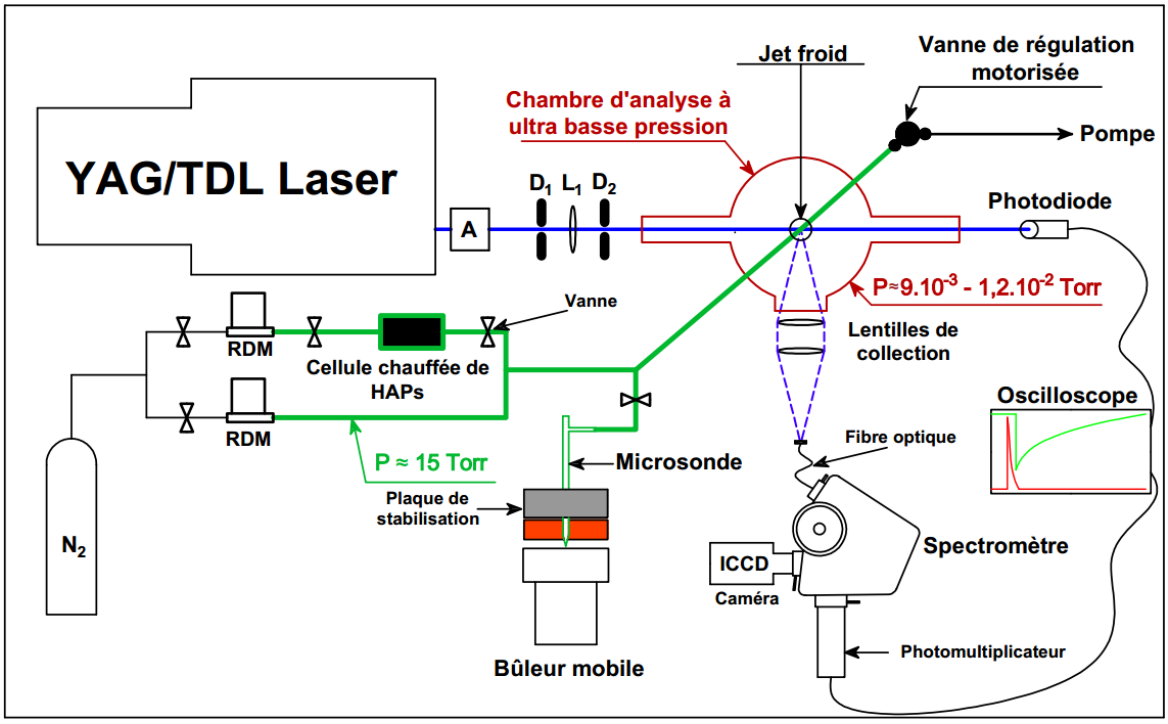


Figure 2. 28 : Schéma global du dispositif de JCLIF.

2.6.3.2. Système de détection

Le dispositif optique de collection de la fluorescence présenté sur la *Figure 2. 28* est constitué de deux lentilles de focal f = 200 mm et de diamètre = 50 mm, permettant de focaliser la fluorescence issue de la zone d'excitation dans la flamme sur une fibre optique de collection reliée à un spectromètre imageur iHR 320 (Jobin Yvon). Cette fibre optique est en fait un assemblage de 19 fibres optiques de diamètre 200 µm transmettant la lumière entre 190 et 1100 nm (modèle LG-455-020) et présentant une ouverture numérique de 0.22. Le spectromètre était équipé d'une fente d'entrée et de sortie ajustables en hauteur entre 10 µm à 3 mm et de largeur fixe 10 mm. Trois réseaux y étaient installés (un réseau 100 tt/mm blazé à 450 nm, un réseau 300 tt/mm blazé à 500 nm et un réseau 1200 tt/mm blazé à 400 nm) fixés sur une tourelle et interchangeables par simple rotation de la tourelle. Pour l'ensemble de ce travail nous n'avons utilisé que le réseau 300tt/mm blazé à 500nm. Ce spectromètre était équipé de 2 sorties permettant le couplage d'un photomultiplicateur et d'une caméra CCD intensifié. Dans le cadre de ces travaux, nous avons utilisé, pour enregistrer l'évolution des profils de concentration des

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

HAPs en fonction de la hauteur dans la flamme, un photomultiplicateur de type Photonis XP2020Q pour collecter les signaux temporels de fluorescence, alimenté par un générateur haute tension variable (0 – 3000V). L'acquisition temporelle du signal transmis par le photomultiplicateur s'effectuait à l'aide d'un oscilloscope numérique Lecroy HDO - 4104A. Le déclenchement de l'acquisition du signal était effectué grâce à une photodiode positionnée après la cellule d'analyse. Nous avons par ailleurs utilisé une caméra ICCD Roper Pimax II pour enregistrer les spectres d'émission de fluorescence des composés HAPs après excitation laser et s'assurer de l'absence d'intereférences spectrales avec d'autres espèces. Les conditions d'excitation et de collection pour les mesures du naphtalène et du pyrène sont présentées dans le *Tableau 2. 10.*

	Naphtalène [146]	Pyrène [104]
Transition	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$
Excitation	λ_{ex}= 308.2 nm	λ_{ex}= 321 nm
Collection	$320<\lambda_{collec}<340$	$370<\lambda_{collec}<390$

Tableau 2. 10 : Données spectroscopiques d'excitation et de collection des signaux LIF pour la mesure du naphtalène et du pyrène issus des thèses précédentes M. Wartel [146] et T. Mouton [104].

2.6.3.3. Le jet supersonique et l'enceinte d'analyse

La chambre d'analyse utilisée pour la génération du jet supersonique se compose de deux principaux éléments, à savoir, une buse servant à la détente des gaz prélevés et la chambre d'analyse où est générée le jet supersonique. La chambre d'analyse est constituée de différents accès optiques permettant l'excitation laser et la collection du signal de fluorescence. Une vue générale du dispositif du jet supersonique et de l'enceinte d'analyse est présentée sur la *Figure 2. 29*.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La chambre d'analyse possède trois accès optiques : deux accès de diamètre 25 mm pour le passage du faisceau laser et un accès de diamètre 50 mm positionné à 90° par rapport à l'axe laser pour la collection du signal de fluorescence. Les parois internes de la chambre sont recouvertes d'une peinture noire spécifique (conçue pour des applications aérospatiales) afin d'éviter les réflexions parasites du faisceau laser sur les parois de l'enceinte qui pourraient perturber la mesure des signaux de fluorescence.

La chambre d'analyse est reliée à un groupe de pompage turbomoléculaire constitué d'une pompe primaire Agilent IDP – 7 Dry Scroll Vacuum (capacité 9.1 $m^3.h^{-1}$) et d'une pompe turbomoléculaire Agilent Turbo – V 511 HT (capacité 2000 $m^3.h^{-1}$) qui permet de générer dans cette chambre un vide poussé pouvant aller jusqu'à 7.10^{-7} torr. Lorsque l'on extrait des composés de la flamme et qu'on détend violemment ces espèces dans la chambre d'analyse par le biais de la buse située en amont (diamètre d'orifice de 1 mm), la pression dans la chambre d'analyse se stabilise à des valeurs situées entre 9×10^{-3} et 1.2×10^{-2} Torr.

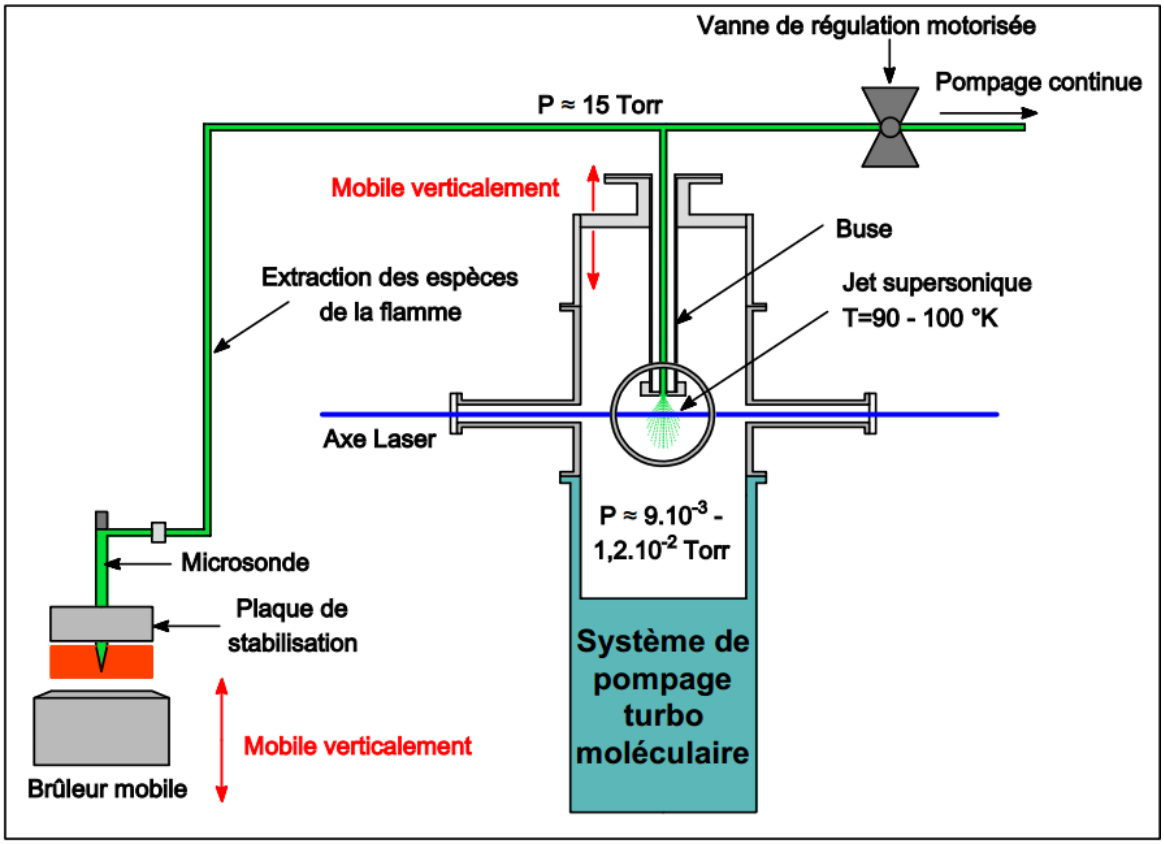


Figure 2. 29 : Schéma du système de prélèvement des espèces et de la chambre d'analyse.

La buse est constituée d'un tube en inox de 6 mm de diamètre terminée par un orifice circulaire de 1 mm de diamètre. Ce diamètre d'orifice s'avère être un bon compromis entre la

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

capacité de pompage du système, l'intensité du signal mesuré et la qualité du refroidissement du jet (qui influe sur la simplification des spectres et donc détermine l'aspect sélectif de la méthode). Une platine de translation XYZ permet le réglage de la position de la buse par rapport à l'axe laser et l'axe de collection de la fluorescence. La pression à l'intérieur de buse qui est régulée à 15 torr par un système de pompage, permet de prélever les espèces gazeuses de la flamme stabilisée à pression atmosphérique.

La différence de pression imposée entre la zone tampon (gaz prélevés) située en amont de la buse et la chambre d'analyse permet de créer un jet supersonique à la sortie de l'orifice. La détente isentropique induite par cette différence de pression provoque une accélération progressive des molécules jusqu'à des vitesses supersoniques, ainsi qu'un abaissement simultané de la température des gaz du jet (par conversion de l'énergie thermique en énergie cinétique dirigée) et une diminution de la densité moléculaire des espèces le long de l'axe vertical du jet supersonique. La structure du jet supersonique obtenue dans ces conditions a été étudiée dans le détail dans des thèses précédentes [104,146]. La *Figure 2. 30,* issue d'une publication antérieure [147], présente un exemple de structure typique d'un jet supersonique.

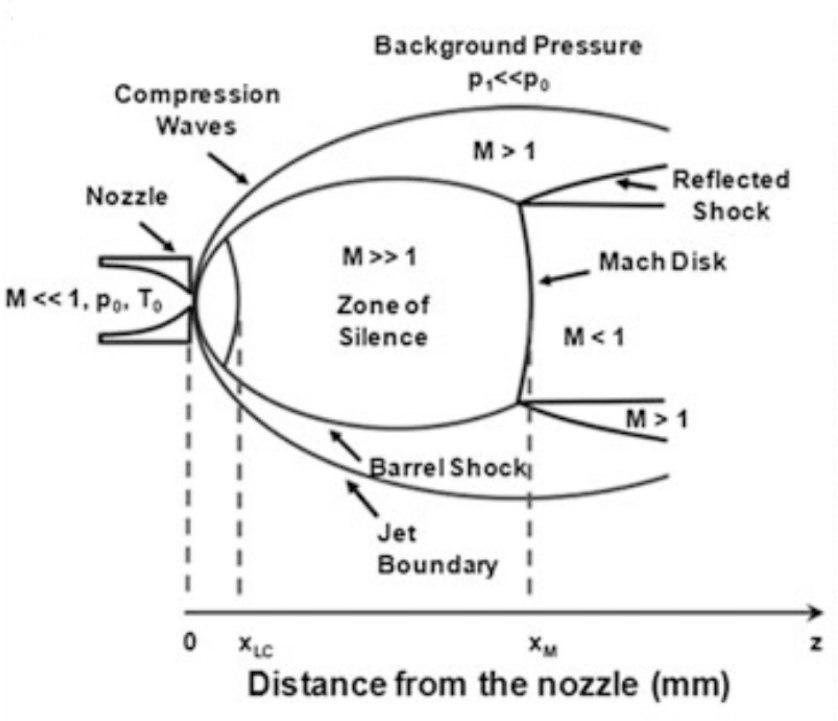


Figure 2. 30 : Structure typique d'un jet supersonique [147].

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La zone d'intérêt de ce jet pour nos travaux est celle que l'on nomme « zone de silence » et qui correspond à une zone du jet sans collision où les molécules se déplacent de manière unidirectionnelle parallèlement à l'axe du jet. C'est dans cette zone que sont excités les HAPs extraits de la flamme au moyen du faisceau laser. Le point de mesure au sein du jet se situe typiquement à une distance comprise entre 4 et 5 mm de l'orifice de la buse. Cette distance a été déterminée expérimentalement et vérifiée par calcul dans des travaux précédent [104,146] de manière à avoir des températures suffisamment basses pour obtenir des spectres d'excitation et d'émission suffisamment structurés pour garantir l'aspect sélectif du dispositif de détection. Par ailleurs cette distance relativement proche de l'orifice, a aussi été choisi de la sorte afin de se positionner dans une zone du jet présentant une densité moléculaire suffisante pour garantir la sensibilité de notre dispositif. En effet, la quantité d'espèces présentes le long de l'axe du jet diminue très rapidement avec la distance à la buse. Le choix de la position de l'axe laser d'excitation des espèces dans le jet est donc un compromis entre sélectivité (lié à l'abaissement de la température dans le jet) et sensibilité (dépendante de la position de l'excitation laser le long de l'axe du jet).

2.6.4. Détermination de la concentration des HAPs prélevés dans la flamme

La fluorescence induite par laser ne permet pas une détermination directe de la concentration des espèces étudiées. En effet le flux de photon de fluorescence recueilli dépend de nombreux paramètres, liés à la fois aux conditions d'excitation laser et au système de collection, qu'il est nécessaire de calibrer pour pouvoir réaliser des mesures quantitatives. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode dite des ajouts dosés, déjà développées dans des thèses précédentes [104,146], reposant sur l'ajout de quantités connues de HAPs aux échantillons contenant les espèces à doser prélevés dans la flamme. Le principe de cette méthode est explicité ci-dessous.

2.6.4.1. Principe de la méthode des ajouts dosés

Cette méthode consiste à réaliser une droite de calibrage des signaux de fluorescence des espèces analysées en fonction de la concentration des différents ajouts du HAP à doser. Cette droite de calibrage est obtenue, pour une hauteur de prélèvement donnée dans la flamme, en ajoutant à la quantité d'espèces prélevées, des concentrations variables et connues du composé HAP à analyser. La pression et la température étant constantes durant l'ensemble des

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

expérimentations, le signal de fluorescence est donc proportionnel à la somme des fractions molaires de l'espèce provenant du prélèvement et de l'ajout :

$$S_{LIF} = K'\left(X_{\mathrm{HAP},flamme} + X_{\mathrm{HAP},ajout}\right) \qquad Eq\ 2.\ 50$$

K' : Constante représentative des conditions expérimentales de mesure

$X_{HAP,flamme}$: Fraction molaire du HAP prélevé dans la flamme à déterminer

$X_{HAP,ajout}$: Fraction molaire du même HAP de concentration connue et ajouté dans la ligne de prélèvement

La méthode des ajouts dosés nécessite la connaissance précise de la fraction molaire du HAP ajouté aux espèces prélevées de la flamme. Expérimentalement, cette méthode est basée sur l'utilisation d'une cellule régulée en température contenant le HAP à doser sous forme solide (poudre), comme représenté sur la *Figure 2. 31*.

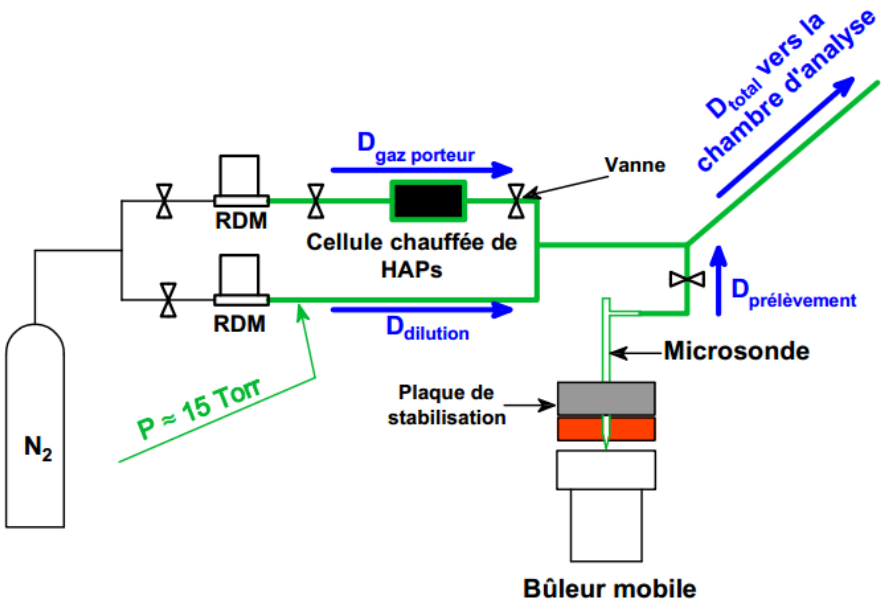


Figure 2. 31 : Schéma d'injection des gaz pour le calibrage d'un profil de fraction molaire de HAP.

Dans ces conditions, la fraction molaire initiale de HAP ajouté, $X_{HAP,ajout,0}$, peut être déterminée à partir du rapport de sa pression partielle dans la cellule $P_{HAP,ajout}$ (connu à la température imposée par le dispositif experimental) sur la pression totale P_{totale} maintenue dans le système :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

$$X_{HAP,ajout,0} = \frac{P_{HAP,ajout}}{P_{totale}} \qquad Eq\ 2.\ 51$$

Un débit de gaz porteur (azote) est envoyé dans la cellule pour le transport de la phase vapeur du HAP vers le système d'analyse. Le débit du gaz porteur ($D_{gaz\ porteur}$) doit être suffisamment lent de manière à ce que la pression de vapeur du HAP transportée corresponde à sa pression de vapeur saturante à la température de chauffe de la cellule. Le flux de HAPs à la sortie de la cellule chauffée est dilué par un flux d'azote supplémentaire ($D_{dilution}$). Le flux de gaz résultant de ce mélange est ensuite connecté à la ligne de prélèvement des gaz de la flamme ($D_{prélèvement}$) avant d'entrer dans la chambre d'analyse. La fraction molaire du HAP ajoutée au prélèvement ($X_{HAP,ajout}$) peut donc être écrite sous la forme suivante:

$$X_{HAP,ajout} = X_{HAP,ajout,0} \times \frac{D_{gaz\ porteur}}{D_{gaz\ porteur} + D_{dilution} + D_{prélèvement}} \qquad Eq\ 2.\ 52$$

Nous introduisons ici le terme : $D_{total} = D_{gaz\ porteur} + D_{dilution} + D_{prélèvement}$

- ***Calcul de la fraction molaire ajoutée au prélèvement***

De la même manière que pour le calcul de la fraction molaire ajoutée, la fraction molaire du composé prélevé dans la flamme ($X_{HAP,flamme,0}$) que l'on cherche à déterminer est affectée par la dilution opérant dans la ligne de prélevement du fait du débit de gaz supplémentaire du HAP pur ajouté à ce prélèvement. Ainsi, sa fraction molaire dans la ligne de prélevement est définie par l'expression suivante :

$$X_{HAP,flamme} = X_{HAP,flamme,0} \times \frac{D_{prélèvement}}{D_{total}} \qquad Eq\ 2.\ 53$$

En combinant les équations de *Eq 2. 50* - *Eq 2. 53*, le signal LIF mesuré peut donc être défini suivant l'expression :

$$S_{LIF} = K' \left[\underbrace{X_{HAP,flamme,0} \times \frac{D_{prélèvement}}{D_{total}}}_{\text{constant}} + \underbrace{X_{HAP,ajout,0} \times \frac{D_{gaz\ porteur}}{D_{total}}}_{\text{variable}} \right] \qquad Eq\ 2.\ 54$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

A partir de cette expression, on peut alors déterminer analytiquement la fraction molaire du HAP dans la flamme (affectée du paramètre de dilution lié au prélèvement) en considérant la valeur absolue de l'ordonnée à l'origine de cette droite de calibrage comme explicité ci-dessous :

$$X_{HAP,flamme} = \left| X_{HAP,ajout} \right|_{S_{LIF}=0} = X_{HAP,flamme,0} \times \frac{D_{prélèvement}}{D_{total}} \qquad \textit{Eq 2. 55}$$

La fraction molaire de l'espèce dans la flamme peut alors être déterminée par cette relation moyennant la connaissance du débit total et du débit de prélèvement des espèces à travers la sonde :

$$X_{HAP,flamme,0} = X_{HAP,flamme} \times \frac{D_{total}}{D_{prélèvement}} \qquad \textit{Eq 2. 56}$$

- ***Détermination du débit des gaz $D_{prélèvement}$ prélevés par la microsonde***

La détermination de ce débit peut être réalisée expérimentalement grâce aux mesures des signaux LIF de HAPs issus de la flamme avec et sans dilution. Ainsi, en l'absence d'ajout d'un débit d'azote de dilution, la valeur du signal LIF de l'espèce HAP étudiée s'écrit simplement :

$$S_{LIF,flamme,0} = K' \left[X_{HAP,flamme,0} \right] \qquad \textit{Eq 2. 57}$$

Puis, si on ajoute un débit supplémentaire de dilution, cette expression devient alors :

$$S_{LIF} = K' \left[X_{HAP,flamme,0} \times \frac{D_{prélèvement}}{D_{dilution} + D_{prélèvement}} + 0 \right] \qquad \textit{Eq 2. 58}$$

Ainsi, en recombinant ces deux expressions *Eq 2. 57* et *Eq 2. 58*, on peut écrire :

$$\frac{S_{LIF,flamme,0}}{S_{LIF}} = \frac{D_{dilution} + D_{prélèvement}}{D_{prélèvement}} = \frac{D_{dilution}}{D_{prélèvement}} + 1 \qquad \textit{Eq 2. 59}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Le débit de prélèvement $D_{prélèvement}$ peut alors être déterminé analytiquement au moyen de l'expression suivante :

$$D_{prélèvement} = \frac{S_{LIF}}{S_{LIF,flamme,0} - S_{LIF}} \times D_{dilution} \qquad Eq\ 2.\ 60$$

- ***Illustration graphique de la détermination de $X_{HAP,\ flamme}$***

En traçant l'évolution du signal de fluorescence en fonction de la fraction molaire de l'espèce ajoutée, on obtient alors une droite dont la valeur absolue de l'intersection avec l'axe des abscisses $\left|X_{HAP,ajout}\right|_{S_{LIF}=0}$ correspond à la valeur de la fraction molaire de l'espèce prélevée dans la flamme $X_{HAP,flamme}$ affectée du facteur de dilution correspondant à l'ajout de HAP pur. Un schéma explicatif de la méthode des ajouts dosés et de la détermination de la fraction molaire de l'espèce prélevée est représenté sur la *Figure 2. 32*.

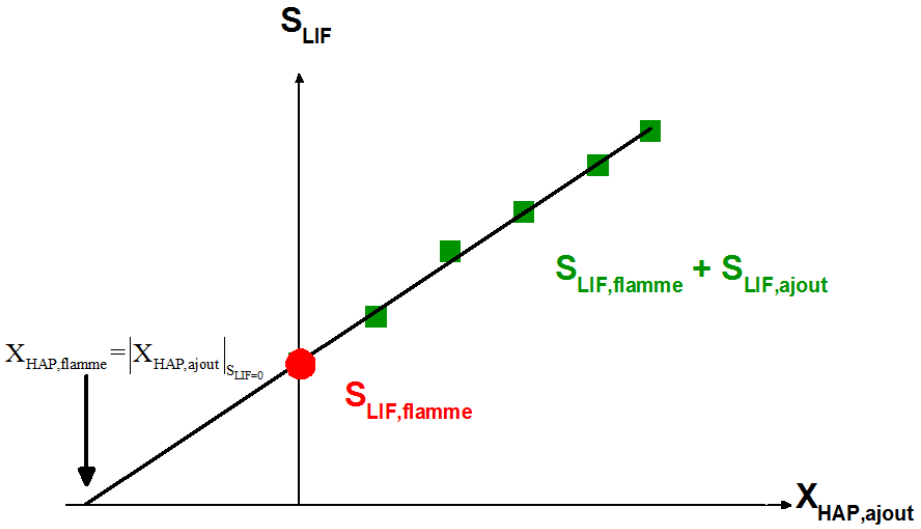


Figure 2. 32 : Représentation graphique du principe de la méthode ajouts dosés.

La détermination de la concentration absolue des HAPs prélevés dans la flamme repose sur la valeur de la pression de vapeur du HAP générée dans la cellule. Il est donc important de s'assurer que la globalité de la vapeur générée dans la cellule est bien emportée par le flux de gaz porteur, pour quantifier de manière précise l'espèce formée dans la flamme. Pour cela, nous avons montré dans des travaux précédents qu'un faible débit de N_2 pouvant varié de 1 et 10 $mL.min^{-1}$ (Wartel [146]) devait être utilisé, afin que le temps de séjour du gaz porteur dans la cellule contenant le HAP soit suffisamment long pour valider cette condition.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Pour la mesure de HAPs de taille modérée (4 cycles aromatiques) comme le pyrène, il est nécessaire de chauffer la cellule à 45°C pour obtenir une pression de vapeur suffisante pour réaliser nos mesures. En revanche dans le cas de HAPs plus petits comme le naphtalène, qui possède une pression de vapeur beaucoup plus importante, nous avons mis en place un système de refroidissement autour de la cellule contenant le HAP (température stabilisée à 0°C) afin de limiter la pression de vapeur de ce composé de manière à générer des fractions molaires de naphtalène du même ordre de grandeur que celles attendues dans nos flammes.

La droite obtenue sur le graphique, suite aux ajouts dosés successifs, nous permet d'obtenir la valeur de la fraction molaire $X_{HAP,flamme}$. Après avoir corrigé cette valeur de l'effet de dilution, nous pouvons remonter à la concentration réelle du HAP dans la flamme grâce à l'équation *Eq 2. 56*. La *Figure 2. 33* présente les droites de calibrage obtenues pour le cas du naphtalène et du pyrène. L'ensemble des conditions expérimentales pour la quantification et les concentrations déterminées est présenté dans le *Tableau 2. 11*.

Espèces	Température de la cellule	Pression de vapeur	Hauteur de prélèvement	Fraction molaire mesurée
Naphtalène	0°C	$5.56 .10^{-3}$ torr	10.5 mm	$5.1 .10^{-6}$
Pyrène	45°C	$5.43 .10^{-5}$ torr	11mm	$1.39 .10^{-7}$

Tableau 2. 11 : Récapitulatif des conditions expérimentales et résultats obtenues pour la calibration des espèces par la méthode des ajouts dosés.

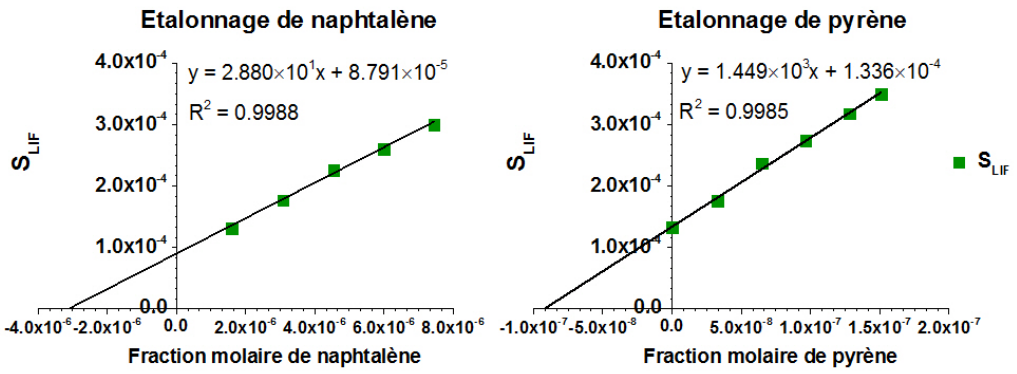


Figure 2. 33 : Courbe d'étalonnage par méthode des ajouts dosés pour la quantification des HAPs dans la flamme Φ-1.91_H_2-A.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Les incertitudes de mesures pour le naphtalène et le pyrène, présentées dans la partie annexe du chapitre 2, ont été estimées autour de ± 13%.

2.6.4.2. Mesures des profils de fraction molaires des HAPs dans les flammes

Cette méthode de calibrage a été utilisée pour quantifier de manière absolue les profils relatifs de concentration obtenus par JCLIF du naphtalène et du pyrène pour l'ensemble des flammes étudiées dans ce travail de thèse. Ce calibrage a été réalisé en 2 étapes. La première étape a consisté à enregistrer les profils LIF de ces deux HAPs en fonction de la hauteur dans les différentes flammes. Ces profils ont alors été calibrés entre eux de manière relative comme présenté sur la *Figure 2. 34*. Puis, nous avons utilisé la méthode des ajouts dosés précédemment décrite pour calibrer de manière absolue en fraction molaire, le profil de concentration pour lequel le signal LIF était le plus intense, à savoir le profil mesuré dans la flamme Φ-1.91_H_2A. Tous les autres profils LIF ont ensuite été calibré à partir de celui-ci par comparaison des intensités des signaux de fluorescence au pic des profils relatifs.

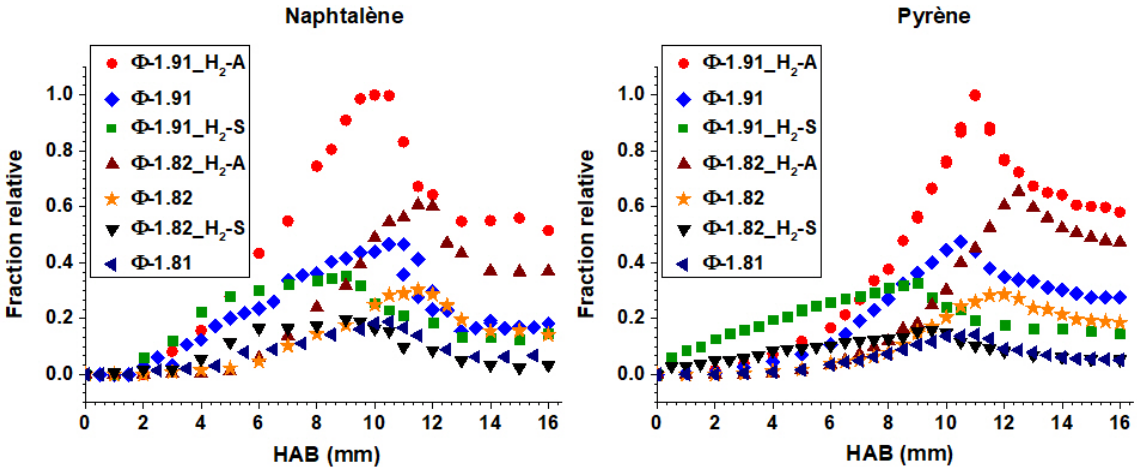


Figure 2. 34 : Profils de fraction molaire en intensité relative (signal LIF) du naphtalène et du pyrène mesurés par JCLIFdans les 7 flammes étudiées.

2.7. Etablissement des profils de fraction molaire de CO_2 et H_2O par Spectroscopie d'Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie d'Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée dans le cadre de ce travail, et optimisée pour l'analyse de l'eau et du dioxyde de carbone dans les flammes étudiées [148]. En couplant les résultats obtenus via cette approche analytique avec ceux des techniques GC et JC-LIF, nous avons pu d'une part étoffer notre base de données

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

expérimentales, mais également vérifier le bilan de carbone en tout point du milieu réactionnel afin de valider les résultats d'analyse des espèces gazeuses.

2.7.1. Principe de la Spectroscopie d'Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie d'Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier est une technique optique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les molécules présentes dans le milieu à analyser. C'est une approche analytique qualitative et quantitative qui permet, via la mise en évidence de bandes d'absorption caractéristiques, de caractériser les liaisons et fonctions chimiques d'un composé, et donc à priori d'identifier la/les molécules correspondantes. Une fois cette étape d'identification réalisée, une phase de calibrage appropriée peut ensuite permettre d'accéder à la concentration absolue des espèces chimiques d'intérêt.

Le domaine infrarouge, situé entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (longueurs d'onde comprises entre 2.5 et 25 μm), correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, le processus va également être dépendant de la géométrie de la molécule, et plus particulièrement de sa symétrie. Pour une géométrie et une structure chimique données, il est ainsi possible d'identifier les modes de vibration actifs dans le domaine infrarouge, et donc de définir son « empreinte spectrale » grâce à la présence de bandes d'absorption spécifiques. Par conséquent, à une molécule de composition chimique et de structure données, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier. L'analyse s'effectue à l'aide d'un Spectromètre à Transformée de Fourier qui permet d'exposer l'échantillon à analyser à un rayonnement infrarouge et de déterminer les spécificités de son spectre d'absorption en termes de nombre d'onde et d'intensité d'absorption.

Le faisceau infrarouge, provenant d'une source appropriée au domaine spectral, est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Il est alors dirigé sur le miroir fixe, le reste passant à travers la séparatrice est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives sont générées en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon à analyser, où le processus d'absorption se produira ou non selon l'affinité espèce chimique – nombre d'onde. Après avoir rencontré l'échantillon, le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

transformé en signal électrique puis analysé, notamment pour générer le spectre correspondant (*Figure 2. 35*).

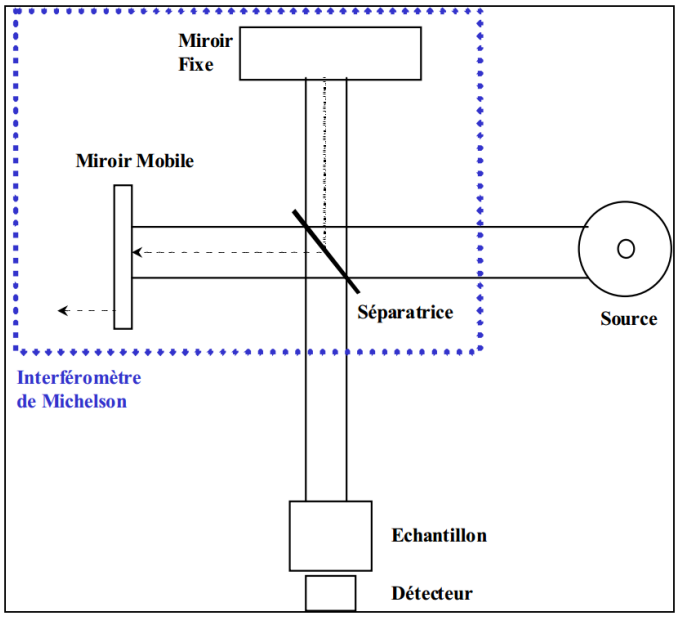


Figure 2. 35 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Dans le cadre de ce travail, le spectromètre infrarouge qui a été utilisé est un spectromètre IRTF NEXUS THERMO-OPTEK. Ses principales spécificités techniques sont les suivantes :

- Source IR 9600-50 cm^{-1}
- Séparatrice Ge/Kbr (7400 - 350 cm^{-1})
- Détecteur DTGS (12500 - 350 cm^{-1})
- Résolution maximale : 0.1 cm^{-1}

2.7.2. Principe d'analyse par spectroscopie IRTF

Le principe d'analyse quantitative par spectroscopie d'absorption IRTF repose sur la loi de Beer-Lambert. Celle-ci définit l'absorbance $A_{\lambda,i}$ d'une espèce i, en fonction de la concentration C_i de cette même espèce i selon la relation :

$$A_{\lambda,i} = -log\ (I/I_0) = \varepsilon_{\lambda,i}\ .\ l\ .\ C_i \qquad \textit{Eq 2. 61}$$

$A_{\lambda,i}$: Absorbance du composé i à la longueur d'onde λ

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

I : Intensité de la radiation infrarouge à la longueur d'onde λ reçue par le détecteur après traversée de la cellule contenant l'échantillon

I_0 : Intensité de la radiation infrarouge à la longueur d'onde λ lorsque la cellule ne contient pas de milieu absorbant

$\varepsilon_{\lambda,i}$: Coefficient d'extinction molaire de l'espèce i à la longueur d'onde λ, exprimé en $L.mol^{-1}.com^{-1}$

l : Longueur du trajet optique exprimée en cm

C_i : Concentration de l'espèce i exprimée en $mol.L^{-1}$.

Pour obtenir des données quantitatives à partir de la mesure de l'absorbance des espèces chimiques d'intérêt, il est nécessaire d'établir une courbe de calibrage, $A_i = f(C_i)$, pour chaque espèce i. Pour cela, des mélanges gazeux étalons contenant des fractions molaires connues de CO_2 et H_2O sont utilisés. La prise en compte de la composition des mélanges étalons, ainsi que de la pression de la cellule gaz lors de l'analyse de ces mélanges et de celle des échantillons issus des flammes, permet alors de calibrer les profils d'évolution relative de ces espèces en profils de concentrations absolues.

2.7.3. Méthodes et paramètres d'analyse

Les *Figure 2. 36 et 2.37* présentent une vue photographique ainsi que le schéma général du couplage entre le brûleur utilisé dans le cadre de ce travail et le dispositif d'analyse de structure de flammes par spectroscopie d'absorption IRTF. Les échantillons gazeux à analyser sont prélevés au sein du milieu réactionnel (en l'occurrence, la flamme) au moyen de la même microsonde que celle mise en œuvre lors des analyses chromatographiques présentées précédemment dans ce manuscrit. Afin de conserver un échantillon gazeux représentatif du milieu réactionnel, et d'éviter le dépôt de suies dans la ligne de prélèvement et le dispositif d'analyse IRTF, les particules de suies initialement présentes dans le volume gazeux échantillonné sont piégées au moyen de deux filtres en fibres de quartz (QFF, Pall Tissuquartz QAT-UP 2500) positionnés entre la microsonde et la cellule à gaz chauffée couplée au spectromètre IRTF. Une pompe TRIVAC ($2.5\ m^3.h^{-1}$) permet à la fois d'assurer ce prélèvement via la microsonde et d'acheminer l'échantillon dans la cellule à gaz, mais également d'ajuster la pression de la phase gazeuse au sein de la cellule. L'ensemble du circuit est thermostaté à 100°C afin d'éviter d'éventuels risques de condensation de la vapeur d'eau. Les espèces

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

chimiques présentes dans l'échantillon sont analysées lors de leur passage dans la cellule gaz couplée à l'IRTF qui présente un trajet optique de 10 mètres. La cellule est équipée de fenêtres optiques en ZnSe et son volume interne est de 2 litres. Une jauge de pression capacitive (0-1000 Torr) permet de suivre et contrôler la pression à l'intérieur de la cellule.

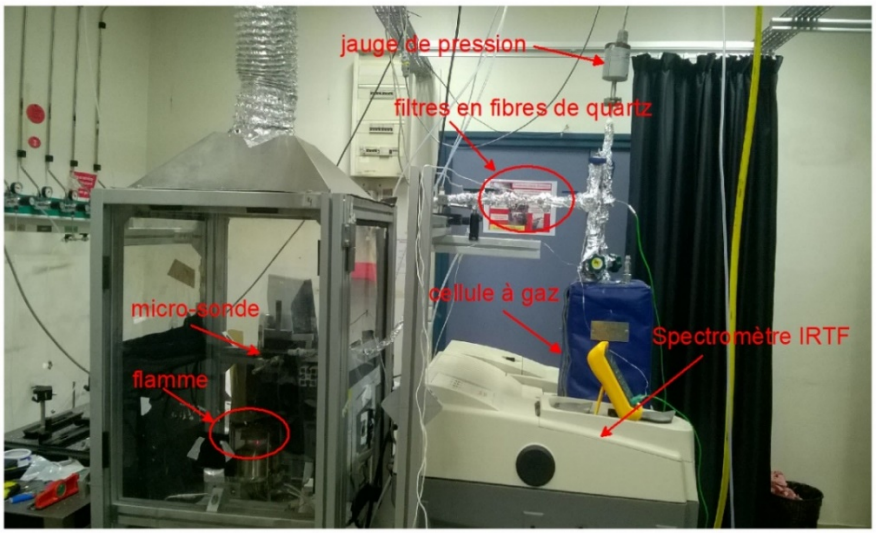


Figure 2. 36 : Photographie latérale du dispositif expérimental d'analyse de structure de flammes par spectroscopie d'absorption IRTF.

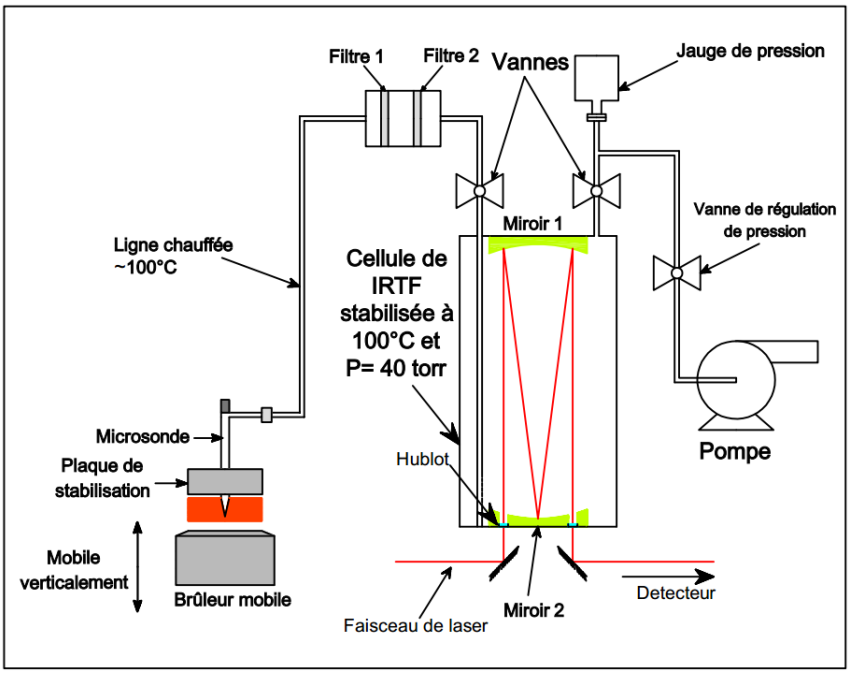


Figure 2. 37 : Schéma général du dispositif expérimental d'analyse de structure de flammes par spectroscopie d'absorption IRTF.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Avant toute analyse, il est nécessaire de définir et optimiser les différents paramètres de travail, c'est-à-dire définir la méthode d'analyse IRTF et sélectionner la zone spectrale optimale pour chaque espèce que l'on souhaite analyser. Le paramétrage de la méthode d'analyse IRTF concerne aussi bien les conditions opératoires liées à la cellule gaz, que les paramètres du mode d'acquisition utilisé au niveau du spectromètre. Le logiciel (OMIC/QUANTPAD) pilote l'utilisation du spectromètre infrarouge et permet le contrôle de ces paramètres. Les principales conditions opératoires retenues dans le cadre de notre étude sont regroupées dans le *Tableau 2. 12*.

Pression de travail dans la cellule	400 Torr
Température de cellule	100°C
Chemin optique	10m
Nombre de scans moyennés	15
Résolution spectrale	$1cm^{-1}$
Vitesse de déplacement du miroir	$0.1581cm.s^{-1}$
Gain du détecteur	8
Durée d'acquisition pour un scan	8s

Tableau 2. 12 : Valeur des principaux paramètres utilisés pour les analyses par IRTF.

Tous ces paramètres ont été optimisés par rapport à notre milieu d'étude. Le choix de la pression de travail dans la cellule gaz résulte d'un compromis entre le phénomène de saturation rencontrée lors de l'étude des systèmes à plus haute pression, et la faible sensibilité observée à faible pression. Un autre aspect important de l'analyse concerne le choix des zones spectrales pour chacune des espèces mesurées afin notamment de pouvoir disposer de zones exempte d'interférences. Les zones spectrales que nous avons utilisées pour la mesure de CO_2 et H_2O sont présentées dans le *Tableau 2. 13.*

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Espèces	Zone de spectrales de mesure
CO_2	2394 cm^{-1} ; 2276 cm^{-1}
H_2O	1719 cm^{-1} ; 1698 cm^{-1}

Tableau 2. 13 : Zone spectrales utilisées en spectroscopie IRTF pour la mesure des espèces CO_2 et H_2O

2.7.4. Etalonnage des espèces

Pour l'acquisition des courbes de calibrage, un bâti en verre constitué de plusieurs ballons a été réalisé. Les ballons sont au préalable vidés grâce à une pompe primaire Agilent IDP – 7 Dry Scroll Vacuum (capacité 9.1 $m^3.h^{-1}$). Des mélanges gazeux sont réalisés en introduisant différentes quantités de CO_2 diluées dans l'azote à l'aide de la méthode des pressions partielles.

Dans le cas de l'eau, nous avons utilisé la pression de vapeur d'eau dans les conditions ambiantes. Celle-ci est d'environ 17 Torr à une température de 20°C sous la pression atmosphérique. Nous avons introduit une faible pression d'eau dans les ballons (6 Torr), puis nous avons complété le mélange avec différentes pressions d'azote pour obtenir les fractions molaires en H_2O désirées. Les courbes d'étalonnage de CO_2 et H_2O sont présentées sur la *Figure 2. 38.*

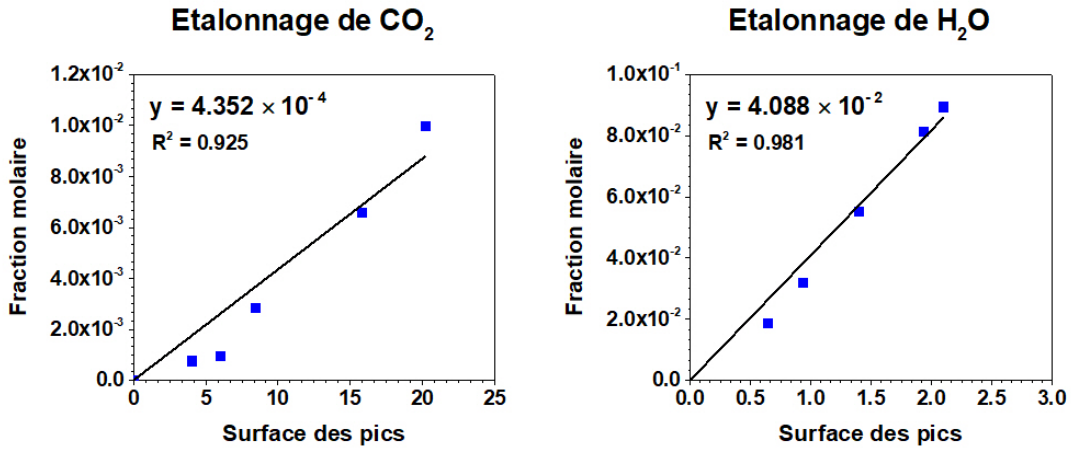


Figure 2. 38 : Courbes d'étalonnage de CO_2 et H_2O obtenues par spectroscopie IRTF à la pression opératoire de cellule de 40 torr.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.7.5. Influence des filtres de quartz sur les mesures de H_2O et CO_2

L'utilisation de deux filtres pour séparer les particules de suies du mélange gazeux en amont de la cellule gaz induit un risque de condensation de l'eau sur ces deux filtres. Dans l'hypothèse où les espèces H_2O et CO_2 ne sont pas absorbées sur ces deux filtres, alors les profils de ces deux espèces obtenus avec et sans filtres doivent être parfaitement identiques. Une étude pour mesurer le profil de fraction molaire de H_2O et CO_2 avec ou sans filtres dans la flamme sans suies Φ-1.60 a été réalisée afin de vérifier la présence ou non de cette possible interférence. Les résultats obtenus dans ces deux configurations sont présentés sur la *Figure 2. 39.*

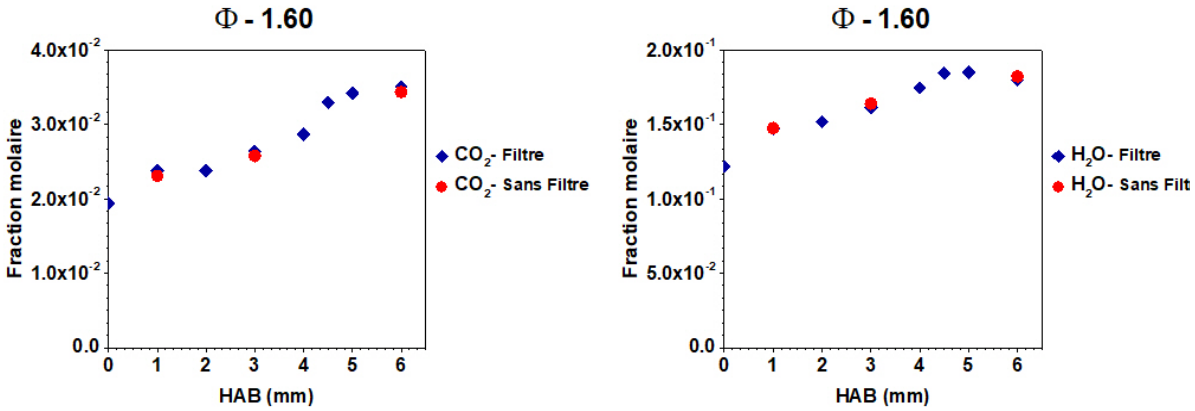


Figure 2. 39 : Evaluation de l'effet des filtres de quartz sur les profils de fraction molaire de CO_2 et H_2O dans la flamme sans suies Φ-1.60.

On observe que pour les deux espèces analysées, la présence des filtres ne modifie en aucune façon leur profile d'évolution. Cette constatation tend donc à montrer que la présence de ces filtres n'induit pas la condensation de la vapeur d'eau dans la flamme sans suies. Pour éviter tout problème dans la flamme suitée, nous avons systématiquement changé les filtres après trois prélèvements. Par conséquent, toutes les mesures de H_2O et CO_2 réalisées dans les flammes suitées ou non, ne sont pas du tout impactées par d'éventuels problèmes de condensation ou d'absorption.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.8. Bilan de carbone

Les techniques de GC, JC-LIF et IRTF permettent de déterminer les profils de fraction molaire des espèces gazeuses dans nos flammes. Il est nécessaire de calculer les bilans matière (bilans atomiques) pour apprécier la fiabilité des résultats expérimentaux.

Nous disposons de trois bilans matière en éléments hydrogène, carbone et oxygène. A une distance (d) quelconque du brûleur, les rapports carbone/hydrogène et carbone/oxygène doivent être égaux aux rapports correspondants dans le mélange initial.

Rapport C/H :

$$\left[\frac{\sum_k n_k(C).X_k}{\sum_k n_k(H).X_k}\right]_0 = \left[\frac{\sum_k n_k(C).X_k}{\sum_k n_k(H).X_k}\right]_d \qquad \textit{Eq 2. 62}$$

Rapport C/O :

$$\left[\frac{\sum_k n_k(C).X_k}{\sum_k n_k(O).X_k}\right]_0 = \left[\frac{\sum_k n_k(C).X_k}{\sum_k n_k(O).X_k}\right]_d \qquad \textit{Eq 2. 63}$$

Dans ces expression, X_k est la fraction molaire de l'espèce k, $n_k\,(A)$ est le nombre d'atomes A dans le composé k, l'indice (0) correspond au mélange initial et l'indice (d) correspond au mélange gazeux dans la flamme à la distance (d) du brûleur.

Le *Tableau 2. 14* reporte les résultats des calculs obtenus pour les rapports C/H et C/O dans chacune flamme étudiée. Ces rapports sont calculés dans le mélange initial, dans le mélange à la hauteur de 1mm et dans les gaz brûlés. On constate un accord très satisfaisant entre le rapports C/H dans le mélange initial et aux deux hauteur 1mm et 16mm autour de 5%. L'écart relatif de rapport C/O est un peu plus élevé de 2-10%. Le bilan de O dépend principalement de CO, CO_2 et H_2O. Un grand écart de C/O peut être attribué à un dosage de H_2O et de CO_2 mesuré par spectroscopie IRTF.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Flamme	Rapport	Mélange initial	Mélange (d = 1mm)	Gaz brûlés (d = 16 mm)	Ecart relatif (%) (d = 1mm)	Ecart relatif (%) (d = 16mm)
Φ-1.81	C/H	0.250	0.239	0.255	**4.5**	**1.9**
	C/O	0.453	0.428	0.483	**5.5**	**6.2**
Φ-1.82	C/H	0.250	0.240	0.256	**4.0**	**2.3**
	C/O	0.455	0.432	0.492	**4.9**	**7.5**
Φ-1.82_H_2-A	C/H	0.238	0.226	0.245	**5.2**	**2.7**
	C/O	0.455	0.432	0.488	**5.2**	**6.7**
Φ-1.82_H_2-S	C/H	0.238	0.231	0.243	**2.9**	**2.2**
	C/O	0.455	0.434	0.487	**4.7**	**6.6**
Φ-1.91	C/H	0.25	0.241	0.265	**3.7**	**5.6**
	C/O	0.479	0.465	0.528	**2.9**	**9.3**
Φ-1.91_H_2-A	C/H	0.238	0.234	0.250	**1.7**	**5.1**
	C/O	0.479	0.474	0.518	**1.0**	**7.5**
Φ-1.91_H_2-S	C/H	0.238	0.231	0.238	**2.9**	**0.0**
	C/O	0.479	0.470	0.515	**1.9**	**7.5**

Tableau 2. 14 : Bilan atomique C/H et C/O des flammes étudiées.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.9. Mesure de profil de température de flamme

Les profils de température sont mesurés par un thermocouple Pt-30%Rh/Pt-6%Rh [148]. Une description schématique du thermocouple est montrée à la *Figure 2. 40*. Le disque gris représente la flamme. Les fils de la fourche, supports du thermocouple, ont un diamètre de 250 µm de façon à lui donner une certaine rigidité dans l'écoulement gazeux. Les fils du thermocouple ont un diamètre de 100 µm afin de perturber le moins possible l'écoulement dans la flamme. Le thermocouple est recouvert d'une fine couche de céramique à base d'oxyde de béryllium et d'yttrium afin d'éviter les réactions catalytiques à la surface [149].

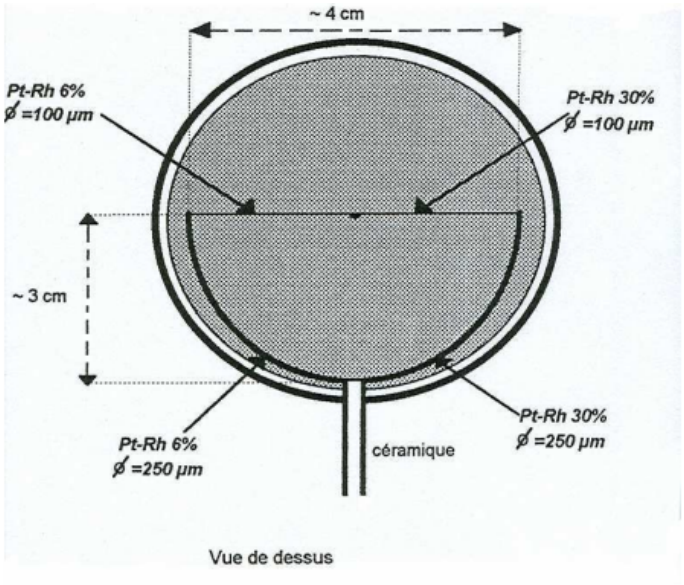


Figure 2. 40 : Schémas du thermocouple Pt-30%Rh / Pt-6%Rh.

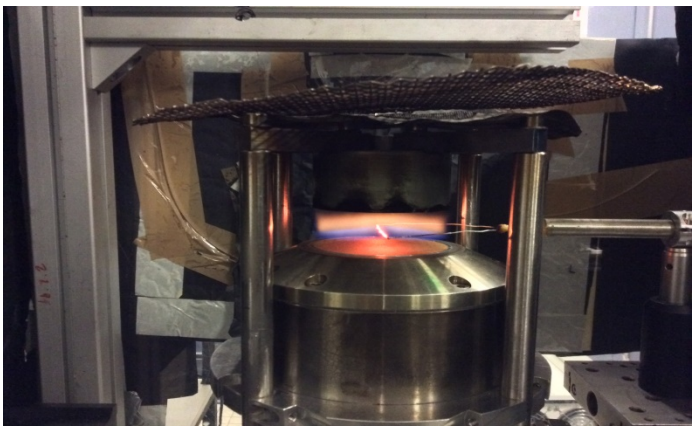


Figure 2. 41 : Photographie latérale de la position du thermocouple dans la zone bleue de la flamme Φ-1.82.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La mesure de température par thermocouple consiste à mesurer la force électromotrice à la jonction de deux matériaux différents et conduit généralement à une précision sur la mesure de température de l'ordre ± 100 K dans les gaz brûlés (1500 – 2000 K). Le refroidissement induit par l'introduction de la microsonde dans les flammes est estimé à 40 K dans la zone des gaz brûlés [103]. Le voltage obtenue par la lecture de thermocouple est converti en unité de température en basant sur le tableau qui est présenté sur le site [150]. Les profils de température n'ont pas été corrigés des pertes radiatives.

2.10. Mesure de la distribution en taille des particules de suies par la technique SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)

L'utilisation de ce type de dispositif s'est largement démocratisée ces dernières années dans le cadre des études de flammes et on trouve aujourd'hui de nombreuse applications de cette technique dans la littérature utilisée pour la mesure de taille de particules de suies notamment dans des flammes de prémélange [76,151–160]. Il est à noter que le dispositif SMPS que nous avons utilisé pour ce travail de thèse et qui est décrit dans le détail ci-dessous, dispose d'un Nano-enhancer, permettant la mesure de particules de suies jusqu'à des tailles de l'ordre du nanomètre.

La technique SMPS est un dispositif de mesure permettant la détermination de la distribution des diamètres de mobilité électrique D_p des particules de suies. Le diamètre de mobilité électrique D_p des particules de suie correspond au diamètre géométrique d'une sphère ayant la même vitesse de migration dans un champ électrique constant, autrement dit la même mobilité électrique. La mobilité électrique Z_p s'exprime en fonction de la mobilité dynamique, $Z_p = n.e.B$, où Z_p représente la mobilité électrique ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$), n le nombre de charges électriques élémentaires portées par la particule, e la charge de l'électron ($e = 1.6.10^{-19}$) et B la mobilité dynamique de la particules (s^{-1}).

Cette notion de diamètre de mobilité électrique peut être assimilée à la taille des particules de suie moyennant certaines hypothèses (densité, morphologie, etc…). C'est le cas pour les particules de suies étudiées dans ce travail de thèse, caractérisées par l'absence de formation d'aggrégats et des tailles comprises entre 1.9 et 12 nm, clairement assimilables des particule de suie de type primaire, c'est-à-dire isolées les unes des autres et présentant une géométrie de type sphérique. Il est à noter que dans le cas d'agrégats, le diamètre de mobilité électrique utilisé pour caractériser la particule est alors défini comme un diamètre de volume équivalent caractérisant le diamètre de la sphère présentant le même volume que l'agrégat.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.10.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental permettant la mesure de la distribution en taille des particules que nous avons utilisé est présenté dans la *Figure 2. 42* et *Figure 2. 43*. Il se compose de deux parties, à savoir, le système de prélèvement qui est constitué d'une microsonde de prélèvement et d'un système de stabilisation de la pression dans la ligne de prélèvement et le dispositif de mesure SMPS à proprement parlé qui est lui constitué d'un neutraliseur 3088, d'un analyseur différentiel de mobilité 1nm-DMA 3086 (Différential Mobility Analyzer), d'un classificateur électrostatique 3082, du dispositif Nano-enhancer 3757 et d'un compteur de particules à condensation CPC 3750. Tous ces éléments sont représentés sur le schéma de principe de la figure ci-dessous.

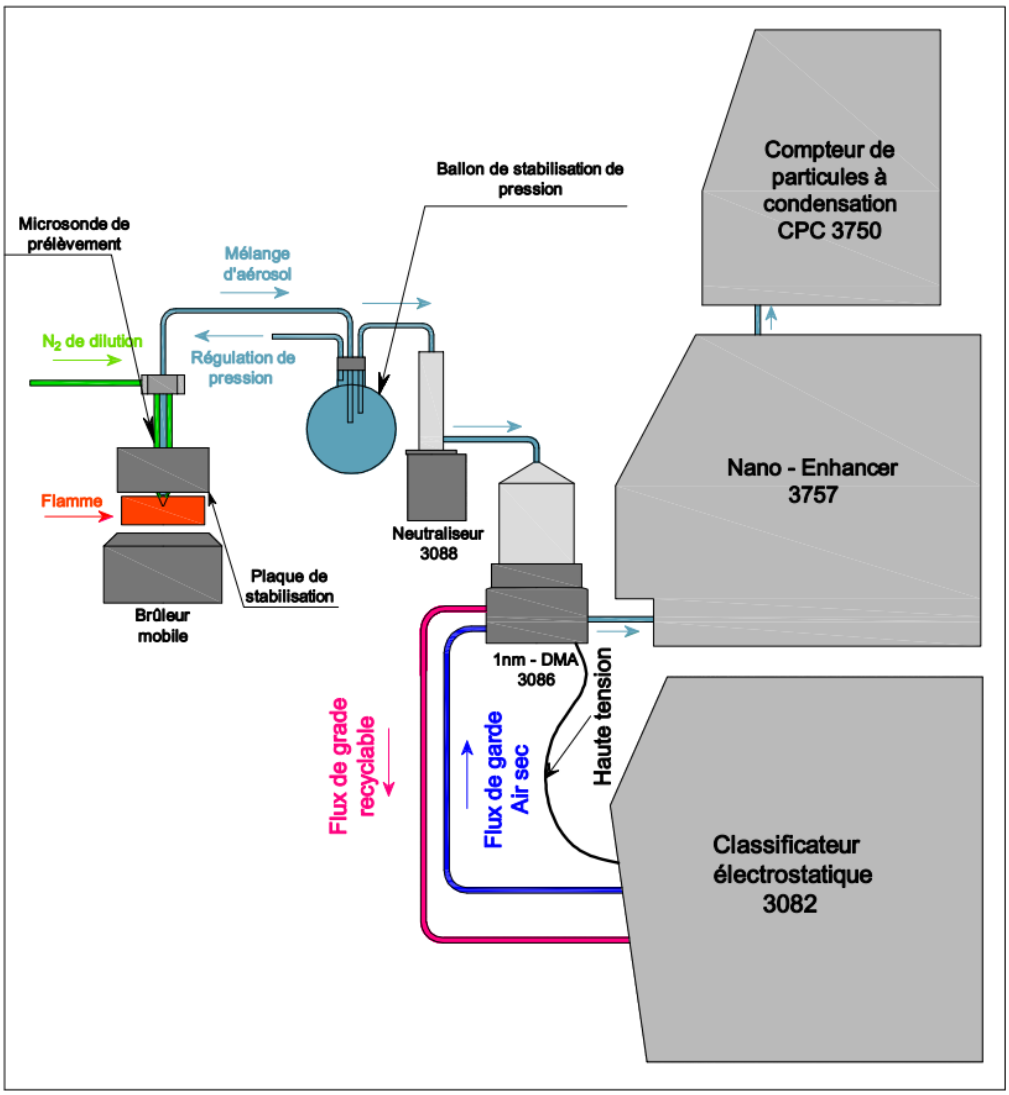
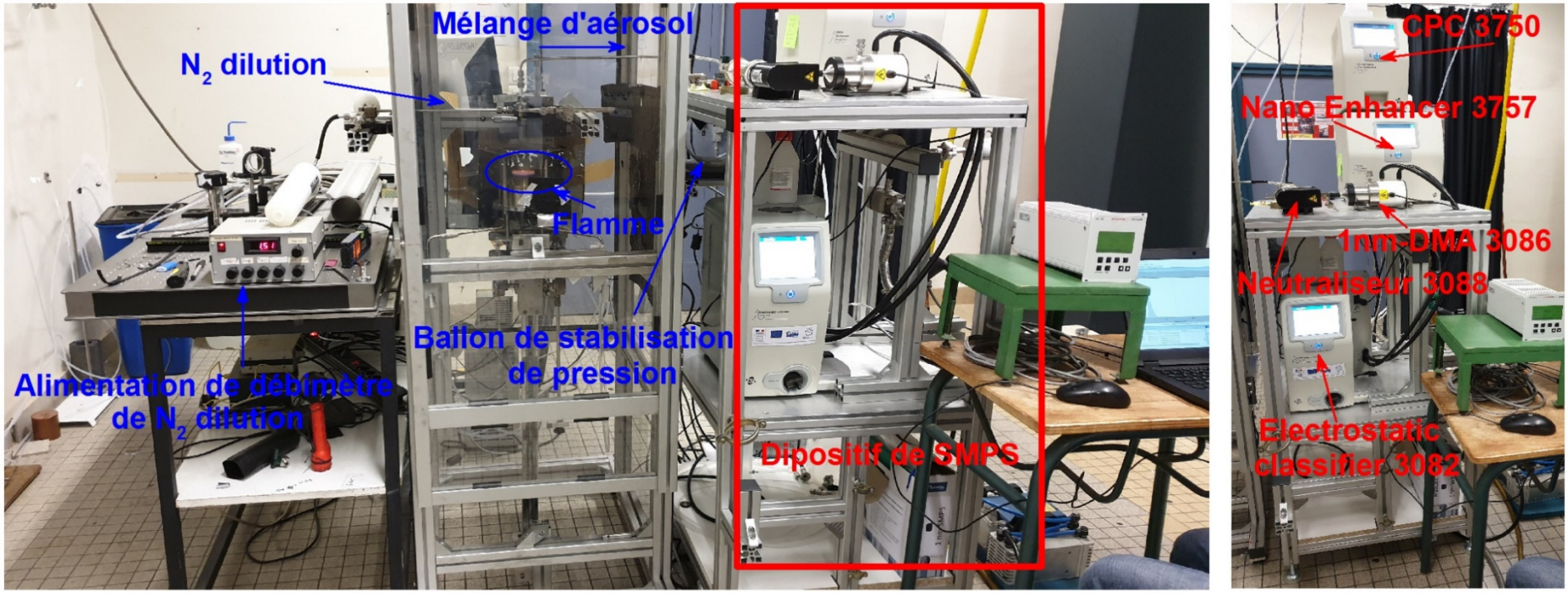


Figure 2. 42 : Dispositif expérimental associé au système de mesure SMPS.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr



Dipositif global pour mesurer la distribution en taille des particules de suies dans les flammes

Dipositif global de SMPS

Figure 2. 43 : Photographies du dispositif SMPS.

2.10.1.1. Système de prélèvement

Une sonde de prélèvement spécifique a été développée au laboratoire pour collecter les suies en flux continu dans les flammes de prémélange. Comme l'illustre la *Figure 2. 44* (A) la sonde est composée de deux cylindres coaxiaux en quartz. Le premier cylindre effilé se termine par un orifice de 250 µm. Un second cylindre y est inséré et connecté au système de pompage. Le gaz de dilution (azote) circule entre les deux tubes et se mélange avec l'échantillon prélevé dans la flamme. La cavité entre les deux tubes de quartz correspond à la zone où l'aérosol est dilué.

Un flux d'azote est imposé entre les deux tubes de quartz par un régulateur de débit massique (RDM) de 6 $L.min^{-1}$. Une dépression par rapport à la pression atmosphérique est imposée à la sortie du cylindre central afin de prélever l'aérosol dans la flamme (voir *Figure 2. 44* (B)). Ce cylindre central est connecté à un ballon d'un volume de 2 litres. La différence de pression est contrôlée par l'intermédiaire d'une pompe sèche et d'un jeu de deux vannes (une manuelle et une automatique) protégé par un filtre HEPA TSI (filtrant les particules de taille supérieure ou égale à 300 nm). La vanne automatique (Leybol Vaccum, type MOVE 1250) associée à une jauge de pression (Pfeiffer 1000 torr) permet de réguler la pression en temps réel et ainsi maintenir une différence de pression stable et précise au cours du temps dans la ligne de prélèvement.

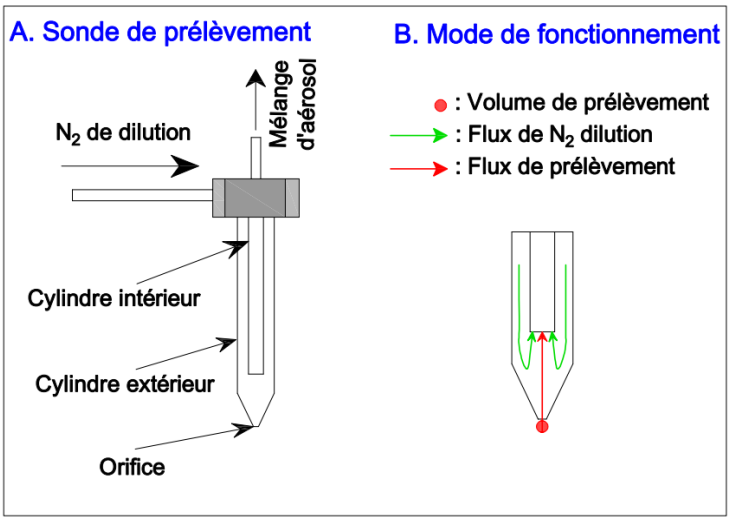


Figure 2. 44 : (A) Représentation schématique de la microsonde de prélèvement des particules de suies dans la flamme et (B) illustration des modes de fonctionnement.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.10.1.2. Dispositif de mesure SMPS

Le dispositif de mesure SMPS se compose de différents éléments dont le rôle et le principe d'utilisation sont décrits ci-dessous.

- ***Neutraliseur 3088***

Les particules doivent être chargées pour pouvoir être déviées par le champ électrostatique créé dans le DMA. Mais pour que celui-ci fonctionne correctement, il faut que la loi de répartition de charges des particules soit connue. C'est pourquoi le flux de particules prélevées de la flamme est tout d'abord envoyé dans le neutraliseur au sein duquel le gaz porteur est ionisé par une source de rayons X. Le rayonnement ionise les molécules de l'air en créant un nombre égal de charges positives et négatives. Ces ions formés sont attirés vers les particules de charges opposées. Les charges sont ainsi redistribuées afin d'obtenir une loi de charge connue. Le débit d'aérosol dans le système SMPS a été défini à 2.5 $L.min^{-1}$ afin que le temps de séjour de celui-ci dans le neutraliseur soit suffisant pour imposer efficacement une distribution de charge connue.

- ***1nm-DMA 3086 et classificateur électrostatique 3082***

Le flux d'aérosol à la sortie du neutraliseur est acheminé dans la colonne du 1nm-DMA 3086 constituée de 2 cylindres concentriques formant un condenseur. Une électrode centrale est portée à une tension variable délivrée par le classificateur électrostatique 3082. Cela permet de créer un champ électrostatique dans cet espace. Un flux de garde provenant du classificateur électrostatique 3082 est filtré et envoyé dans la colonne du DMA. Le débit de la garde est de 25 $L.min^{-1}$. Le champ électrostatique permet de classer les particules suivant leur mobilité électrique. Physiquement, ce champ dévie les particules de leur trajectoire en fonction de la tension appliquée à l'électrode centrale. Pour une tension donnée, seule une tranche granulométrique de l'aérosol sera prélevée en sortie de DMA. Les particules qui possèdent une mobilité électrique plus petite que celle ciblée se déchargent sur l'électrode centrale. Les particules qui possèdent une mobilité électrique plus grande que celle ciblée sont évacuées avec le flux de garde. Ce dernier subira plusieurs étapes de filtration afin d'être retraité. Ce flux circule en boucle dans la colonne du DMA. Ainsi, en traversant le 1nm – DMA 3086, les particules de suies qui possèdent la même mobilité électrique (monodisperse) sont filtrées du mélange des particules possédant des mobilités différentes (polydisperse).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Le 1nm-DMA 3086 permet la mesure de particules de suies de tailles comprises entre 1 à 50 nm. Ce dispositif présente entre outre d'excellentes spécificités pour la mesure des suies de taille inférieure à 3 nm. Il est donc parfaitement adapté pour l'étude des processus de nucléation dans les flammes et notamment pour la mesure des particules des suies naissantes dont la taille est légèrement supérieure au nanomètre.

- ***Nano enhancer 3757***

Les particules de suies de taille inférieure à 3 nm sont difficiles à détecter par le compteur de particules à condensation CPC [161]. C'est pourquoi on utilise un Nano-enhancer pour augmenter la taille des particules de suies et ainsi diminuer le seuil de détection du dispositif SMPS jusqu'à des particules de taille 1 nm [156]. Pour cela, le nano-enhancer 3757 utilise du diéthylène glycol (DEG) comme fluide de travail pour activer les particules de petite taille. En effet, le DEG possède une tension de surface élevée et une tension de vapeur faible qui permettent la croissance en taille des particules tout en évitant des processus de nucléation homogènes parasites [162,163] qui pourraient biaiser les résultats du comptage des particules.

Le flux d'aérosol qui entre dans le Nano-enhancer 3757 est de 2.5 $L.min^{-1}$. Dans le Nano-enhancer, le débit d'aérosol est réparti de manière à alimenter le flux d'échantillonnage. Le débit de garde est préalablement filtré et mélangé au DEG dans la chambre de saturation maintenue à 70°C. Ce flux est ensuite mélangé au débit d'échantillonnage et refroidi au niveau du condenseur à une température de 10°C. Ainsi, la vapeur du DEG devient supersaturée et est prête à condenser sur les particules pour former des gouttelettes de taille plus grande avant d'entrer dans le compteur de particules à condensation CPC 3750.

- ***Compteur de particules à condensation CPC 3750***

Ce compteur de particules permet de mesurer la concentration en nombre de particules en fonction de leur taille. Le flux d'aérosol qui entre dans le compteur de particules CPC est de 2.5 $L.min^{-1}$. Le débit est encore une fois réparti de manière à alimenter le flux d'échantillonnage. Le débit de garde est préalablement filtré et mélangé à du butanol gazeux dans la chambre de saturation maintenue à 39°C. Ce flux est ensuite mélangé au débit d'échantillonnage et refroidi au niveau du condenseur à une température de 14°C. Cette rapide chute de température crée des conditions nécessaires pour que les vapeurs de butanol se condensent sur les gouttelettes provenant de Nano-enhancer 3757 afin d'augmenter la taille des gouttelettes jusqu'à quelques micromètres. Ces micro-gouttelettes sont ensuite comptabilisées individuellement via un comptage optique basé sur la diffusion de la lumière. Ce comptage est assuré par l'intermédiaire

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

d'une diode laser et un photodétecteur qui comptabilise les impulsions de la lumière diffusée. Le nombre maximal de particules qui peut être détecté par le CPC 3750 est de 100 000 particules.cm^{-3}

2.10.2. Méthode de détermination des distributions en taille des particules de suie

Le dispositif SMPS permet de déterminer des distributions en taille des particules. Cependant, pour déterminer le nombre réel des particules de suies formées dans la flamme, il est nécessaire de définir précisément le facteur de dilution affectant les mesures et liées notamment au système de prélèvement des particules de la flamme. Cependant, la détermination de ce facteur de dilution n'est pas une chose aisée et, qui plus est, est sujet à beaucoup d'incertitudes dans nos conditions expérimentales. Aussi, nous avons fait le choix de ne pas faire cette détermination dans le cadre de ces travaux. Les mesures de distributions en taille des particules de suie obtenues par SMPS sont donc des distributions normalisées en nombre (ou en concentration). Comme nous le verrons par la suite, nous avons tout de même pu accéder à cette information (nombre de particules) en couplant judicieusement les données obtenues par SMPS, CRDS et LII.

Comme nous venons de l'expliquer, pour réaliser la mesure en tailles des particules, il est nécessaire de définir un flux de gaz de dilution et une pression de prélèvement de manière très fine afin de limiter les problématiques de pertes de particules par diffusion et coagulation. Pour illustrer notre méthode de travail, nous présentons ci-dessous un exemple de détermination d'une distribution normalisée des particules de suies dans la flamme Φ-1.82 à la hauteur de 12 mm.

La pression dans la salle d'expérimentation correspond à 1015.3 (mbar). En baissant la pression dans la ligne de prélèvement, les particules de suies sont ainsi aspirées dans cette ligne vers le ballon. Si la pression diminue trop fortement, les particules de suies sont aspirées trop rapidement entraînant un effet de coagulation des particules de suies dans la ligne de prélèvement. En revanche, si l'on augmente trop la pression dans la ligne de prélèvement, les particules de suies sont trop diluées entraînant ainsi une baisse de la sensibilité du dispositif. Par conséquent, le choix de la pression opératoire représente un compromis entre la sensibilité de la technique et les possibilités de coagulation des particules de suies dans la ligne de prélèvement. Par exemple, pour la hauteur de prélèvement de 12 mm dans la flamme Φ-1.82, la valeur de pression permettant ce meilleur compromis avait été évaluée à 994.2 (mbar).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La *Figure 2. 45 (a)* présente la distribution en taille des particules des suies obtenue par le dispositif d'analyse SMPS à la hauteur de 12 mm dans la flamme Φ-1.82 affecté du coefficient de dilution de notre ligne de prélèvement et la distribution normalisée correspondante que nous avons utilisée pour nos travaux et analyses ultérieurs (*Figure 2. 45 (b)*).

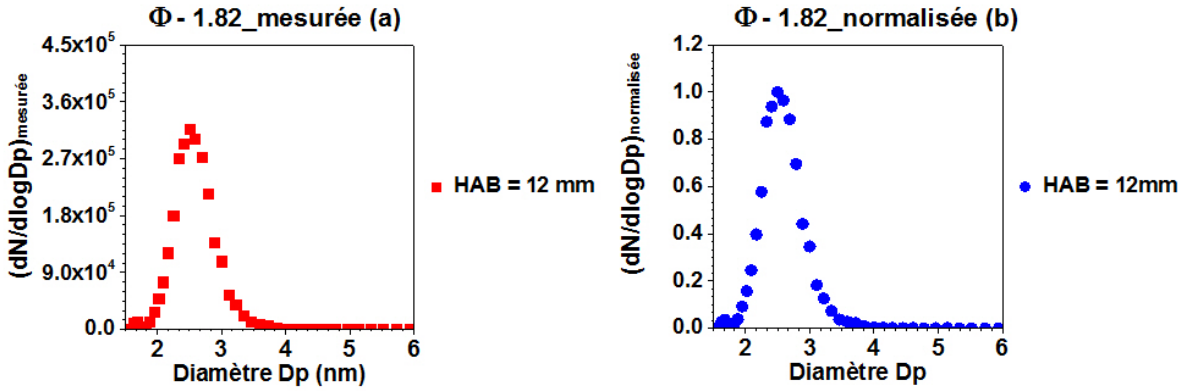


Figure 2. 45 : Distribution en taille des particules de suie mesurée à la hauteur de 12 mm dans la flamme Φ-1.82.

2.10.3. Corrections des mesures de distribution en taille des particules de suies par SMPS

2.10.3.1. Correction de l'effet des particules multichargées sur la distribution en taille

La *Figure 2. 46* montre la répartition des charges portées par les particules en fonction de leur diamètre à la sortie de neutraliseur. On observe que le nombre de particules non-chargées (charge 0) dans le neutraliseur augmente quand la taille des particules diminue (histogramme en jaune). Lors de la restitution de la distribution en taille des particules de suies, cette correction est prise en compte.

Il est également possible de corriger la distribution en taille des particules déterminée par le dispositif SMPS de l'effet des particules multichargées [164,165]. D'après cette figure, environ 9% des particules de suies dont la taille se situe entre 10 et 20 nm sont chargées en sortie du neutraliseur (l'histogramme jaune détouré indique le pourcentage de particules non-chargée dans cette gamme de taille, soit environ 91%). Cependant, on peut noter que les particules de suies chargées (9%) de tailles comprises entre 10 et 20 nm ne sont chargées que par un seul ion dans le neutraliseur. Aussi, la correction sur la distribution en taille des particules de l'effet des particules multichargées peut être considéré comme négligeable pour

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

les particules de suies pour les particules de cette taille ainsi que pour les particules de suie plus petite (<10 nm) par extrapolation de cette histogramme.

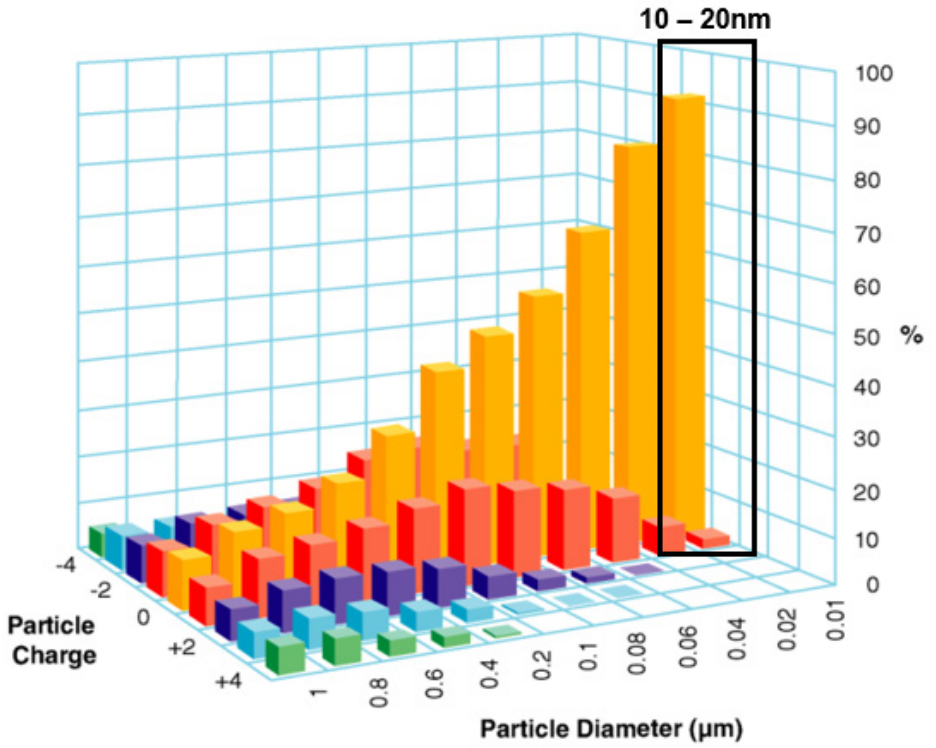


Figure 2. 46 : Distribution des charges en fonction du diamètre des particules (Source TSI).

2.10.3.2. Correction des pertes des particules par diffusion

Un problème important lié à la technique SMPS est la possibilité de perte de particules de suies dans la ligne de prélèvement. En effet, plus les particules de suies sont petites, plus leur vitesse de diffusion est rapide. La perte par diffusion des particules de suies se produit quand les particules entrent en collision avec la surface de la ligne de prélèvement et se collent à sa surface à cause des forces de Van der Waals, de forces électrostatiques et de tensions de surface. Dans le cadre de cette thèse, le système d'analyse SMPS a été mis en place de manière très compacte comme celui proposé par TSI afin de limiter le plus possible ces pertes par diffusion (*Figure 2. 47*).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

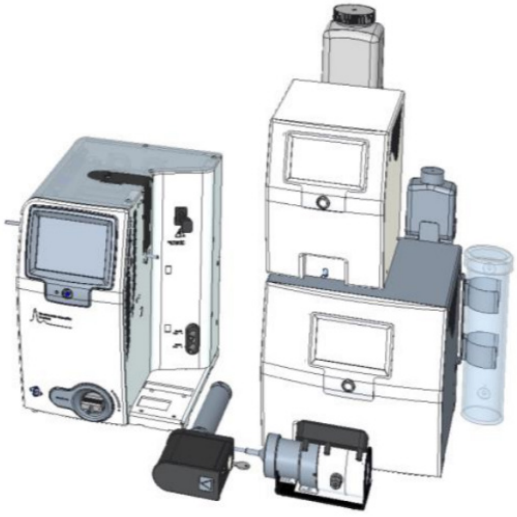


Figure 2. 47 : Illustration de la configuration compacte du dispositif SMPS (Source TSI).

La courbe théorique de la correction des pertes par diffusion du dispositif SMPS dans cette configuration est représentée sur la *Figure 2. 48*.

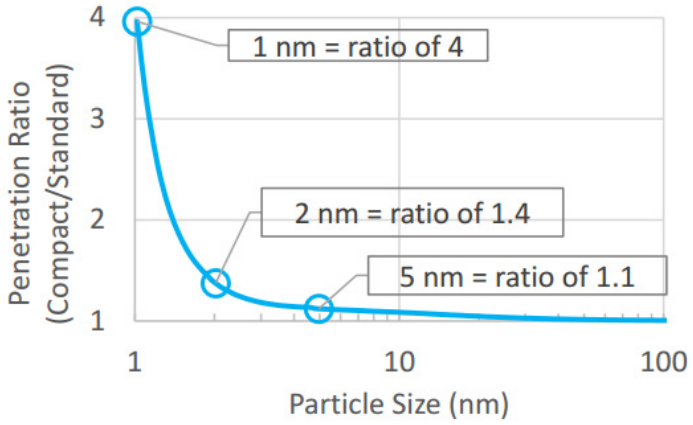


Figure 2. 48 : Courbe théorique de la correction des pertes par diffusion du dispositif SMPS (Source TSI).

Comme nous le verrons plus loin, les distributions en taille obtenues par SMPS dans les flammes étudiées au cours de ce travail de thèse se situent toutes dans une gamme comprise entre 1.9 à 12 nm. D'après la *Figure 2. 48,* le facteur de correction des pertes par diffusion associé à cette gamme de taille varie seulement de 1.1 à 1.4. Aussi, étant donnée l'incertitude de mesure de cette courbe théorique et la faible correction à appliquer à nos mesures, nous

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

avons fait le choix de ne pas tenir compte de cette correction pour l'ensemble des données présentées dans ce mémoire de thèse.

2.10.3.3. Correction des diamètres des distributions en taille mesurées

Quelques articles ont montré que les diamètres des particules mesurés par SMPS seraient susceptibles d'être légèrement surestimés par rapport aux diamètres réels des particules de suies formées dans les flammes pour des gammes de diamètres inférieurs à 10 nm [158,166–168]. Aussi, certains auteurs utilisent l'équation *Eq 2. 64* pour corriger le diamètre des particules de suies mesurées par SMPS $D_{p,SMPS}$ [151,153,155,159,169–178] :

$$D_p = D_{p,SMPS} \times tanh(1.4566 + 0.010892 D_{p,SMPS}) \times \left(1.0721 - \frac{0.4925}{D_{p,SMPS}}\right) \qquad Eq\ 2.\ 64$$

Pour illustrer l'effet de cette correction, nous avons représenté sur la *Figure 2. 49* la distribution en taille des particules de suies déterminée par notre dispositif SMPS à la hauteur de 12 mm dans la flamme Φ-1.82 et la distribution corrigée obtenue en utilisant l'équation *Eq 2. 64*. Suite à l'application de cette correction, on observe un décalage de l'ensemble de la distribution en taille des particules vers les petites tailles (de l'ordre de 1 nm). Ces résultats sont similaires par exemple à ceux obtenus dans l'étude récente de Tang et *al*. [156].

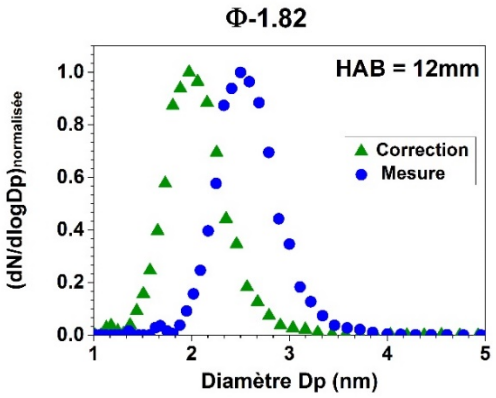


Figure 2. 49 : Correction de diamètre en utilisant l'équation Eq 2. 64 à la hauteur de 12 mm dans la flamme Φ-1.82.

Cependant, là encore, nous avons préféré faire le choix de ne pas prendre en compte ces corrections, qui reste aujourd'hui encore discutables, et de présenter uniquement les distributions en taille brutes obtenues par SMPS pour l'ensemble des flammes étudiées.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 3 :

Impact de la richesse sur la formation de suies

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 3 : Impact de la richesse sur la formation de suies

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'impact de la richesse sur la formation des suies dans des flammes suitées de prémélange de méthane, stabilisées à pression atmosphérique, est étudié au moyen de différentes techniques. Plus exactement, nous avons caractérisé l'impact de la richesse sur la formation des espèces aliphatiques et aromatiques, la fraction volumique ainsi que le nombre de particules de suies et leur évolution en taille.

Pour cela, deux types de flamme suitée ont été définis :

- Deux flammes de nucléation Φ-1.81 et Φ-1.82 dans lesquelles les premières particules de suies formées, ne subissent pas ou peu les processus de croissance en taille tout le long de la hauteur de flamme
- Une flamme dite standard Φ-1.91 dans laquelle les particules de suies sont formées et croissent en taille de manière plus classique suivant différents processus (réactions de surface, coagulation et coalescence)

Le travail qui est présenté dans ce chapitre a été réalisé suivant le protocole défini ci-dessous :

1. Définition des conditions de flammes de nucléation en utilisant la technique LII
2. Caractérisation des particules des suies formées (fraction volumique, nombre et taille de particules de suies) au moyen du couplage des techniques LII, CRDS et SMPS
3. Détermination des profils de température par thermocouple (Pt-30%Rh/ Pt-6%Rh)
4. Détermination des profils de fraction molaire des espèces aliphatiques (C1 à C6) et aromatiques (benzène, naphtalène, pyrène) en utilisant les techniques de GC et JCLIF.

Sur la base des résultats obtenus, une analyse de l'impact de la richesse sur la formation des suies et leurs précurseurs est présentée et qui semble mettre en évidence l'existence de valeurs seuils en termes de fraction molaire de HAPs, nécessaire au démarrage du processus de nucléation.

3.2 Choix des flammes étudiées

3.2.1 Etat de l'art des flammes de nucléation

Les flammes de nucléation de méthane à basse pression ont été découvertes au PC2A dans le cadre des travaux de thèse de Maxime Wartel (2006-2010) [146] et étudiées plus en détail dans ceux de Thomas Mouton (2010-2014) [104]. Dans ce travail, il a été montré que ces flammes possédaient la particularité de générer des particules de suies ne subissant pas de

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

croissance en taille tout le long de la hauteur de la flamme. Cette propriété est conférée par l'établissement d'un équilibre entre les processus de croissance (réactions de surface essentiellement) et les processus d'oxydation qui peut être atteint pour une gamme de richesses spécifiques de flamme [51]. La gamme de richesses permettant de générer ce type de flamme se situe ainsi juste au-dessus du seuil de formation des particules des suies. Les études de ce type de flamme, qui présentent donc des concentrations en HAPs et des fractions volumiques de suie très faibles, nécessitent des méthodes de mesures très sensibles pour leur caractérisation. Le grand intérêt de ces flammes de nucléation est qu'elles permettent de focaliser le travail de recherche sur le processus de nucléation sans que celui-ci ne soit masqué par les autres processus impliqués dans les mécanismes de formation des suies (réactions de surface, coalescence, coagulation).

Ces flammes ont fait l'objet par la suite de différentes études [51,53,135] au laboratoire PC2A et de deux collaborations [117,118] visant à caractériser les espèces et les voies réactionnelles mises en jeu dans le processus de nucléation des particules de suies. On peut ainsi citer en référence les travaux de Bertrancourt et *al.* [117,121,179] qui ont stabilisé des flammes de nucléation de butane à pression atmosphérique. Par ailleurs, on trouve dans la littérature, des flammes dont les caractéristiques peuvent être assimilées à des flammes de nucléation. C'est notamment le cas dans le travail publié par Gu et *al.* [151], qui a présenté une flamme de prémélange d'éthylène stabilisée à pression atmosphérique dans laquelle la distribution en taille mesurée des particules de suies centrée autour de 2.5 nm n'évoluent quasiment pas avec la hauteur dans la flamme. Récemment, Tang et *al.* [176] ont également reporté des travaux réalisés dans une flamme d'éthylène et une flamme de propane stabilisées à pression atmosphérique dans lesquelles ils mettent en évidence des distributions en taille de particules de suies similaires à celle mesurée par Gu et *al.* [151] et dont les caractéristiques n'évoluent pas non plus avec la hauteur. Ces travaux confirment par ailleurs le fait que les flammes dites de nucléation peuvent être stabilisées avec des fuels différents et à des pressions différentes.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons également fait le choix de ce type de flamme comme flamme de référence, stabilisée à pression atmosphérique et avec comme combustible principal le méthane.

3.2.2 Détermination des conditions de richesse des flammes Φ-1.81, Φ-1.82 et Φ-1.91

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, la technique LII peut être utilisée pour déterminer l'évolution relative de la taille des particules de suies formées en fonction de la

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

hauteur dans la flamme par la mesure des décroissances temporelles des signaux de LII. Nous avons utilisé cette propriété pour déterminer les richesses permettant la génération de nos flammes de nucléation. Pour ce faire, nous avons commencé par mesurer les décroissances temporelles des signaux LII dans la flamme standard Φ-1.91 dans laquelle la taille de particules des suies augmente avec la hauteur de la flamme. Puis, le débit de méthane de la flamme Φ-1.91 a été réduit et ajusté pour obtenir une flamme de nucléation dans laquelle les décroissances temporelles des signaux LII ne varient plus avec la hauteur. Il est à noter que le débit d'azote est également ajusté afin de limiter l'augmentation de la réactivité du fuel suite à la diminution du débit de méthane, qui a pour effet de coller la flamme à la surface de brûleur. Le débit initial de l'azote de dilution de la flamme Φ-1.91 a ainsi été augmenté pour réduire cette réactivité et permettre le décollement du front de flamme du poreux de manière à garantir la résolution spatiale nécessaire pour nos mesures.

3.3 Mise en œuvre de la technique LII

La technique LII peut être utilisée non seulement pour suivre l'évolution en taille des particules de suies mais aussi et surtout pour réaliser des mesures relatives de profils de fraction volumique de suies dans les flammes. Pour ce faire, il est important de respecter un certain nombre de conditions dans la mise en œuvre de cette technique afin d'obtenir des données fiables. Comme expliqué dans le chapitre 2, il est tout d'abord préférable d'utiliser un laser présentant un profil énergétique de type top-hat [83,117,118,180] afin de garantir un chauffage homogène des particules dans le volume du faisceau laser et limiter les effets de bords lors de cette phase d'échauffement, comme cela peut être le cas avec des lasers de type gaussien (chauffage des particules plus important au centre du faisceau laser que dans les ailes).

La valeur de l'énergie laser utilisée est également un paramètre important. Cette énergie doit être assez élevée pour générer un signal LII suffisamment intense pour être mesuré tout en évitant la sublimation des particules. Un grand nombre des études [114,181–183] ont montré que les particules formées le long de la flamme présentent des propriétés optiques, notamment d'absorption de la lumière, qui évoluent avec leur degré de maturation. Ce point a notamment été analysé en détail dans le travail de thèse de Christopher Betrancourt [179] qui a montré que pour une énergie donnée, les particules de suies naissantes étaient chauffées à des températures moins importantes que les particules de suie plus matures. Par ailleurs, Betrancourt [179] a également caractérisé l'impact de l'énergie laser sur la température de chauffe des particules de suies en fonction de la hauteur par rapport au brûleur (et donc de la maturation des suies) dans

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

des flammes suitées de prémélange de butane [179]. Le résultat de ces travaux montre que la température de chauffe des particules de suies à toutes les hauteurs de la flamme augmente progressivement avec l'énergie laser et tend vers une valeur seuil autour de 4200 K quand l'énergie de laser s'approche de l'énergie de sublimation. Afin de garantir une température de chauffe identique des particules sur toute la hauteur de la flamme, il est donc recommandé de choisir une énergie proche de l'énergie de sublimation.

3.3.1 Etudes des courbes de fluence

La détermination de l'énergie laser optimale pour la détermination des profils de fraction volumique peut être obtenue en analysant la dépendance du signal d'incandescence à la densité d'énergie de laser (J/cm^2). Ces courbes, dites de fluence, sont obtenues en enregistrant l'intensité du pic du signal LII en fonction de l'énergie laser utilisée et pour différentes hauteurs de mesure dans la flamme, allant de la zone de démarrage de la formation des suies jusqu'aux gaz brûlés. Pour des particules de suie mature, ces courbes sont généralement caractérisées par une forme en S, qui peut être représentée par une fonction polynôme du quatrième degré avec l'énergie laser [184]. Le plateau observé sur ces courbes pour les hautes énergies lasers (typiquement au-delà de 0.4 J/cm^2 pour des particules chauffées avec une impulsion laser à 1064 nm) est dû à l'échauffement trop important des particules menant à leur sublimation et donc à la diminution du signal LII enregistré.

3.3.1.1 Cas de la flamme suitée standard de richesse Φ - 1.91

Les courbes de fluence mesurées pour différentes hauteurs dans la flamme Φ-1.91 sont présentées sur la *Figure 3. 1*. Pour les premières hauteurs de mesures de 10-11 mm, les courbes de fluence obtenues montrent une évolution quasi-linéaire du signal LII avec l'énergie de laser. Nous avons montré dans des thèses et publications précédentes [83,104,117,118,179] que ce type de comportement caractérisait la formation des particules de suies naissantes formées dans les flammes. Ce comportement indique que la température de sublimation de suies naissantes n'est pas atteinte dans la gamme d'énergies laser utilisée [104] probablement parce que l'absorption de l'énergie de laser par ce type de particules est moins efficace que celle des suies matures [179].

En revanche, pour les particules de suies formées à des hauteurs plus élevées (12 à 16 mm), l'allure des courbes de fluence obtenues est conforme à celle attendue pour des suies matures décrite précédemment [83,118]. En complément à ces courbes de fluences, nous avons

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

reporté sur la *Figure 3. 2* les signaux des décroissances temporelles LII pour quatre hauteurs de mesure de ces courbes de fluence. Cette figure montre clairement une évolution des décroissances temporelles en fonction de l'énergie laser utilisée pour une hauteur donnée. On observe ainsi un accroissement des temps de décroissance des signaux mesurés avec l'augmentation de l'énergie laser jusqu'à une valeur seuil d'énergie au-delà de laquelle les signaux LII se superposent les uns aux autres.

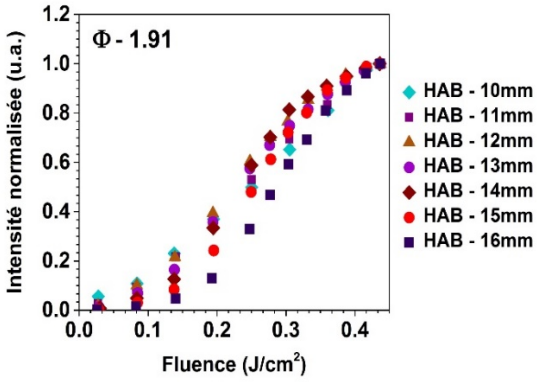


Figure 3. 1 : Courbes de fluence normalisées dans la flamme Φ-1.91.

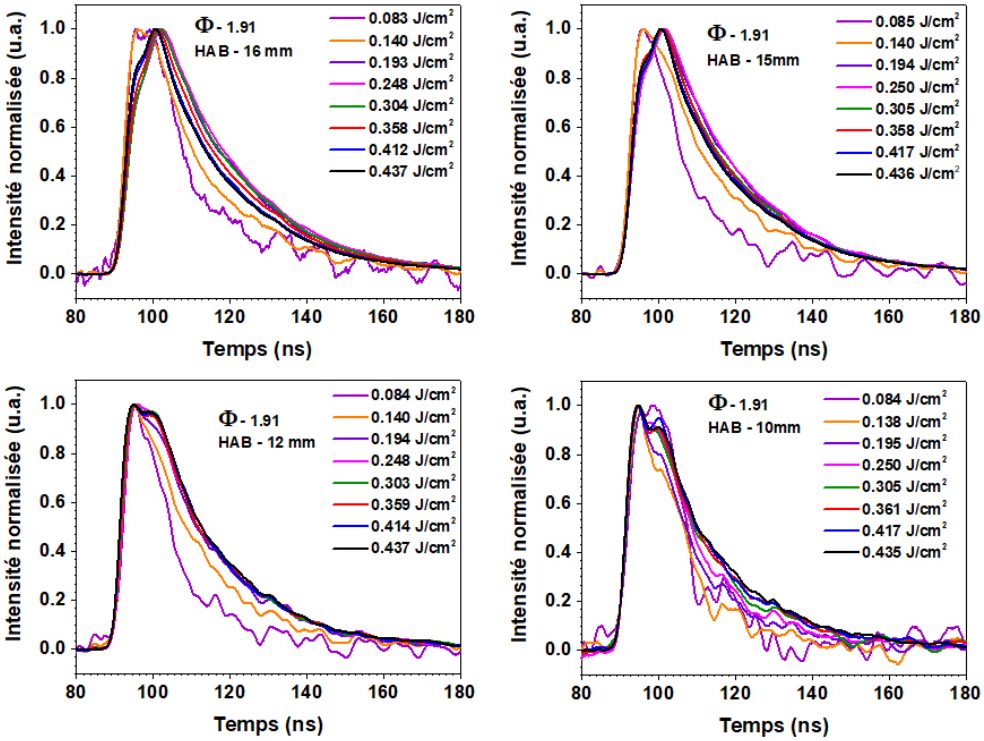


Figure 3. 2 : Impact de l'énergie de laser sur le temps de décroissance du signal LII mesuré à différentes hauteurs dans la flamme Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Dans nos conditions expérimentales, les temps de décroissance augmentent significativement quand la densité de l'énergie laser augmente de 0.083 J/cm^2 à 0.193 J/cm^2, quelle que soit la hauteur de mesure dans la flamme. Au-delà de cette valeur, on observe clairement un tassement des décroissances jusqu'à leur superposition à partir d'un niveau d'énergie laser qui varie selon la hauteur. Typiquement, au-delà de 0.304 J/cm^2, on n'observe plus d'évolution temporelle des décroissance LII, signe que les particules de suie sont chauffées à une température identique. La mesure de profils relatifs de fraction volumique de suie doit donc être réalisée pour des énergies autour de cette valeur en s'assurant qu'il n'y a pas de phénomènes de sublimation. Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 2, la température de chauffe des particules de suie est un paramètre important pour la mise en œuvre de la technique LII dans le sens où ce paramètre a une grande influence sur l'intensité du signal mesuré. Ainsi, en s'assurant d'une température de chauffe quasi-identiques des particules de suies quelle que soit la hauteur dans la flamme, on minimise l'influence de ce paramètre sur les signaux LII mesurés.

Sur la base des données obtenues pour cette flamme, nous avons choisi une énergie laser de 0.359 J/cm^2 pour la détermination des profils LII, énergie qui apparaît comme un bon compromis entre rapport signal/bruit suffisant pour les mesures et processus de sublimation limités. On peut d'ailleurs noter que c'est également la valeur qui avait été retenue pour des travaux précédents menés au laboratoire dans une flamme suitée de butane de richesse 1.95 stabilisée à pression atmosphérique [179].

3.3.1.2 Cas des flammes de nucléation Φ-1.81 et Φ-1.82

Les *Figure 3. 3 (a)-(b)* présentent les courbes de fluence mesurées en fonction de la hauteur pour les flammes de richesse Φ-1.82 et Φ-1.81. Pour ces deux flammes, définies comme des flammes de nucléation, l'évolution des signaux LII est quasiment linaire avec l'énergie laser de 0.084 J/cm^2 à 0.437 J/cm^2 pour des énergies allant de 0.194 J/cm^2 à 0.437 J/cm^2. Ceci indique que les particules de suies dans ces deux flammes ne se subliment pas avec l'énergie laser utilisée, même à haute énergie.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

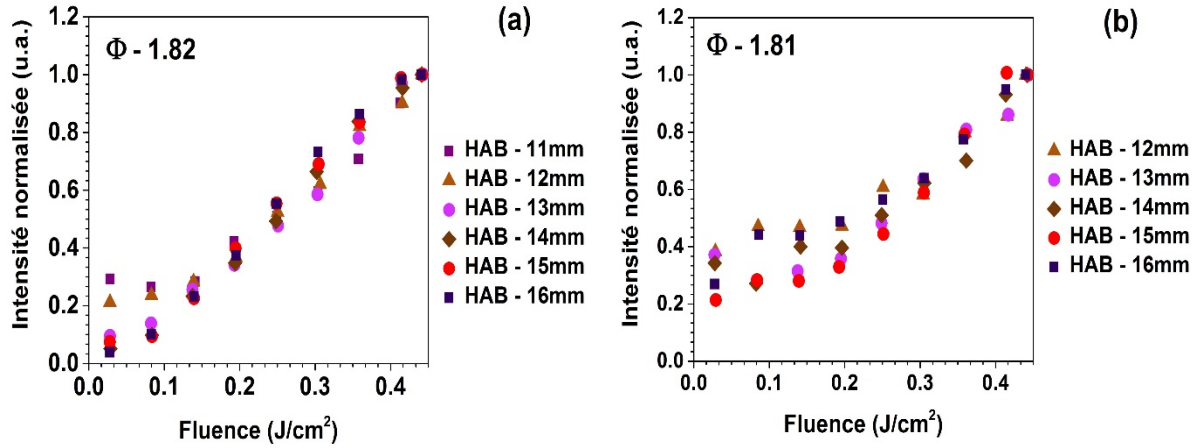


Figure 3. 3 : Courbes de fluence normalisées des flammes Φ-1.82 (a) et Φ-1.81 (b).

A cause de la faible quantité de particules de suies formées dans ces deux flammes, surtout dans la flamme Φ-1.81, la densité d'énergie de laser pour la mesure des profils LII a été définie à une valeur un peu plus élevée que pour l'étude de la flamme Φ-1.91, autour de 0.415 J/cm^2. D'après la *Figure 3. 4,* le rapport signal/bruit des signaux de décroissances temporelles LII mesurés dans la flamme Φ-1.82 aux hauteurs 13 mm et 16 mm est satisfaisant pour la gamme d'énergie 0.305 - 0.441 J/cm^2. Cependant, les signaux mesurés avec une énergie au-dessous 0.415 J/cm^2 dans la flamme Φ-1.81 étaient trop bruités pour pouvoir être correctement exploités. C'est pourquoi nous avons choisi cette valeur d'énergie (0.415 J/cm^2) pour l'étude de ces deux flammes, énergie par ailleurs relativement proche de la valeur d'énergie de 0.359 J/cm^2 utilisée pour la flamme Φ-1.91, afin d'obtenir des données et des résultats qui soient facilement comparables entre ces 3 flammes.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

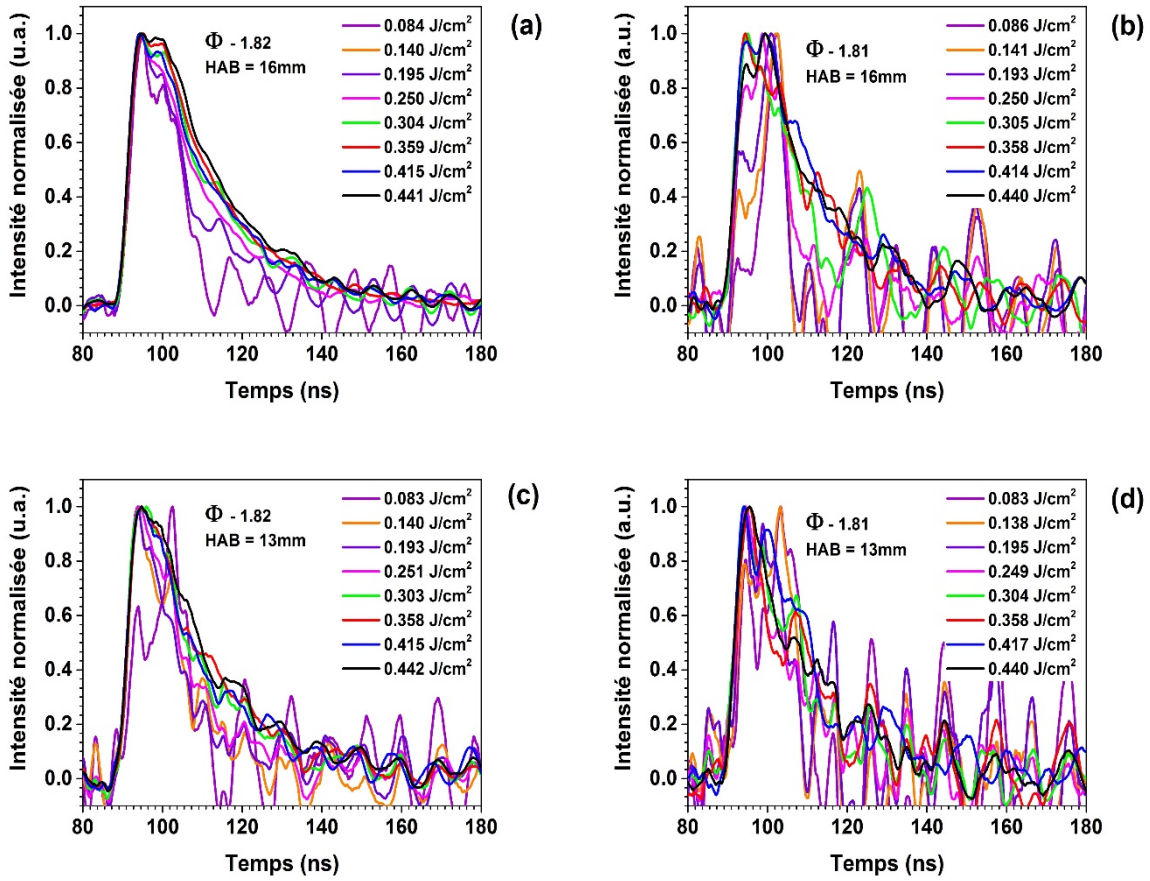


Figure 3. 4 : Impact de l'énergie laser sur le temps de décroissance du signal LII mesuré dans les flammes Φ-1.82 et Φ-1.81 à HAB 16 mm (a)-(b) et à HAB 13mm (c)-(d).

3.4 Détermination des profils de fraction volumique des suies

Les profils de fraction volumique des suies ont été déterminés grâce au couplage des techniques LII et CRDS suivant une méthode bien maîtrisée au laboratoire [121,122,126]. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, la technique LII n'est pas une technique directement quantitative et permet seulement d'accéder à des valeurs relatives de signaux d'incandescence, caractéristiques de l'évolution des fractions volumiques dans les flammes. Afin de calibrer les profils d'intensité mesurés par LII, nous avons utiliser la technique CRDS permettant la mesure des coefficients d'extinction K_{ext} des suies et ainsi la détermination des fractions volumiques des suies moyennant la connaissance de la fonction d'absorption $E(m)$. Le protocole expérimental et analytique que nous avons suivi pour la détermination des profils de fraction volumique est décrit en détail dans la suite de ce chapitre.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

3.4.1 Profils de fraction volumique des suies obtenus par la technique LII

La *Figure 3. 5* présente l'évolution relative des profils de fraction volumique de suies obtenues par la technique LII dans les 3 flammes Φ-1.81, Φ-1.82 et Φ-1.91. Comme nous l'avons précisé précédemment, le profil déterminé dans la flamme Φ-1.91 a été mesuré en utilisant une fluence F = 0.359 J/cm^2. Nous avons utilisé une fluence légèrement plus élevée F = 0.415 J/cm^2 pour la mesure des profils des 2 flammes de nucléation afin d'améliorer le rapport signal/bruit des mesures, comme cela est illustré sur la *Figure 3. 6* représentant les signaux LII obtenues avec 2 énergies laser différentes pour 3 hauteurs dans ces flammes. Il est intéressant de noter que les décroissances temporelles des signaux mesurés aux trois hauteurs 13, 15 et 16mm avec une fluence F = 0.359 J/cm^2 dans les deux flammes de nucléation sont identiques à celles déterminées avec une fluence F = 0.415 J/cm^2. De même, les profils relatifs de LII mesurés avec ces 2 fluences différentes présentent une évolution similaire avec la hauteur au brûleur (*Figure 3. 5b - c*). Ces résultats confirment donc l'absence d'impact sur l'allure des profils mesurés de l'énergie laser utilisée légèrement plus élevée dans les flammes de nucléation et donc le fait que les particules de suie sont bien chauffées par l'impulsion laser à des températures relativement identiques.

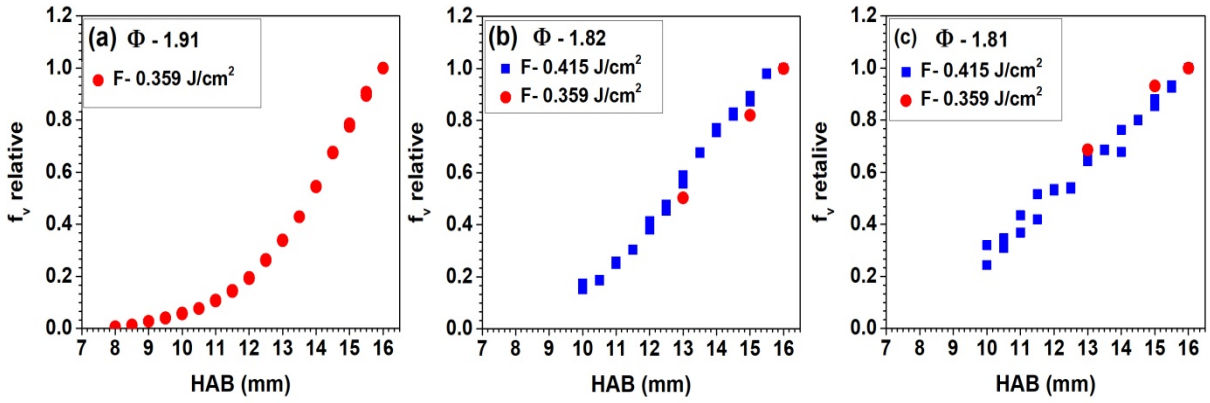


Figure 3. 5 : Profils relatifs de fraction volumique de suies mesurés dans les flammes Φ-1.91 à F=0.359 J/cm^2 et Φ-1.82, Φ-1.81 à F=0.415 J/cm^2.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

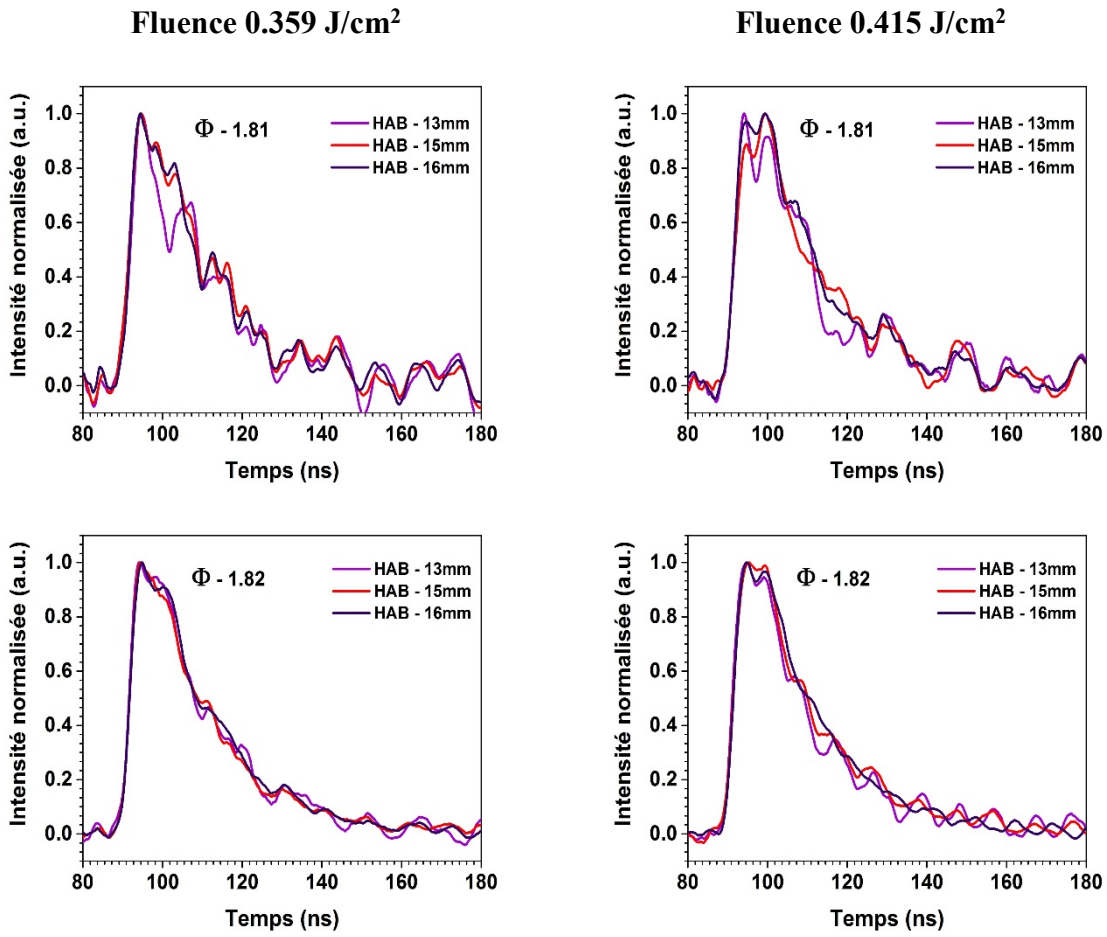


Figure 3. 6 : Décroissances temporelles LII normalisées dans les 2 flammes de nucléation Φ-1.81 et Φ-1.82 obtenues pour une fluence 0.359 J/cm² dans la colonne gauche et une fluence 0.415 J/cm² dans la colonne droite.

3.4.2 Calibrage des profils par CRDS

La technique CRDS a été utilisée pour déterminer le coefficient d'extinction K_{ext} des suies afin de permettre le calibrage des profils relatifs de fraction volumique déterminés par LII. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 2, la relation entre le coefficient d'extinction K_{ext} et la fraction volumique des suies f_v est exprimée par la formule :

$$K_{ext} = \frac{6\pi E(m)}{\lambda} f_v$$

Avec :

$E(m)$: Fonction d'absorption des suies

λ : Longueur d'onde utilisée pour les mesures de CRDS et LII, ici λ = 1064 nm

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Le coefficient d'extinction K_{ext} a été mesuré à la hauteur de 16 mm pour toutes les flammes suivant la méthode détaillée de détermination K_{ext} présentée dans le chapitre 2. De nombreuses études publiées dans la littérature [179,182,183] montrent que la valeur de la fonction d'absorption *E(m)* caractérisant les propriétés optiques des particules de suies augmente avec la hauteur dans les flammes suitées de prémélange, ou plus excatement avec la maturation des particules de suie. La valeur de ce paramètre est donc une donnée importante à prendre en compte pour la détermination correcte des fraction volumique de suie. Ce point est discuté ci-dessous pour le cas des deux flammes de nucléation et de la flamme suitée standard Φ-1.91.

3.4.2.1 Cas des flammes de nucléation Φ-1.81 et Φ-1.82

Les flammes de nucléation correspondent à des flammes dans lesquelles seules des particules de suies naissantes sont formées et dont les propriétés optiques n'évoluent pas ou très peu avec la hauteur dans la flamme [83,118,121]. Aussi, pour le calibrage de nos profils LII au moyen de la technique CRDS, nous avons utilisé une valeur unique de *E(m)* égale à 0.25 pour toutes les hauteurs de flamme, valeur déterminée précédemment dans les travaux de Bertrancourt et *al.* [121,179] pour des suies naissantes également formées dans des flammes de nucléation.

3.4.2.2 Cas de flamme suitée Φ-1.91

Pour la flamme Φ-1.91, sur la base de l'évolution quasi-linéaire des courbes de fluence mesurée entre 8 et 12 mm dans cette flamme, nous avons considéré sur cette gamme de hauteur des particules présentant des propriétés optiques proches des particules de suie naissantes des flammes de nucléation. Ainsi, nous avons associé à ces particules une fonction *E(m)* égale à 0.25.

Au-delà de 12 mm, on observe que les courbes de fluences présentent la forme en S indiquant un changement des propriétés optiques des particules caractéristique d'une augmentation de la fonction *E(m)* [121,182]. Dans des travaux précédemment menés au laboratoire, cette évolution de *E(m)* a été caractérisée en fonction de la hauteur dans une flamme suitée de butane à pression atmosphérique. Une variation de 0.25 à 0.325 a ainsi été mise en évidence pour des particules dont la taille moyenne évoluaient de 3 à 24.8 nm. Dans notre cas, en l'absence d'une détermination précise de *E(m)* le long de hauteur de cette flamme et au regard de la faible évolution en taille des particules dans cette flamme (présenté plus loin dans

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

ce chapitre), nous avons fait le choix arbitraire de considérer une valeur intermédiaire *E(m)* = 0.3 pour caractériser les propriétés optiques des particules mesurées entre les hauteurs 12.5 et 16 mm. Nous précisons ici que l'incertitude entournant le choix de cette valeur a été prise en compte dans le calcul des incertitudes de détermination des fractions volumiques et n'a qu'une faible influence sur la précision de nos mesures.

3.4.3 Profil de fraction volumique des suies

Les profils de fraction volumiques des suies mesurés dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82 et Φ-1.81 sont reportés dans la *Figure 3. 7*. La valeur maximale de fraction volumique de suies dans la flamme suitée Φ-1.91 est 37 fois plus élevée que celle mesurée dans la flamme de nucléation Φ-1.82. La valeur maximale de fraction volumique de suies de la flamme Φ-1.82 est plus élevée d'un facteur 2 par rapport à celle de la flamme Φ-1.81. Ceci met ainsi en évidence la possibilité de générer des flammes de nucléation caractérisées par la formation de suies naissantes de même taille, mais dont les quantités formées peuvent différer en fonction de la richesse définie.

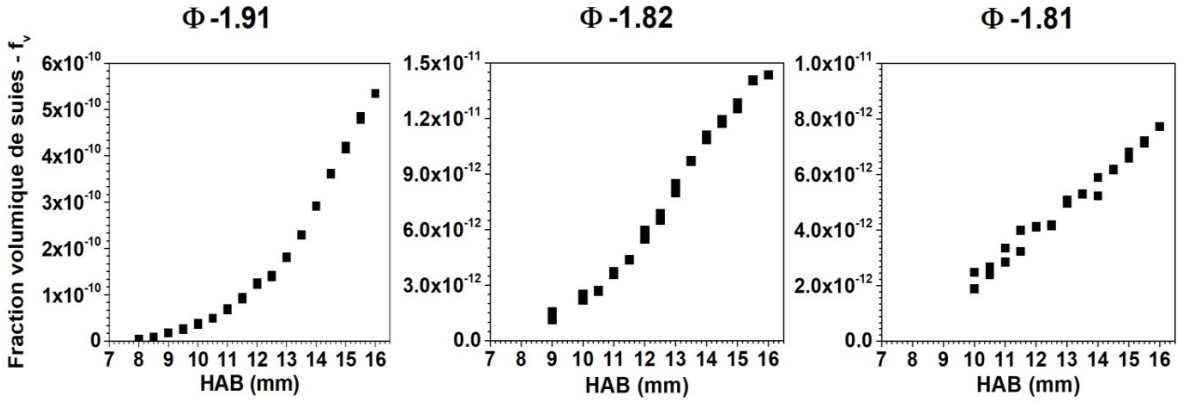


Figure 3. 7 : Profils de fraction volumique des suies mesurés dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82 et Φ-1.81.

3.5 Caractérisation des distributions en taille des particules de suies et du nombre de ces particules dans les flammes

3.5.1 Evolution en taille des particules de suies déterminée par SMPS

La *Figure 3. 8* présente la distribution normalisée en taille des particules de suie obtenue par SMPS dans les 3 flammes Φ-1.81, Φ-1.82 et Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

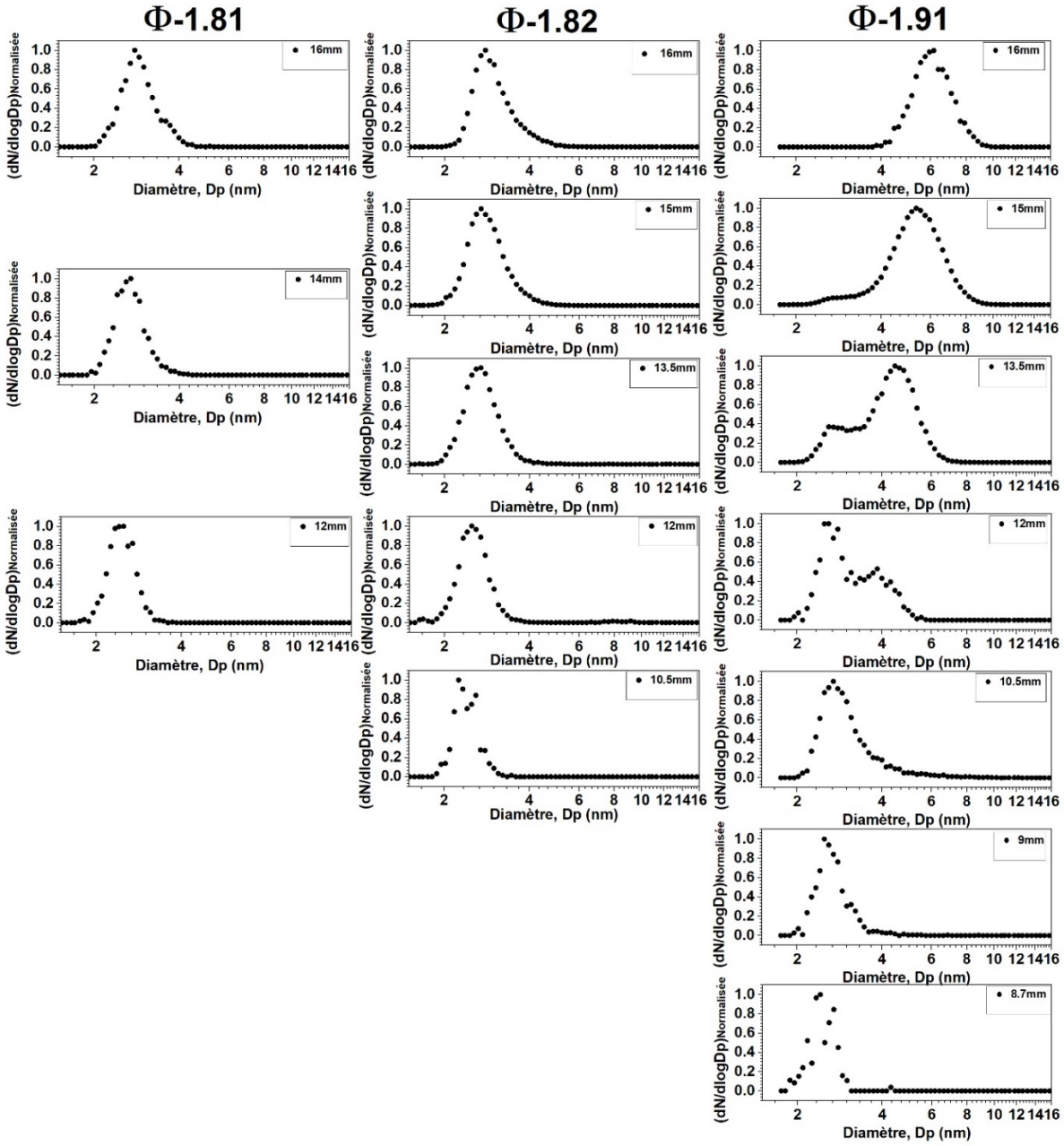


Figure 3. 8 : Distribution normalisée en taille des particules de suies obtenue par la technique SMPS dans les deux flammes de nucléation Φ-1.81, Φ-1.82 et dans la flamme suitée Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Cette représentation met clairement en évidence une évolution différente de la distribution en taille des particules formées en fonction de la hauteur dans les flammes de nucléation et dans la flamme suitée standard. Les deux flammes Φ-1.81 et Φ-1.82 sont, comme attendu de par leur caractère de flamme de nucléation, caractérisées par une distribution majoritairement monomodale. Alors que pour la flamme suitée standard Φ-1.91, on voit très nettement apparaître une structure bimodale au-delà de 12 mm au-dessus du bruleur, caractérisant ainsi la croissance en taille des particules dans cette flamme.

3.5.1.1 Cas des flammes de nucléation Φ-1.81 et Φ-1.82

Ces distributions en taille des particules obtenues par SMPS apportent des informations plus fines et complémentaires des données précédemment obtenues par LII. Aussi, il est intéressant de comparer ces résultats et les informations auxquelles ces méthodes permettent d'aboutir. Pour faciliter cette comparaison, nous avons reproduit sur la *Figure 3.9,* ces distributions normalisées obtenues par SMPS et les différentes décroissances temporelles correspondantes mesurées par LII dans ces 2 flammes.

Dans la flamme Φ-1.81, les distributions en taille des particules de suies ont seulement été mesurées par SMPS à 3 hauteurs différentes, à savoir 12, 14 et 16 mm, et ce uniquement dans le but de s'assurer de l'absence d'évolution en taille des particules de suies avec la hauteur dans cette flamme. Nous n'avons pas eu le temps pour cette flamme de chercher à caractériser précisemment par SMPS le point de démarrage de la formation des particules de suie.

En revanche ce travail a été effectué dans la flamme Φ-1.82, qui est aussi une flamme de nucléation. Nous avons réalisé une étude par SMPS beaucoup plus fine et détaillée de l'évolution de la distribution en taille des particules. La raison du choix privilégié de cette flamme pour l'étude par SMPS étant lié à la formation plus importante en nombre des particules dans la flamme Φ-1.82 par rapport à la flamme Φ-1.81 et donc au meilleur rapport signal/bruit des mesures obtenues. Ainsi, nous avons identifié et caractérisé par SMPS le point de démarrage de formation des particules de suie autour de 10.5 mm au-dessus du brûleur. Ce résultat montre donc une légère différence avec le démarrage du profil de fraction volumiques de suies obtenu par LII déterminé autour de 9 mm dans la flammes Φ-1.82 (voir *Figure 3. 7*).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

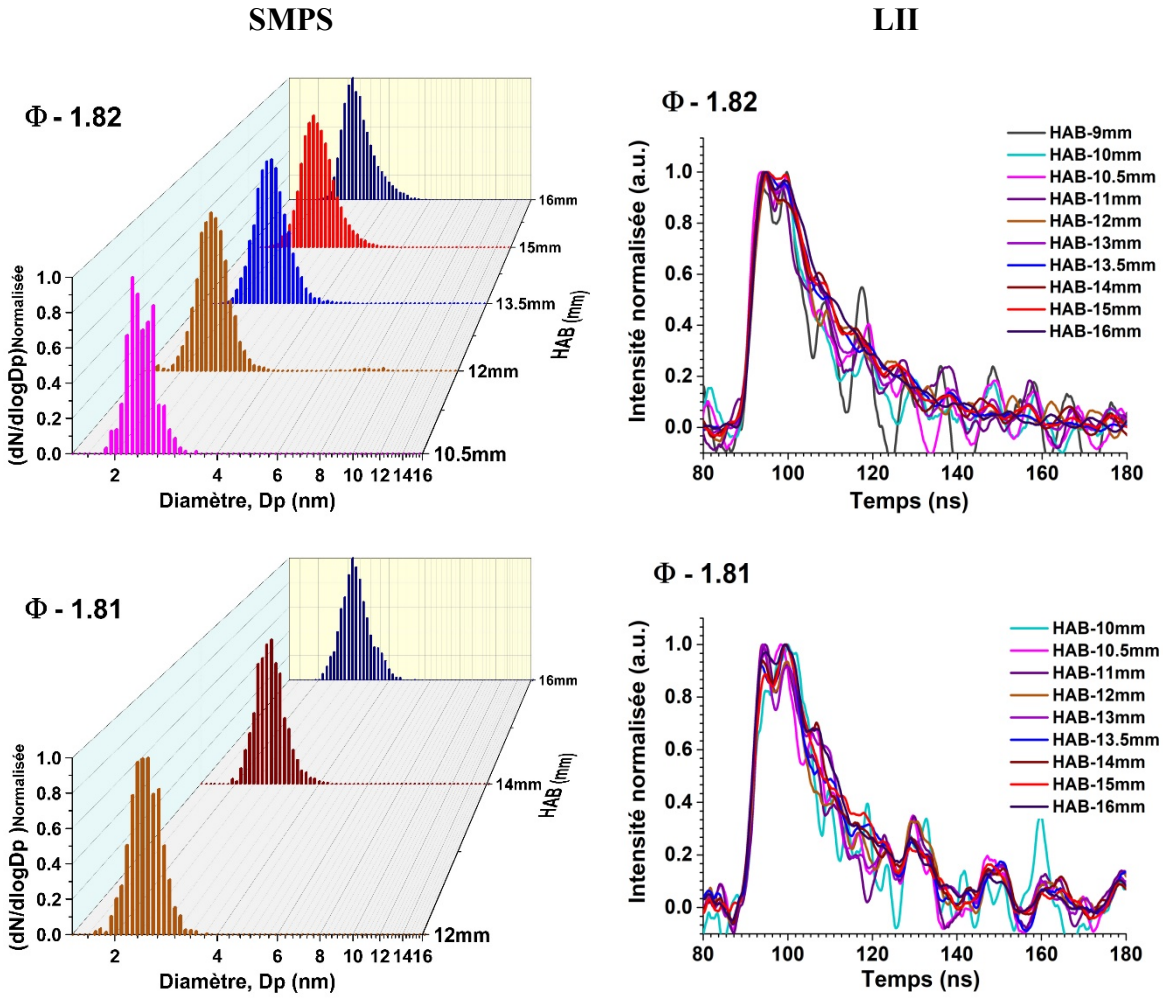


Figure 3. 9 : Distributions normalisées en taille des particules de suie obtenues par la technique SMPS (à gauche) comparées aux décroissances temporelles normalisées des signaux LII (à droite) mesurés dans les flammes de nucléation Φ-1.81, Φ-1.82.

Cette différence peut avoir deux origines. Tout d'abord, il est possible que la technique LII présente une meilleure sensibilité pour la mesure des particules de suies que la technique SMPS. Cette meilleure sensibilité pourrait notamment être lié au fait que la technique LII repose sur une mesure de signal d'incandescence intégré sur tout le volume de mesure laser (3.64 mm^2). Par ailleurs, la technique SMPS repose sur la mesure discrète, par pas d'intégration de diamètre successif (tous les 0.13 nm pour nos analyses), du nombre de particules correspondant. Cette mesure s'apparente ainsi à un scan du nombre de particules en fonction de leur diamètre pour une hauteur donnée dans la flamme à la différence de la LII qui intègrent toutes les particules sondées au point de mesure. Ceci étant, il est également probable que le décalage de 1.5 mm observé entre le démarrage des signaux LII mesurés à 9 mm et la première mesure de

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

distribution de taille des particules obtenue par SMPS à 10.5 mm soit liée à la perturbation de la flamme engendrée par l'introduction de la sonde de prélèvement.

Cependant, comme on le voit sur les *Figures 3.8 et 3.9*, les distributions en taille des particules de suies mesurées par SMPS dans ces deux flammes présentent une allure et une répartition en taille définie de manière prédominante par une fonction monomodale centrée autour de 2.6 nm sur toute la hauteur de la flamme. Ces résultats sont en excellente cohérence avec les mesures LII représentées sur la *Figure 3.9* caractérisées par une invariance des décroissances temporelles déterminées tout le long de la hauteur de ces flammes. Cette comparaison confirme donc bien le fait que la technique LII représente un outil simple et puissant pour la détermination de ce type de flammes générant des particules de suie dont la taille n'évolue pas ou peu avec la hauteur dans la flamme.

Ceci étant, on verra un plus loin dans l'analyse détaillée des mesures SMPS qu'il existe en fait un deuxième mode, très minoritaire à côté du mode principal, signe que les processus de croissance en taille sont malgré tout bien actifs dans les flammes de nucléation, mais très fortement réduits du fait du choix des conditions de richesse de ces flammes.

3.5.1.2 Cas de la flamme suitée Φ-1.91

Comme pour les flammes de nucléation, nous avons également comparé l'évolution des distributions en taille des particules de suie obtenue par SMPS aux décroissances temporelles LII correspondantes, mesurées dans la flamme Φ-1.91. Ces données sont reportées sur la *Figure 3.10*. Dans cette flamme, les premières distributions en taille de particules mesurées par SMPS ont été obtenues à 8.7 mm au-dessus du poreux. Comme pour la flamme Φ-1.82, on observe un léger décalage avec l'apparition des premiers signaux LII, mesurés autour de 8 mm, ce qui au regard des différent dispositifs et protocoles expérimentaux discutés plus haut, montre également une grande cohérence entre les données obtenues par LII et SMPS.

Comme on peut le voir sur les *Figures 3.8 et 3.10*, la distribution en taille des particules au démarrage des signaux SMPS, est caractérisée par une fonction monomodale centrée autour de 2.6 nm et cela jusqu'à la hauteur de 10.5 mm.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

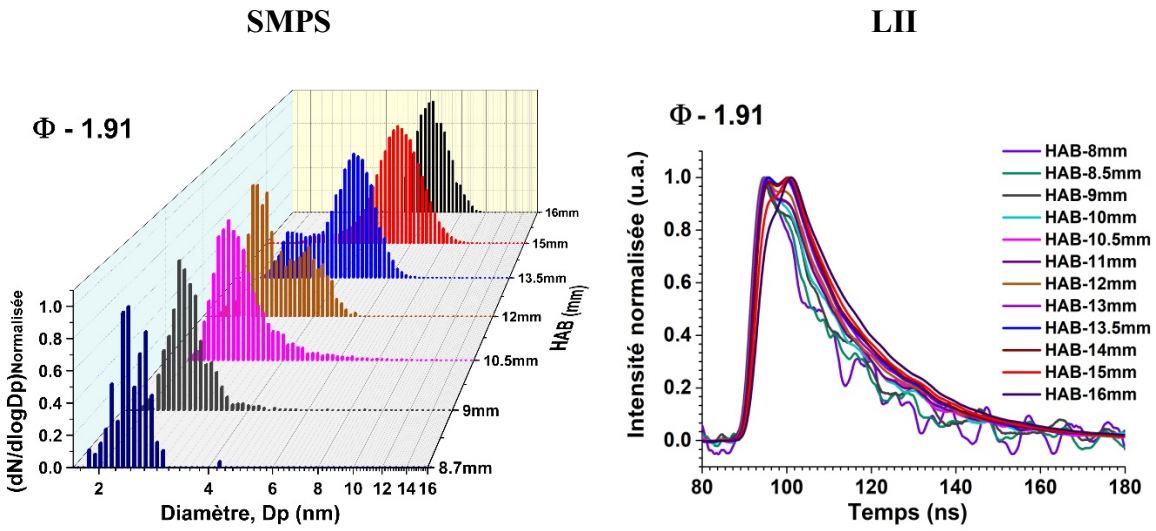


Figure 3. 10 : Distributions normalisées en taille des particules de suie obtenues par la technique SMPS (à gauche) comparées aux décroissances temporelles normalisées des signaux LII (à droite)mesurés dans la flamme Φ-1.91.

Au-delà de 10.5 mm, on commence à observer l'apparition d'un second mode, centré à 3.2 nm. Cette distribution bimodale indique ainsi le démarrage des processus de croissance des suies dans cette flamme. A 12 mm, ce deuxième mode apparaît plus clairement mais le processus de nucléation est toujours actif. On a donc ici l'illustration des deux processus (nucléation et croissance en taille des particules) qui s'effectuent en parallèle. Au-delà de 12 mm, le premier mode diminue encore et finit par disparaître à la hauteur de 15 mm. La diminution des particules de ce mode montre que le processus de nucléation n'est plus actif à partir de cette hauteur certainement à cause de la diminution des précurseurs de suies dans la flamme. En passant de 15 à 16 mm, le processus de nucléation ne se produit plus.

Il est très intéressant de noter que cette évolution en taille des particules mesurée par SMPS est très cohérente avec l'évolution des décroissances temporelles déterminées par LII. En effet, comme on peut le voir sur la *Figure 3.10*, l'évolution des signaux LII est tout d'abord caractérisée par une invariance dans une première région de la flamme, située entre 8 et 10.5 mm, où aucune évolution de leur forme n'est décelable. A partir de 10.5 mm, on note une augmentation des temps de décroissances de ces signaux et cela jusqu'à 16 mm, en excellent accord avec les mesures de distributions de taille obtenues par SMPS.

Par ailleurs, on peut remarquer que les décroissances temporelles mesurées aux faibles hauteurs de la flamme suitée Φ-1.91 (HAB = 8.5 – 10 mm) sont comparables à celles obtenues

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

tout le long de la hauteur des flammes Φ-1.81 et Φ-1.82. Ceci est illustré sur la *Figure 3. 11* sur laquelle nous avons reporté les décroissances temporelles mesurées dans la zone de nucléation de la flammes Φ-1.91 et celles mesurées à 16 mm dans les flammes Φ-1.81 et Φ-1.82. La mesure de ces décroissances temporelles dans les 3 flammes a été réalisée en utilisant la même fluence 0.359 J/cm^2. Ces résultats confirment donc bien que les particules de suies formées dans les flammes de nucléation Φ-1.81 et Φ-1.82 sont comparable en ce point aux premières particules de suies formées dans la flamme suitée standard Φ-1.91. Ces données mettent encore une fois en évidence la bonne correspondance et la bonne cohérence des informations extraites des mesures réalisées par SMPS et LII. Par ailleurs, ce travail démontre que la technique LII est une technique permettant bel et bien la mesure de si petite particules (<3 nm), ce point faisant encore parfois débat dans la littérature aujourd'hui.

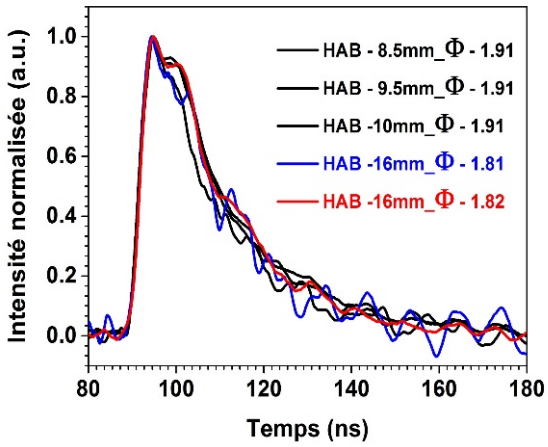


Figure 3. 11 : Comparaison des décroissances LII normalisées pour les flammes de richesse Φ-1.91, Φ-1.82 et Φ-1.81 obtenues pour une fluence de 0.359 J/cm^2.

Enfin et pour conclure ce point, nous souhaiterions porter l'attention du lecteur sur le fait que la taille des particules mesurées dans cette flamme suitée Φ-1.91 est toujours inférieure à 12 nm, quelle que soit la hauteur dans la flamme. Cette faible taille indique donc que cette flamme ne génère pas d'agrégats de particules, mais uniquement des particules de suie primaires. La technique SMPS, dont l'analyse des mesures qui repose sur l'hypothèse de particules de suie sphériques, est donc tout à fait adaptée pour la caractérisation des chapelets distributions en taille des particules formées dans cette flamme.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

3.5.2 Détermination du nombre de particules de suie par le couplage des trois techniques LII, CRDS et SMPS

L'obtention de données quantitatives concernant le nombre de particules formées dans une flamme n'est pas une chose aisée, essentiellement du fait de la difficulté à bien caractériser la dilution des échantillons prélevés de la flamme au moyen de la sonde de prélèvement. Pour pallier cette difficulté, nous présentons ici une méthode originale, développée dans le cadre de cette thèse, associant les techniques et les mesures réalisées par LII, CRDS et SMPS.

L'évolution des décroissances temporelles des signaux LII caractérise l'évolution relative des fractions volumiques et des diamètres moyens des particules de suies avec la hauteur au brûleur [83]. Cependant, l'exploitation de ces signaux pour déterminer la valeur des diamètres des particules nécessite un traitement non-trivial des données mesurées par LII au moyen de modèles mathématiques complexes.

La technique SMPS permet en revanche de déterminer directement la distribution en taille des particules de suies prélevées et le nombre de particules associés à ces distribution en fonction de la hauteur de prélèvement dans la flamme [156,185]. Cependant, comme nous l'avons indiqué plus haut, la détermination du nombre de particules n'est pas une chose simple non plus du fait de difficultés liées à la caractérisation du prélèvement des particules dans les flammes (taux de dilution, pertes le long de la ligne de transfert…).

Enfin, la technique CRDS, comme nous l'avons vu, permet la détermination absolue de la fraction volumique des suies pour une hauteur donnée dans la flamme mais ne nous donne aucune information quant aux diamètres de ces particules, grandeur qui est incluse dans la notion de fraction volumique.

Cependant, toutes ces informations complémentaires peuvent être exploitées, comme nous allons le détailler ci-dessous, de manière à aboutir à une détermination fiable et précise du nombre de particules de suie formées, de leur distribution en taille et des fractions volumiques correspondantes, en fonction de la hauteur au brûleur pour chacune des flammes. Cette méthode peut se décliner suivant 2 grandes étapes :

- La première étape consiste à déterminer grâce à la technique SMPS, la distribution normalisée en taille des particules de suies (PSDF) dans les flammes pour différentes hauteurs de mesure.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

- Une fois cette PSDF connue, il est possible grâce aux valeurs de fraction volumiques f_v déterminées par LII et CRDS d'en déduire les nombres de particules correspondant à ces distributions en taille.

La procédure analytique qui repose sur ces 2 étapes pour calculer le nombre de particules de suies est expliquée dans la partie ci-dessous. L'avantage de cette procédure est qu'elle ne nécessite pas de connaître exactement le facteur de dilution du système de prélèvement utilisé pour les mesures SMPS, ce qui la rend donc insensible aux possibles variations de ce taux de dilution durant le prélèvement et difficiles à caractériser.

Il est à noter que des comparaisons entre des mesures de fractions volumiques de suie obtenues d'une part par extinction et déduites d'autre part de mesures SMPS ont déjà été présentées dans la littérature et montrées de bons accords [160]. Cependant, il ne s'agissait pas d'un couplage de différentes méthodes pour obtenir une information donnée, mais uniquement de comparaison de valeurs de fraction volumique déduites à partir de 2 méthodes expérimentales différentes. Ce qui est donc très différent de ce que nous proposons dans la suite de ce chapitre. Ceci étant, ces travaux ont mis en évidence que la principale incertitude impactant ces comparaisons entre méthodes optiques et SMPS, était liée aux possibles variations de la fonction *E(m)* avec la hauteur dans la flamme et donc à la bonne prise en compte de ce paramètre dans l'exploitation mesures par exctinction. Or, nous avons montré dans le cadre de ce travail de thèse, que les particules de suies formées dans les 3 flammes étudiées jusqu'ici présentaient des propriétés optiques (*E(m)*) variant très peu avec la hauteur dans la flamme. Cette propriété d'invariance de la fonction *E(m)* observée dans nos flammes est donc un paramètre tout à fait intéressant ici, favorisant de fait la possibilité de couplage des méthodes optiques et SMPS pour l'obtention de données quantitatives fiables.

3.5.2.1. Principes généraux de la méthode

Les distributions en taille des particule de suies $\frac{dN}{d\log D_p}(\mathrm{cm}^{-3})$ mesurées dans les flammes sont généralement caractérisées au moyen de fonctions de type log-normales, monomodales pour des particules de suies naissantes mais plus généralement bimodales [151,177,185,186] pour les études dans les flammes riches suitées, et définie par la formule suivante :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

$$\frac{dN}{d\log D_p} = \sum_{i=1}^{2} \frac{N_i}{\sqrt{2\pi}\log\sigma_{g,i}} \exp\left[-\frac{(\log D_p - \log \bar{D}_p)^2}{2(\log\sigma_{g,i})^2}\right] \qquad \textit{Eq 3. 1}$$

$\bar{D}_p$: Diamètre géométrique moyen des particules de suies (nm)

D_p : Diamètre de mobilité électrique des particules de suies (nm)

$\sigma_{g,i}$: Ecart type géométrique de la distribution en taille de particules de suies

i = 1,2 : Mode de la distribution en taille de particules des suies

N_i : Nombre de particules de suies de mode i (cm^{-3})

Le nombre total de particules de suies N_p (cm^{-3}) associé à une distribution en taille de particules [185,186] est ainsi défini par l'expression suivante :

$$N_p = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dN}{d\log D_p}\right) d\log D_p \qquad \textit{Eq 3. 2}$$

Le nombre total de particules de suies N_p correspond donc ici à la somme des nombres de particules de mode 1 et de mode 2 défini par l'équation ci-dessous :

$$N_p = \sum_{i=1}^{2} N_{p,i} \qquad \textit{Eq 3. 3}$$

Par analogie avec la définition du nombre total de particules, on peut également définir le nombre de particules de mode i au moyen de l'expression suivante :

$$N_{p,i} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dN}{d\log D_p}\right)_i d\log D_p \qquad \textit{Eq 3. 4}$$

$\left(\frac{dN}{d\log D_p}\right)_i$ étant la distribution en taille de mode i

A ce stade et pour la suite de ce développement, nous considèrerons que l'ensemble des particules de suie formées dans nos flammes sont des particules sphériques. Nous avons vu précédemment que cette hypothèse était justifiée de par les diamètres des particules de suies mesurés par SMPS, typiquement inférieures à 12 nm, et donc caractéristiques de la formation de particules primaires uniquement.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Dans ces conditions, la relation entre la fraction volumique des suies F_v ($nm^3.cm^{-3}$) et la distribution en taille des particules de suies peut-être exprimée [177,185,186] suivant l'équation suivante:

$$F_v = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\pi}{6} D_p^3 \left(\frac{dN}{d \log D_p} \right) d \log D_p \qquad Eq\ 3.5$$

avec $f_v = F_v .10^{-21}$

On en déduit donc:

$$f_v = \int_{-\infty}^{+\infty} 10^{-21} \frac{\pi}{6} D_p^3 \left(\frac{dN}{d \log D_p} \right) d \log D_p \qquad Eq\ 3.6$$

Nous pouvons également définir la distribution normalisée en taille des particules mesurée par SMPS selon l'expression $\left(\frac{dN}{d \log D_p} \right)_{normalisée}$ correspondant aux données présentées plus loin sur la *Figure 3. 12.* La distribution réelle en nombre de particules, que nous cherchons à déterminer, correspond donc à cette distribution normalisée multipliée par un facteur de calibrage *K*. On peut donc écrire la relation suivante :

$$\frac{dN_p}{d \log D_p} = K . \left(\frac{dN_p}{d \log D_p} \right)_{normalisée} \qquad Eq\ 3.7$$

Ainsi, pour déterminer les distributions réelles en taille des particules, il nous faut donc déterminer la valeur de ce facteur *K* pour chaque hauteur de mesure dans la flamme. Pour ce faire, en combinant les équations *Eq 3.6 et 3.7*, on obtient une expression faisant le lien entre ce paramètre *K*, la fraction volumique mesurée par CRDS et la distribution normalisée en taille des particules déterminées par SMPS (*Figure 3. 8)*. Cette équation est la suivante :

$$f_v = 10^{-21} \frac{\pi}{6} K \int_{-\infty}^{+\infty} D_p^3 \left(\frac{dN}{d \log D_p} \right)_{normalisée} d \log D_p \qquad Eq\ 3.8$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Expérimentalement, pour une hauteur donnée dans la flamme, nous disposons de la valeur de la fraction volumique f_v déterminée par CRDS et de la distributions normalisée en taille des particules $\left(\frac{dN}{d\log Dp}\right)_{normalisée}$ mesurée par SMPS. Comme nous l'avons explicité plus haut, cette distribution en taille peut être assimilée à une fonction analytique composée d'une somme de fonctions log-normales que l'on peut définir précisément, au moyen d'une procédure de fit adéquate correspondant à l'équation *Eq 3.9* :

$$\left(\frac{dN}{d\log D_p}\right)_{normalisée} = \sum_{i=1}^{2} \frac{A_i}{\sqrt{2\pi}\log\sigma_{g,i}} \exp\left[-\frac{(\log D_p - \log \bar{D}_p)^2}{2(\log\sigma_{g,i})^2}\right] \qquad Eq\ 3.9$$

A_i : Intensité relative du mode *i*

Ainsi, en réinjectant ces données ainsi que les valeurs de f_v correspondantes dans l'équation *Eq 3.8*, on peut alors en déduire la valeur de la constante de calibrage *K* pour chaque hauteur de mesure dans la flamme. Connaissant *K*, on peut alors très simplement déterminer les distributions réelles en nombre de particules formées dans nos flammes en utilisant l'équation *Eq 3.7*.

3.5.2.2. Fit des distributions expérimentales en taille des particules mesurées par SMPS

Les résultats des fits des distributions normalisées en taille des particules de suies dans les trois flammes Φ-1.81, Φ-1.82 et Φ-1.91 sont présentés sur la *Figure 3. 12*. La détermination des paramètres d'ajustement de ces fits et l'identification des distributions monomodales ou bimodales ont été réalisées en suivant la procédure proposée par Commodo et *al.* [76]. Cette détermination a ainsi été effectuée en 2 temps. Nous avons tout d'abord systématiquement associé la position et la valeur maximale de la fonction caractérisant le mode 1 (courbe rouge) à la position et la valeur du 1er maximum observée sur les distributions expérimentales mesurées. Puis, une fois positionnée ce mode 1, nous avons défini la position et l'intensité de la fonction caractérisant le mode 2 de manière obtenir le meilleur accord avec la distribution expérimentale globale. L'ensemble de cette procédure a été réalisée au moyen du logiciel Origin. Les résultats des fits obtenus pour l'ensemble de nos mesures dans les 3 flammes sont représentés sur la *Figure 3. 12.*

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

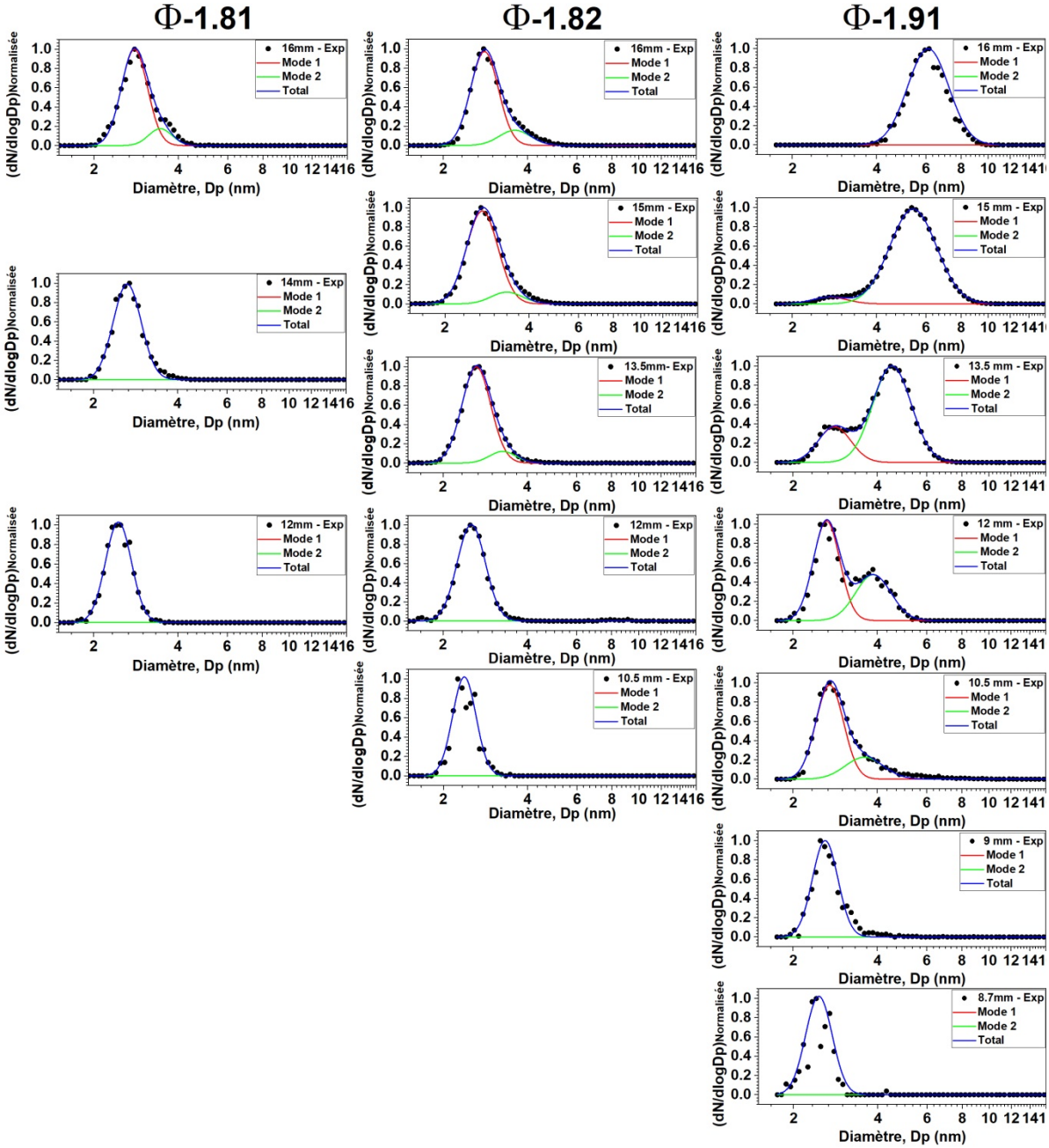


Figure 3. 12 : Représentation des fits des distributions normalisées en taille des particules de suies en fonction de la hauteur au brûleur dans les flammes Φ-1.81, Φ-1.82, Φ-1.91.

Comme on peut le voir sur cette figure, cette analyse confirme le caractère très largement monomodal des distributions en taille des particules de suie formées dans des flammes de nucléation tout le long de la hauteur de la flamme. On note cependant l'apparition d'un second mode, très faible en intensité, pour les hauteurs de mesure plus élevés signe que les processus de croissance existent malgré tout dans ces flammes mais sont fortement limités.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Pour ce qui est de la flamme Φ-1.91, on observe *« plus classiquement »* la formation d'un second mode, bien caractérisé par notre procédure de fit, qui se substitue progressivement au premier mode avec la hauteur dans la flamme.

Nous allons maintenant expliciter dans le détail la procédure qui nous permet de passer de cette analyse des distributions normalisées aux distributions réelles des particules formées dans ces flammes et la caractérisation précise des différents modes observés.

3.5.2.3. Illustration du protocole utilisé pour déterminer le nombre des particules

Dans cette partie, nous présentons un exemple détaillé de l'application de notre méthode permettant la détermination du nombre réel des particules de suies à la hauteur 12 mm dans la flamme suitée Φ-1.91.

Nous avons vu que le facteur de calibrage K que l'on cherche à déterminer pour obtenir le nombre réel de particules formées dans nos flammes est défini dans l'équation *Eq 3.8*. Cette équation peut être reformulée simplement suivant l'expression suivante :

$$\frac{f_v}{K} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{10^{-21}\pi}{6} D_p^3 \left(\frac{dN}{d\log D_p} \right)_{normalisée} d\log D_p \qquad Eq\ 3.10$$

f_v étant connue, il nous faut donc, pour déterminer la valeur de K, caractériser l'ensemble des termes sous l'intégrale de cette équation et notamment la distribution globale normalisée en taille $\left(\frac{dN}{d\log D_p} \right)_{normalisée}$ en fonction de D_p obtenue par SMPS. Cela peut être réalisé à partir du fit de cette distribution expérimentale, obtenue suivant la méthode précédemment décrite. Ce fit est représenté par la courbe bleue sur la *Figure 3. 13* :

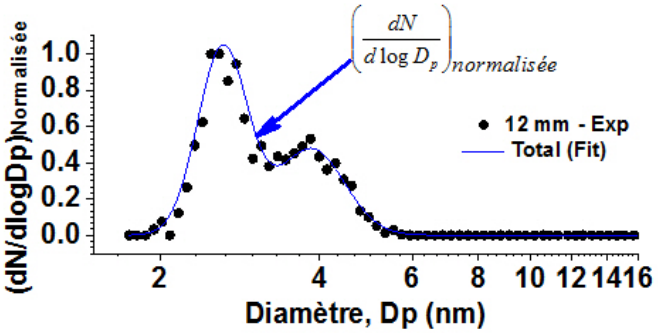


Figure 3. 13 : Détermination du fit de la distribution normalisée en taille (courbe bleue) des particules prélevées à 12 mm dans la flamme Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Le fit de cette distribution nous permet ainsi de disposer des valeurs de $\left(\frac{dN}{d\log D_p}\right)_{normalisée}$ pour chaque valeur de diamètre D_p définie par la procédure de scan SMPS. A partir de ces valeurs, on peut alors facilement définir l'ensemble des termes de l'équation *Eq. 3.10***.** Pour illustrer ce propos, nous avons répertorié ces données dans le *Tableau 3. 1*.

D_p (nm)	$\left(\frac{dN}{d\log D_p}\right)_{normalisée}$	$logD_p$	$\frac{10^{-21}\pi}{6} D_p^3 \left(\frac{dN}{d\log D_p}\right)_{normalisée}$
1.75	$9.77194.10^{-4}$	0.24303805	$2.74216.10^{-24}$
….	….	….	….
2.00099	$4.49200.10^{-2}$	0.30124492	$1.88440.10^{-22}$
…..	….	….	….
2.60447	1.04186	0.41571936	$9.63753.10^{-21}$
…….	….	….	….
3.8331	$4.78830.10^{-1}$	0.58355015	$1.41198.10^{-20}$
….	….	…..	….
5.00028	$9.83400.10^{-2}$	0.69899432	$6.43741.10^{-21}$
….	….	…..	……
6.00543	$4.75000.10^{-3}$	0.77854411	$5.38672.10^{-22}$
……	…..	…..	….
15.00698	$5.78606.10^{-20}$	1.1762933	$1.02391.10^{-37}$
……	….	…..	….
16.3	$2.44796.10^{-22}$	1.2121876	$5.55093.10^{-40}$

Tableau 3. 1 : Données nécessaires pour la détermination du paramètre K à partir de l'équation Eq.3.10 déterminées pour la flamme Φ-1.91 à 12 mm au-dessus du brûleur.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Grâce à ces données, on peut alors calculer la valeur expérimentale de l'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{10^{-21}\pi}{6} D_p^3 \left(\frac{dN}{d\log D_p}\right)_{normalisée} d\log D_p$ correspondant à l'aire de la surface rosée sur la *Figure 3. 14*.

En utilisant l'équation *Eq. 3.10*, on obtient ainsi dans le cas présent : $\frac{f_v}{K} = 3.74.10^{-21}$

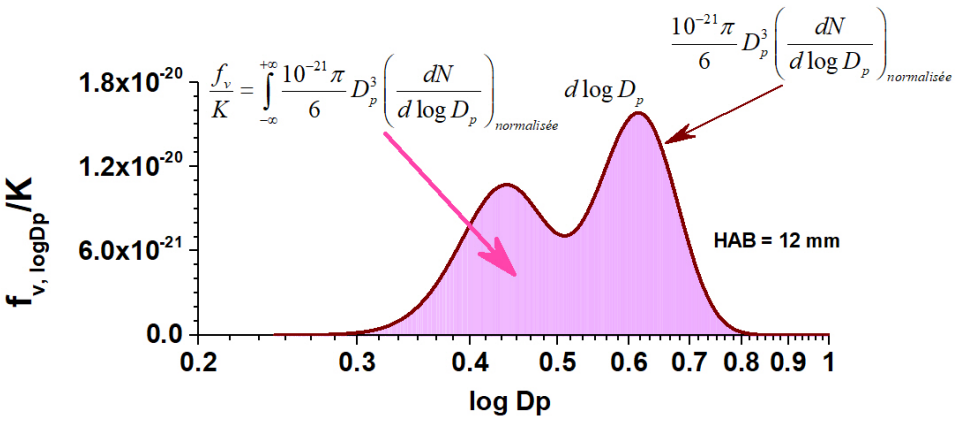


Figure 3. 14 : Détermination de $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{10^{-21}\pi}{6} D_p^3 \left(\frac{dN}{d\log D_p}\right)_{normalisée} d\log D_p$ *pour la flamme Φ-1.91 à 12 mm au-dessus du brûleur.*

La fraction volumique de suies déterminée par CRDS et LII à la hauteur 12 mm dans la flamme Φ-1.91 étant de $1.24.10^{-10}$ ($cm^3.cm^{-3}$), on peut alors déterminer le facteur de calibrage K pour cette hauteur dans la flamme : $K = \frac{1.24.10^{-10}}{3.74.10^{-21}} = 3.32.10^{10}$.

En introduisant cette valeur de K dans l'équation *Eq 3.7*, on peut ainsi déduire la distribution réelle $\left(\frac{dN}{d\log D_p}\right)$ en fonction de D_p. La distribution réelle en nombre de particules par unité de volume déduite de calcul est représentée dans la *Figure 3. 15*.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

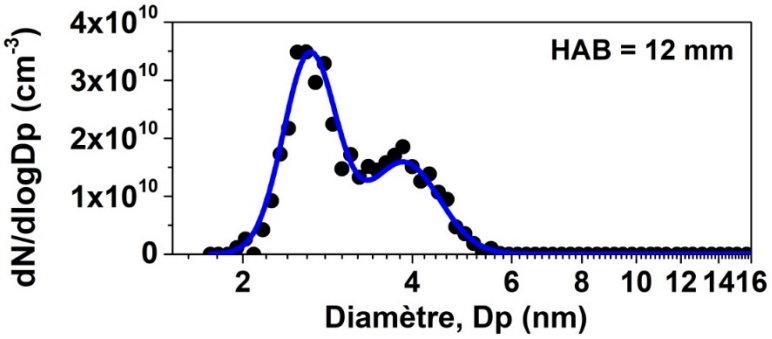


Figure 3. 15 : Distribution en taille des particules de suies à la hauteur 12 mm dans la flamme Φ-1.91.

L'intégration de cette distribution en taille des particules en fonction de $log\ D_p$ nous permet alors de déduire, selon l'équation *Eq 3.2*, le nombre total des particules de suies correspondant la surface bleue illustré sur *Figure 3. 16.* Dans le cas présent, le nombre total N_p de particules de suies formées dans cette flamme à 12 mm au-dessus du brûleur a été déterminé égal à $6.59.10^9$ (cm^{-3}).

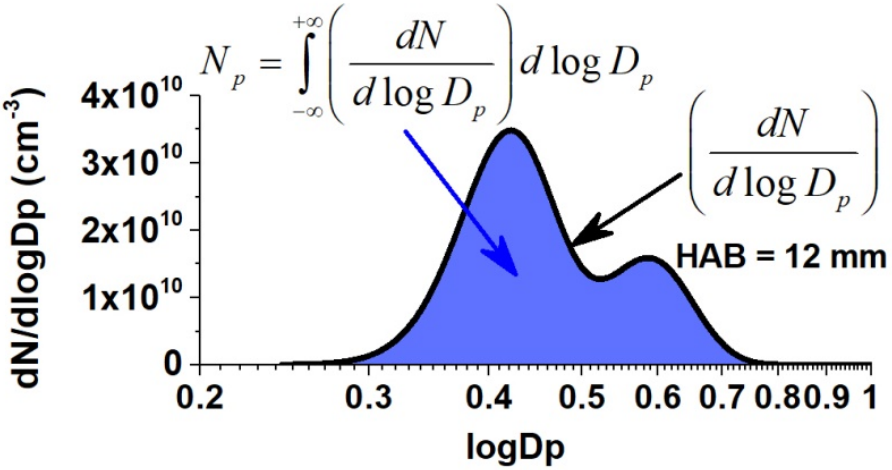


Figure 3. 16 : Détermination de nombre total des particules de suies à la hauteur 12mm dans la flamme Φ-1.91.

De la même manière, on peut appliquer ce protocole pour la détermination des distributions en taille et du nombre de particules de mode 1 et 2 contenue dans cette distribution globale en considérant l'équation *Eq. 3.11*.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

$$\left(\frac{dN}{d\log D_p}\right)_i = K.\left(\frac{dN}{d\log D_p}\right)_{normalisée,i} \qquad Eq\ 3.\ 11$$

Cette caractérisation est illustrée graphiquement sur la *Figure 3. 17* qui représente les distributions en taille des particules de suies de mode 1 et mode 2 ainsi que la somme de ces deux modes en fonction de *log* D_p. Le nombre des particules de mode 1 et mode 2 est déterminé avec la même méthode que le nombre total des particules de suies en utilisant l'équation *Eq 3.4.*

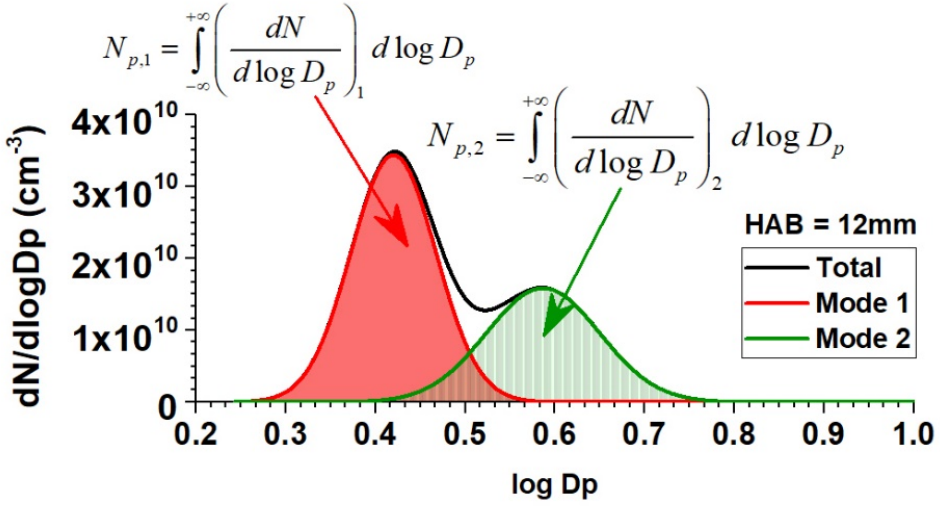


Figure 3. 17 : Détermination du nombre de particules des modes 1 et 2 à la hauteur 12mm dans la flamme Φ-1.91.

Pour la flamme Φ-1.91 à la hauteur de 12 mm au-dessus du brûleur, on obtient ainsi un nombre des particules de mode 1 (caractérisé par la surface rouge) $N_{p,1} = 4.09.10^9$ (cm^{-3}) et un nombre de particules de mode 2 (caractérisé par la surface verte) $N_{p,2} = 2.50.10^9$ (cm^{-3}).

3.5.2.4. Résultats

- ***Distributions en taille des particules avec la hauteur dans les flammes Φ-1.82 et Φ-1.91***

La *Figure 3. 18* présente l'évolution des distributions en taille des particules de suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82 et dans la flamme suitée Φ-1.91 obtenues selon cette méthode pour l'ensemble des hauteurs de prélèvement.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

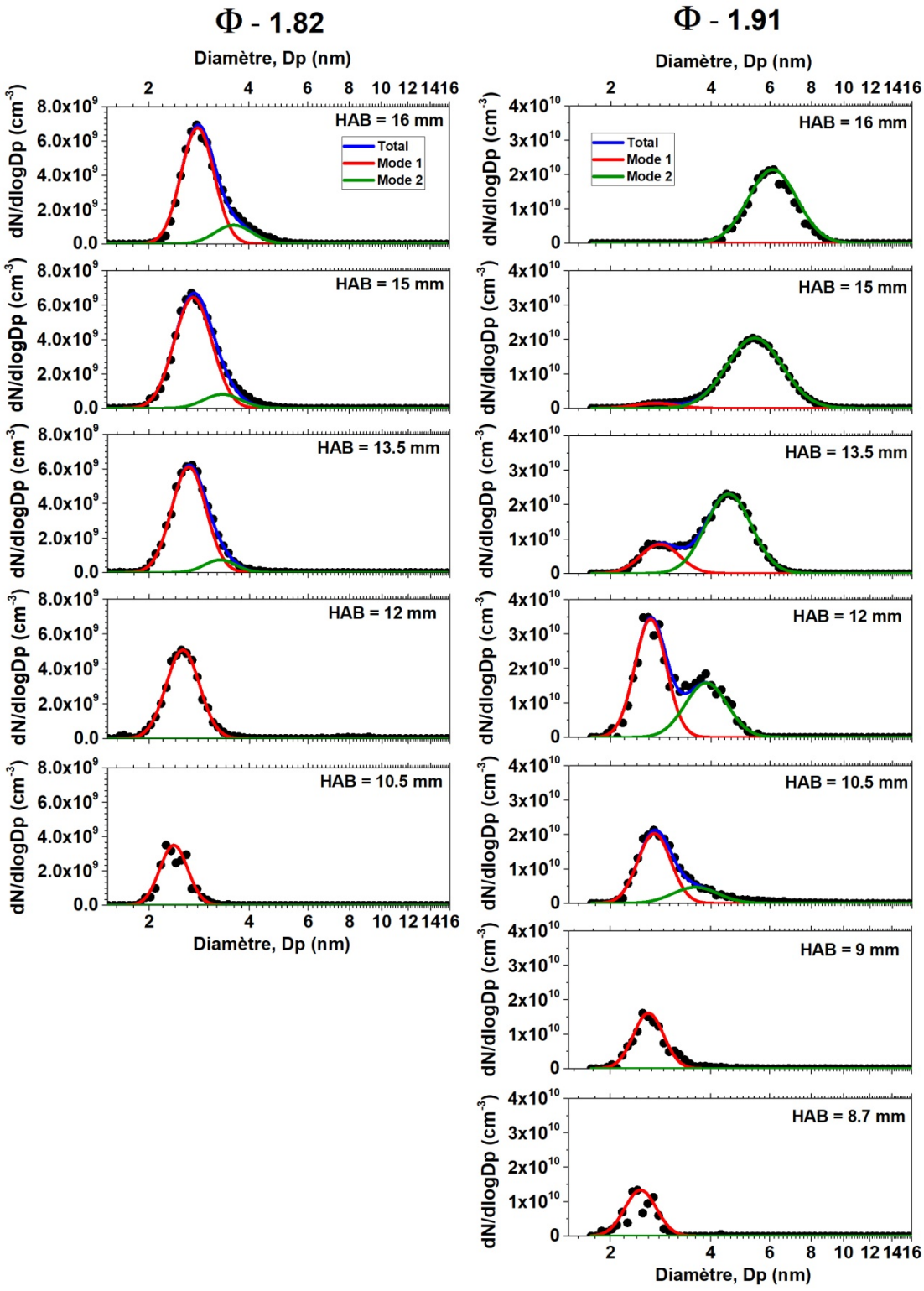


Figure 3. 18 : Distribution de taille des particules de suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82 (à gauche) et dans la flamme suitée Φ-1.91 (à droite).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

➢ ***Profils du nombre de particules de suies dans les deux flammes Φ-1.82 et Φ-1.91***

A partir des données que nous venons d'obtenir sur la *Figure 3. 18*, on peut extraire un certain nombre d'informations caractérisant les particules de suie dans ces flammes. Ainsi, la *Figure 3. 19* présente l'évolution du nombre total et du nombre de particules des modes 1 et 2 formées en fonction de la hauteur dans la flamme de nucléation Φ-1.82 et la flamme suitée Φ-1.91.

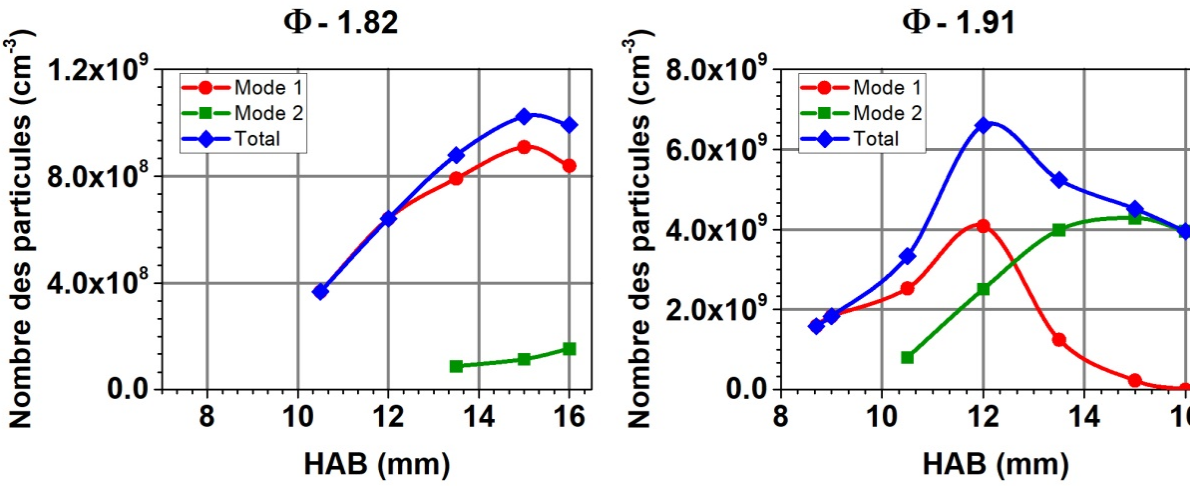


Figure 3. 19 : Evolution de nombre des particules de suies avec la hauteur dans la flamme de nucléation Φ-1.82 et la flamme suitée Φ-1.91.

Pour compléter ces informations, on peut également représenter l'évolution des diamètres moyens de particules de suies de $\bar{D}_p$ et des écarts types géométriques $\sigma_{g,i}$ correspondant obtenus à partir de l'analyse des données de la *Figure 3. 18*. Ces données sont représentées sur la *Figure 3. 20* et *3.21*.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

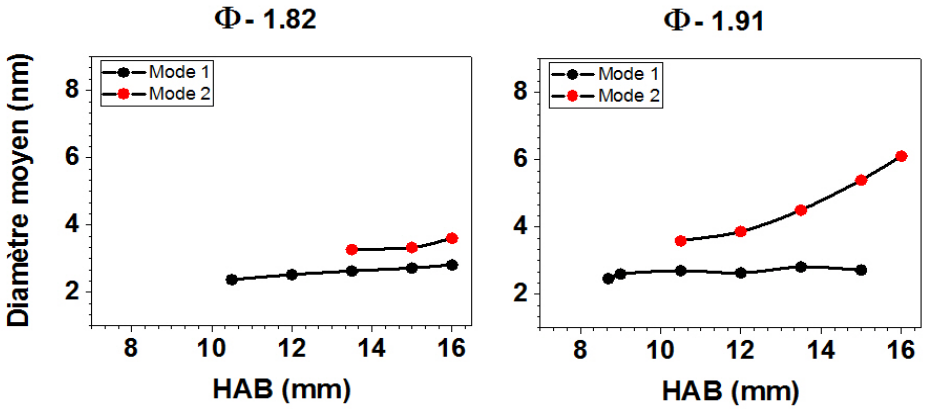


Figure 3. 20 : Evolution du diamètre moyen des particules déterminé dans les flammes de richesse Φ-1.82 et Φ-1.91.

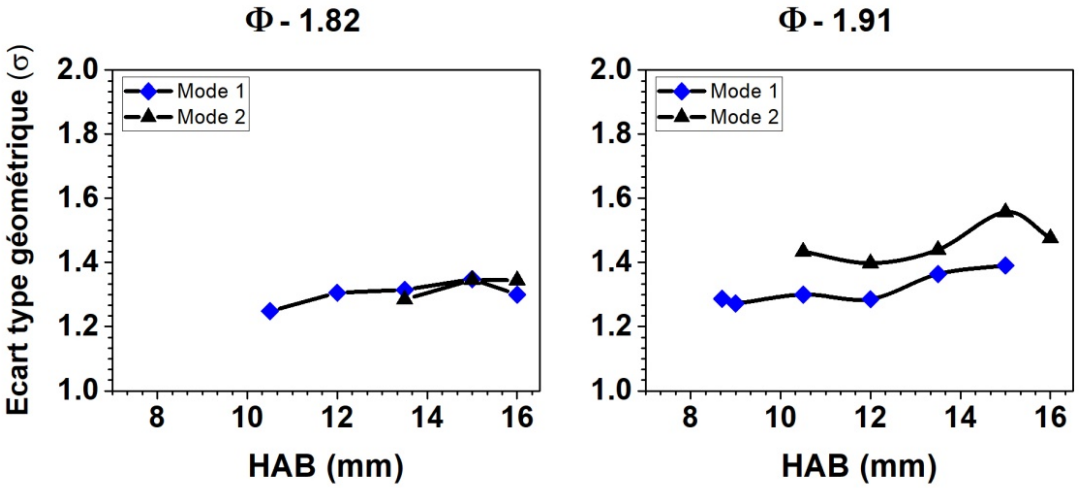


Figure 3. 21 : Evolution de l'écart type géométrique déterminé dans les flammes de richesse Φ-1.82 et Φ-1.91.

- ***Cas de flamme de nucléation Φ-1.82***

Comme attendu pour cette flamme de nucléation, on n'observe ici quasiment qu'un seul mode de particules de suies qui augmente en nombre de manière quasi-linéaire jusque 15 mm (*Figure 3. 19)* et de diamètre constant centré autour de 2.6 nm (*Figure 3. 20*). A côté de ce mode très majoritaire, on note cependant l'apparition, à partir de 13.5 mm, d'un deuxième mode minoritaire de particules un peu plus grosse (3.3 nm) et dont la taille n'évolue quasiment pas non plus avec la hauteur dans la flamme. Il existe donc bien des processus de croissance en taille des particules actifs dans cette flamme. Cependant, les données obtenues par SMPS montrent que ces processus de croissance sont extrêmement minoritaires à côté du processus

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

de nucléation tout le long de la hauteur de la flamme. Comme nous l'avons déjà indiqué dans ce mémoire, il a été montré par modélisation dans des travaux antérieurs [51], que l'absence de croissance en taille des particules de suies dans les flammes de nucléation était le fait d'un équilibre s'établissant entre les processus de croissance (réactions de surface essentiellement) et réactions d'oxydation. Les données obtenues ici par SMPS nous apportent donc des informations très fines sur la nature de cet équilibre et le rapport d'intensité entre les processus de croissance et d'oxydation en fonction de la hauteur dans la flamme. Ces travaux confirment par ailleurs l'intérêt des flammes de nucléation pour la caractérisation du processus de nucléation très clairement majoritaire dans ce type de flamme. L'utilisation des données obtenues ici fera certainement l'objet de travaux de modélisation à venir que nous n'avons pas pu entreprendre dans le cadre de cette thèse faute de temps.

Afin de s'assurer de la cohérence des résultats obtenus avec cette méthode, nous avons comparé le nombre des particules de suies déterminé dans la zone de démarrage des suies (première hauteur mesurée par SMPS) de notre flamme de nucléation de méthane Φ-1.82 avec celui déterminé dans des flammes de la littérature. Pour ce faire, nous avons choisi des flammes présentant des conditions opératoires relativement aux nôtres, une flamme d'éthylène de richesse Φ-1.80 [151] et une flamme de propane de richesse Φ-2.0 [176]. Les résultats de cette comparaison sont présentés dans le *Tableau III_S. 1* (annexe du chapitre 3) et montrent que le nombre des particules formées dans la zone de démarrage des suies sont quasiment tous similaires indépendamment du fuel de départ.

- ***Cas de flamme suitée Φ-1.91***

Comme pour la flamme Φ-1.82, on observe de la même manière pour la flamme Φ-1.91 l'apparition d'un premier mode de particules de suies centrée à 2.6 nm *(Figure 3. 20)* et présentant une distribution en taille *(Figure 3. 21)* très proche de celle observée dans la flamme Φ-1.82. Mais à la différence de la flamme de nucléation, le nombre particules de ce premier mode augmente seulement jusque 10.5 mm, hauteur à laquelle commence à apparaitre un second mode centré à 3.6 nm marquant le démarrage des processus de croissance. Les particules de mode 1 atteignent leur maximum autour de 12 mm. Au-delà de cette hauteur, le nombre de ces particules formées suivant le processus de nucléation, diminue peu à peu au profit des particules de mode 2 *(Figure 3. 19)* formées à partir des particules de mode 1 suivant des processus de croissance (réaction de surface, coagulation, coalescence). Il est à noter que le diamètre moyen des particules du mode 2 augmente continument avec la hauteur dans la

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

flamme de 3.6 nm à 6.1 nm à 16 mm. Il est intéressant de noter que le caractère bimodal de la distribution des particules de suie dans cette flamme disparaît complètement à 16 mm, signe que le processus de nucléation n'est plus du tout actif au-delà de cette hauteur. Cette observation marque donc une différence particulièrement importante entre la flamme de nucléation précédente ou le processus de nucléation est actif tout le long de la hauteur de la flamme et cette flamme suitée standard dans laquelle ce processus a complétement disparu du fait des processus de croissance.

3.6 Détermination des profils de température

La *Figure 3. 22* présente les profils de température bruts pour les trois flammes étudiées Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81. On note ainsi que l'allure des profils de température est similaire pour ces trois flammes. En revanche, la position de la température maximale (*Tableau 3. 2*) varie légèrement selon la richesse du fait de la différence de débit total de ces trois flammes.

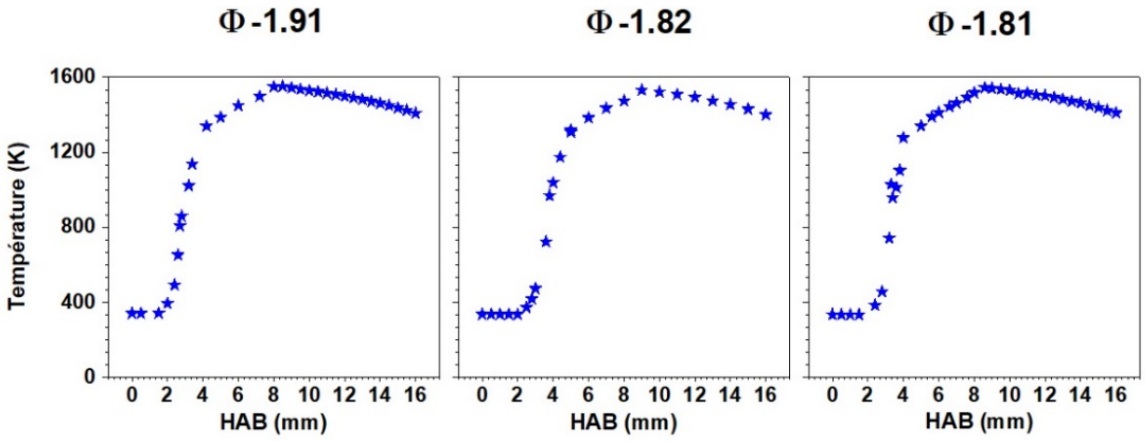


Figure 3. 22 : Profils de température non-corrigée des trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81.

Flamme	Φ-1.91	Φ-1.82	Φ-1.81
Température maximale (K)	1552	1532	1545
Position de température maximale (mm)	8.5	9	8.6

Tableau 3. 2 : Position des température non-corrigée maximale des trois flammes étudiées Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

3.7 Profil des espèces gazeuses

3.7.1 Réactifs et produit de combustion

Les *Figure 3. 23* et *Figure 3. 24* présentent les profils de réactifs CH_4, O_2 et des produits de combustion CO, CO_2, H_2 et H_2O obtenus dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82 et Φ-1.81. La fraction molaire de méthane à la hauteur de 0.5 mm dans les trois flammes est similaire alors que la fraction molaire de ce réactif dans le mélange initial de la flamme Φ-1.91 est plus élevée que celle de deux flammes Φ-1.81, Φ-1.82. Cela est expliqué par la réactivité du méthane à la surface de brûleur. En effet, la réactivité du méthane à la surface de la flamme Φ- 1.91 est plus élevée que celle des flammes Φ-1.81, Φ-1.82 à cause de la diminution de débit de l'azote de dilution. Cette diminution était nécessaire pour des raisons de stabilité.

L'évolution des profils de fraction molaire de réactifs et de produits de combustion dans les trois flammes permet de définir deux zones. Une première zone où les réactifs (CH_4, O_2) sont consommés jusqu'à leurs fractions molaires minimales et où les produits finals (CO, CO_2, H_2, H_2O) augmentent jusqu'à leurs fractions molaires maximales correspondant respectivement aux intervalles [0-10.5mm], [0-11mm] et [0-11.5mm] pour la flamme Φ-1.91, Φ-1.81 et Φ-1.82 respectivement. Une deuxième zone exhibant des fractions molaires des réactifs et des produits finals quasiment constantes (zone des gaz brûlés). Le *Tableau 3. 3* compare les fractions molaires mesurées des produits de combustion (CO, CO_2, H_2, H_2O) dans cette zone à celles attendues en supposant l'équilibre thermodynamique atteint. On observe que les fractions molaires mesurées de ces produits finals dans la zone des gaz brûlés sont très proches de celles attendues en supposant l'équilibre thermodynamique atteint. Le système réactionnel dans la zone des gaz brûlés est donc assez proche de l'équilibre.

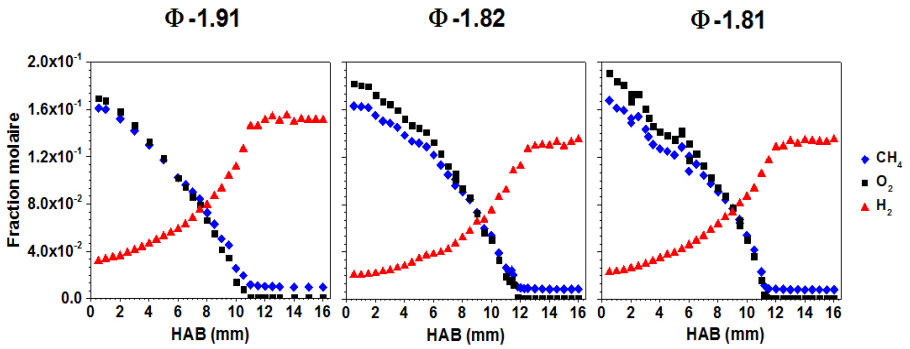


Figure 3. 23 : Profils de fraction molaire de méthane (CH_4), d'oxygène (O_2) et d'hydrogène(H_2) de trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

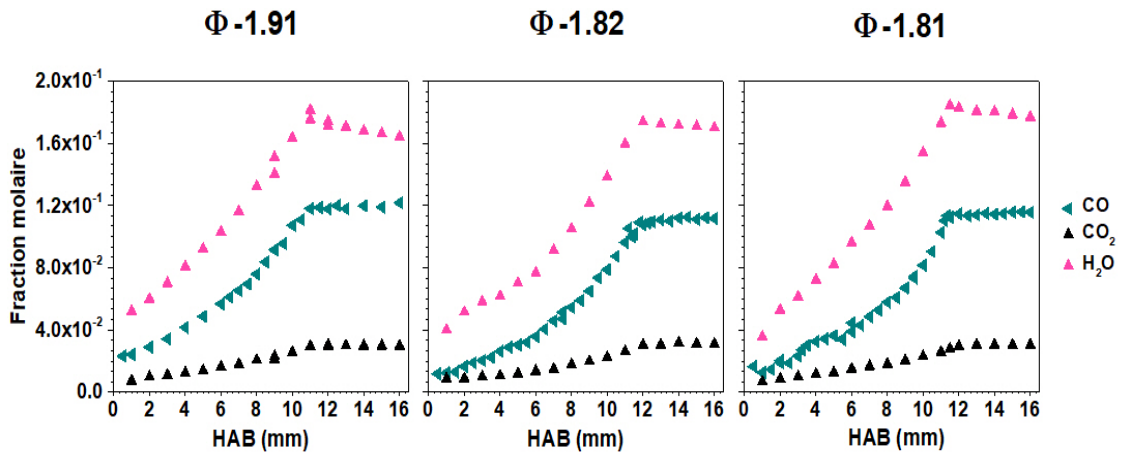


Figure 3. 24 : Profils de fraction molaire de CO, CO_2 et H_2O dans trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81.

Flamme	HAB	CO	CO_2	H_2O	H_2
Φ-1.81	16 mm	1.16×10^{-1}	3.05×10^{-2}	1.77×10^{-1}	1.35×10^{-1}
	Valeur à l'équilibre thermodynamique	1.24×10^{-1}	3.25×10^{-2}	1.59×10^{-1}	1.55×10^{-1}
Φ-1.82	16mm	1.12×10^{-1}	3.10×10^{-2}	1.70×10^{-1}	1.35×10^{-1}
	Valeur à l'équilibre thermodynamique	1.26×10^{-1}	3.20×10^{-2}	1.57×10^{-1}	1.59×10^{-1}
Φ-1.91	16mm	1.22×10^{-1}	2.98×10^{-2}	1.64×10^{-1}	1.51×10^{-1}
	Valeur à l'équilibre thermodynamique	1.39×10^{-1}	3.04×10^{-2}	1.54×10^{-1}	1.85×10^{-1}

Tableau 3. 3 : Comparaison de fractions molaires de produits de combustion (CO, CO_2, H_2O, H_2) dans la zone des gaz brûlés à celles attendues en supposant l'équilibre thermodynamique atteint dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81. Les valeurs à l'équilibre thermodynamique sont calculées en utilisant le logiciel Gasq [187].

3.7.2 Espèces intermédiaires

Dans ce travail, il était possible d'analyser uniquement les espèces intermédiaires stables. Le *Tableau 3. 4* regroupe la formule brute, la nomenclature, la structure et la fraction molaire maximale de l'ensemble des espèces intermédiaires stables analysées dans les trois

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

flammes Φ-1.91, Φ-1.82 et Φ-1.81. Les positions où les pics de fractions molaires sont atteints sont également précisées.

Formule brute	Nom	Structure	Flame Φ-1.91		Flame Φ-1.82		Flame Φ-1.81	
			X_{max}	HAB (mm)	X_{max}	HAB (mm)	X_{max}	HAB (mm)
C_2H_6	Ethane		7.28×10^{-4}	8.5	6.62×10^{-4}	9.5	7.17×10^{-4}	9.5
C_2H_4	Ethylène		1.77×10^{-3}	8.5	1.57×10^{-3}	9.0	1.65×10^{-3}	9.5
C_2H_2	Acetylène		1.41×10^{-2}	11.0	1.17×10^{-2}	12.0	1.17×10^{-2}	11.2
C_3H_8	Propane		1.33×10^{-5}	9.0	1.31×10^{-5}	11.2	1.49×10^{-5}	10.5
C_3H_6	Propène		2.57×10^{-5}	7.5	2.21×10^{-5}	9.0	2.30×10^{-5}	9.0
AC_3H_4	Allène		6.15×10^{-5}	10.5	4.66×10^{-5}	11.2	4.29×10^{-5}	11.0
PC_3H_4	Propyne		1.46×10^{-4}	10.5	1.11×10^{-4}	11.2	1.02×10^{-4}	11.0
$1\text{-}C_4H_8$	1-Butène		3.77×10^{-6}	10.0	3.00×10^{-6}	11.5	2.98×10^{-6}	11.0
$1,3\text{-}C_4H_6$	1,3-Butadiène		9.26×10^{-6}	10.5	6.74×10^{-6}	10.0	6.73×10^{-6}	9.0
BC_4H_6	1-Butyne		2.88×10^{-5}	10.5	1.94×10^{-5}	11.5	2.05×10^{-5}	11.2
C_6H_6	Benzène		3.24×10^{-5}	10.5	2.10×10^{-5}	11.4	1.52×10^{-5}	10.5
$C_{10}H_8$	Naphtalène		2.37×10^{-6}	10.5	1.54×10^{-6}	11.5	9.60×10^{-7}	10.5
$C_{16}H_{10}$	Pyrène		6.61×10^{-8}	11.0	3.97×10^{-8}	12.0	1.97×10^{-8}	11.0

Tableau 3. 4 : Formule brute, nomenclature, structure, fraction molaire maximale et hauteur correspondant à la fraction molaire maximale des espèces intermédiaires dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81.

3.7.2.1. Espèces intermédiaires en C2

La *Figure 3. 25* présente les profils de fraction molaire de C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 obtenus dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82 et Φ-1.81. La fraction molaire d'acétylène prédomine très largement dans les conditions de cette étude. Notons que les fractions molaires de l'éthane et de l'éthylène ont été multipliées par 7 sur la *Figure 3. 25*. A l'inverse de l'éthane et d'éthylène qui achèvent leur consommation à la sortie de la zone réactionnelle, l'acétylène s'oxyde très lentement et maintient une fraction molaire maximale élevée dans la zone des gaz brûlés. La fraction molaire maximale de l'acétylène est atteinte après celles de l'éthane et de l'acétylène, ce qui est parfaitement conforme à la séquence réactionnelle consécutive en C2 largement admise dans la littérature [188]. Notons également que d'après le *Tableau 3. 4*, la fraction molaire maximale d'éthane et d'éthylène est similaire pour ces trois flammes tandis que la fraction molaire maximale d'acétylène augmente avec l'augmentation de la richesse.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

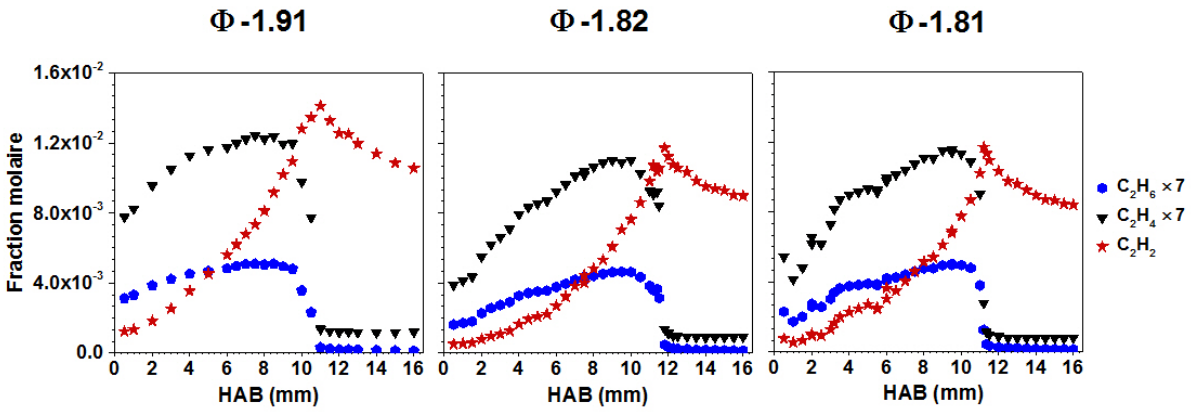


Figure 3. 25 : Profils de fraction molaire d'éthane (C_2H_6), d'éthylène (C_2H_4) et d'acétylène (C_2H_2) obtenus dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81.

3.7.2.2 Espèces intermédiaires en C3

La *Figure 3. 26* présente les profils de fraction molaire de propane, de propène, d'allène et de propyne obtenus dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82 et Φ-1.81. D'après le *Tableau 3. 4*, la fraction molaire maximale de propyne et d'allène est plus élevée que celle de propane et de propène qui a été multipliée par 5 sur la *Figure 3. 26.*

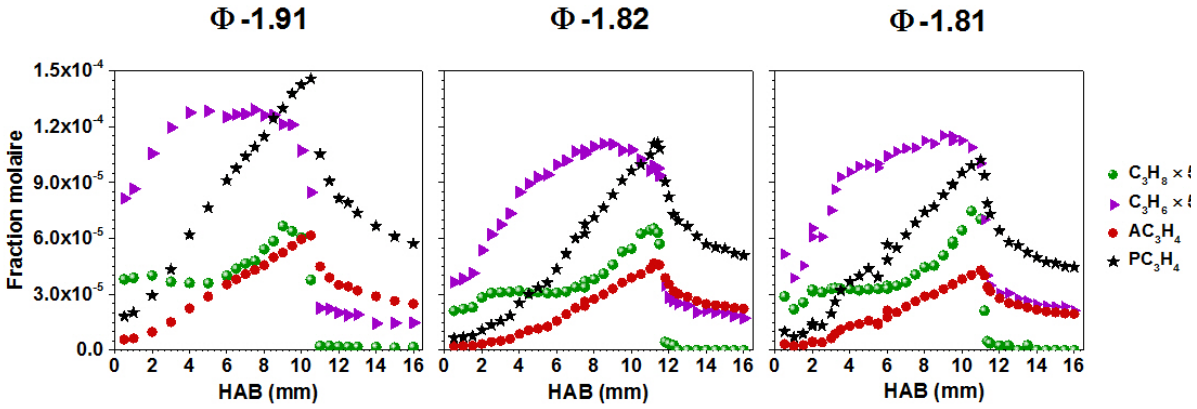


Figure 3. 26 : Profils de fraction molaire de propane (C_3H_8),de propène (C_3H_6), d'allène (AC_3H_4) et de propyne (PC_3H_4) obtenus dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81.

L'évolution de la fraction molaire de propane est surprenante. La fraction molaire de ce composé augmente légèrement de 0.5 mm à 2 mm, se stabilise entre 2 mm et 7 mm et finalement, re-augmente de 7 mm jusqu'à la fin de la zone réactionnelle. L'évolution du profil de fraction molaire de propane est très probablement due à la présence d'au moins un autre

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

composé possédant le même temps de rétention que le propane. L'effet de sonde de prélèvement n'est également pas à exclure.

Le propane et le propène sont formés et consommés dans la zone de réaction. La fraction molaire de propyne et d'allène est maximale à la fin de zone de la réaction où la fraction molaire de propane et de propène est minimale. La fraction molaire maximale de propène est quasiment similaire dans les trois flammes tandis que la fraction molaire maximale de propyne et d'allène diminue avec la diminution de la richesse.

3.7.2.3 Espèces en C4

La *Figure 3. 27* présente les profils de fraction molaire des espèces insaturées en C4 (1-butène, 1,3-butadiène, 1-butyne) analysés dans les trois flammes étudiées Φ-1.91, Φ-1.81 et Φ-1.82. Comme le montre sur le *Tableau 3. 4,* le 1-butyne est majoritaire; sa fraction molaire maximale est plus élevée. Notons que les profils de 1-butène et 1,3-butadiène montrés sur la *Figure 3. 27* ont été multipliés par 2. Précisions également que le 1,2-butadiène n'a pas été détecté. A l'inverse du 1-butène, les diènes analysés dans ce travail montrent une forte sensibilité à l'évolution de la richesse.

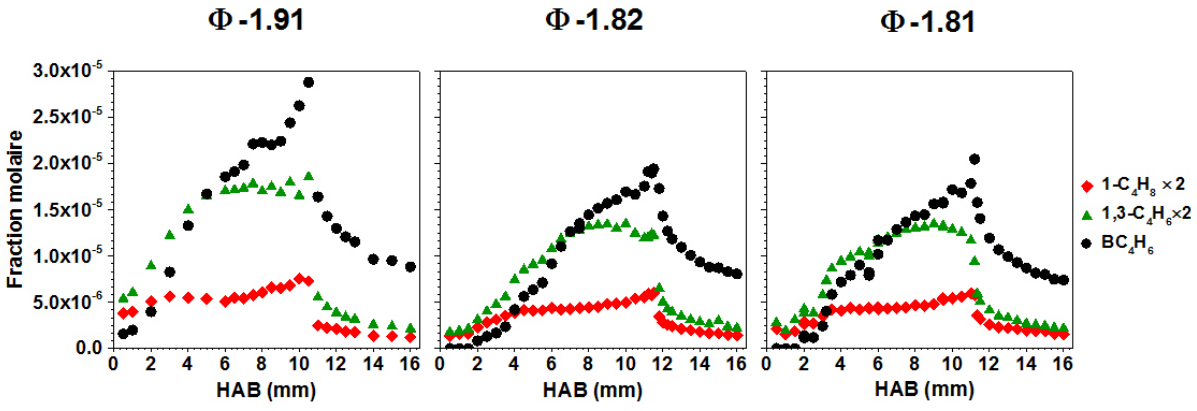


Figure 3. 27 : Profils de fraction molaire de 1-butène (1-C_4H_8), de 1,3- butadiène (1,3-C_4H_6) et de 1-butyne (BC_4H_6) obtenus dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81.

3.7.2.4 Espèces aromatiques et HAPs

La *Figure 3. 28* présente les profils de fraction molaire de benzène, de naphtalène et de pyrène obtenus dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81. La fraction molaire maximale des espèces aromatiques diminue avec la diminution de la richesse. L'impact de la richesse sur

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

la formation des espèces aromatiques augmente avec le nombre de cycle aromatique. On note également que l'allure des profils de fraction molaire de ces espèces aromatiques est très similaire à celle de l'acétylène, du propyne, de l'allène et du 1-butyne. Ces observations suggèrent l'existence d'un lien étroit entre la formation des espèces aromatiques et ces dernières espèces aliphatiques insaturées.

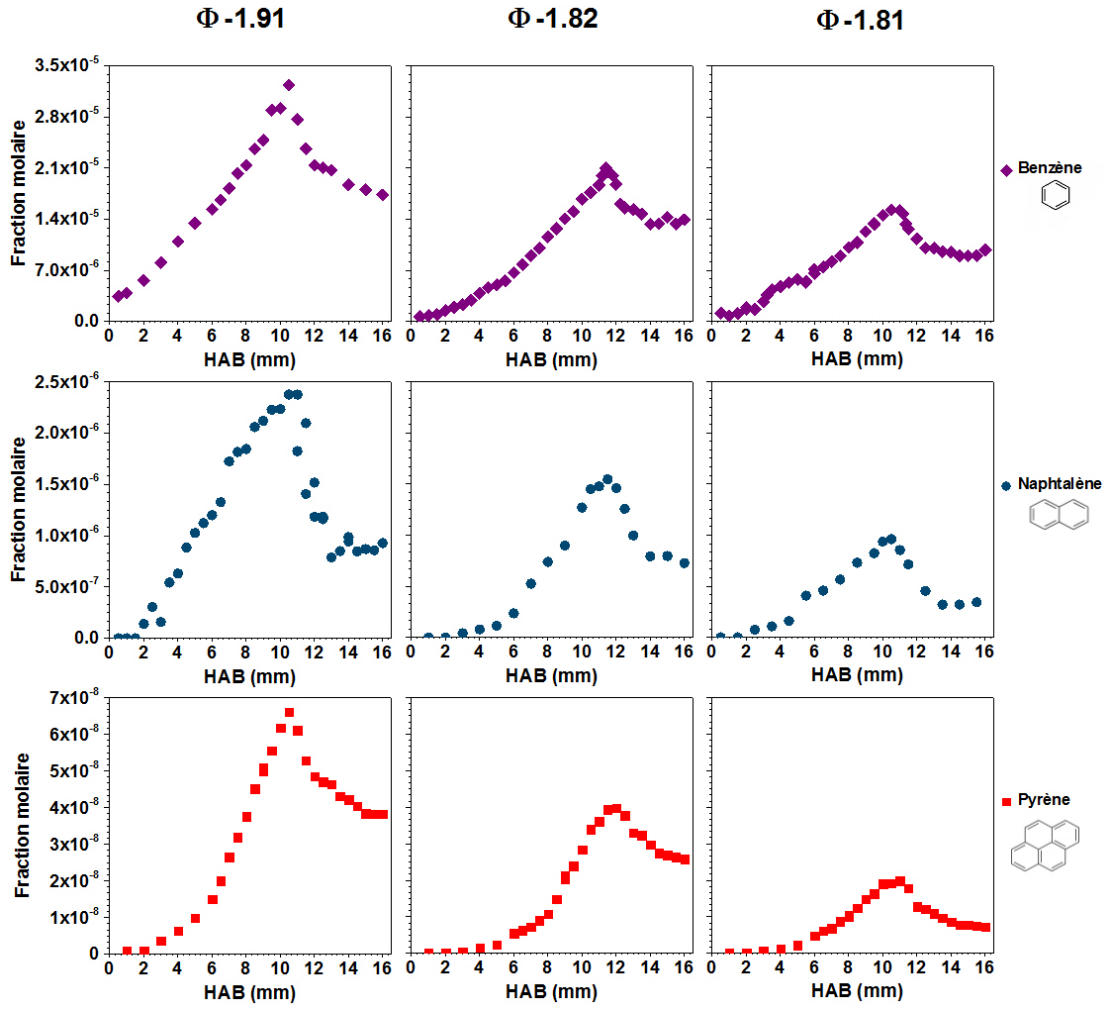


Figure 3. 28 : Profils de fraction molaire de benzène de naphtalène et de pyrène obtenus dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82, Φ-1.81.

3.8 Analyse des résultats

3.8.1 Discussion de l'impact de la richesse sur la formation de précurseurs importants des particules de suie

Les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires obtenus dans les trois flammes Φ-1.91, Φ-1.82 et Φ-1.81 ont montré que :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

- Les alcynes et les diènes sont formés en quantité plus élevée comparés aux alcènes ayant le même nombre de carbone. Ces espèces sont également bien plus sensibles à la richesse. Les pics de fraction molaire de ces espèces augmentent avec l'augmentation de la richesse tandis que ceux des alcènes sont légèrement ou pas du tout impactés par la richesse.
- Tous les composés aromatiques analysés (benzène, naphtalène, pyrène) sont fortement impactés par l'évolution de la richesse.

Dans ce qui suit, nous allons discuter de l'impact de la richesse sur la formation des espèces supposées clés dans le processus de formation des particules de suies comme l'acétylène, l'allène, le propyne, le benzène et les HAPs mesurés dans nos flammes en se basant sur les résultats de modélisation issus de la littérature. Afin de cerner davantage l'impact de la richesse, les données expérimentales obtenues dans les deux flammes non-suitées de richesse 1.73 et 1.74 sont également prises en compte.

3.8.1.1 Formation d'acétylène

Les résultats de ces travaux montrent que l'acétylène est l'espèce intermédiaire majoritaire dans les cinq flammes étudiées. L'acétylène est principalement produit par la décomposition thermique du radical vinyle C_2H_3 : $C_2H_3 = C_2H_2 + H$ [188–190]. La réaction de transfert d'un atome H à partir du radical vinyle : $C_2H_3 + H = C_2H_2 + H_2$ [191] contribue également à la formation de l'acétylène. L'éthylène est la source principale des radicaux vinyles via la réaction d'abstraction de l'atome H de l'éthylène. L'évolution de l'acétylène est donc fortement liée à celle de l'éthylène.

La *Figure 3. 29* présente l'impact de la richesse sur le rapport des fractions molaires maximales d'acétylène sur celle d'éthylène. Le résultat montre que ce rapport augmente avec l'augmentation de la richesse. Ces observations sont tout à fait conformes à nos travaux antérieurs réalisés dans le cas des flammes d'alcanes [14,188,192]. Ces travaux ont souligné l'augmentation de la vitesse de décomposition thermique du radical vinyle C_2H_3, source principale de C_2H_2.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

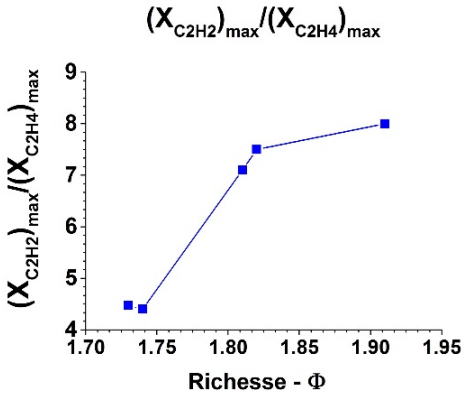


Figure 3. 29 : Impact de la richesse sur le rapport de fraction molaire maximale d'acétylène sur celle d'éthylène.

3.8.1.2 Formation de l'allène et du propyne

Le propyne (PC_3H_4) et l'allène (AC_3H_4) sont les isomères de C_3H_4. Nous constatons expérimentalement qu'il se forme plus de propyne que d'allène dans les cinq flammes. Mze Ahmed et *al*. [97] ont montré que le radical allyle AC_3H_5 et le radical propèn-2-yle TC_3H_5 sont les précurseurs importants du propyne et de l'allène. Dans les flammes riches, l'abstraction d'un atome H à partir ces radicaux allyles prédominent : $AC_3H_5 + H = PC_3H_4 + H_2$ et $AC_3H_5 + H = AC_3H_4 + H_2$ [188]. Les radicaux allyles sont principalement issus du propène après transfert d'un atome H par : $C_3H_6 + H = AC_3H_5 + H_2$. Il en résulte un lien étroit entre le propène et les deux formes isométriques de C_3H_4.

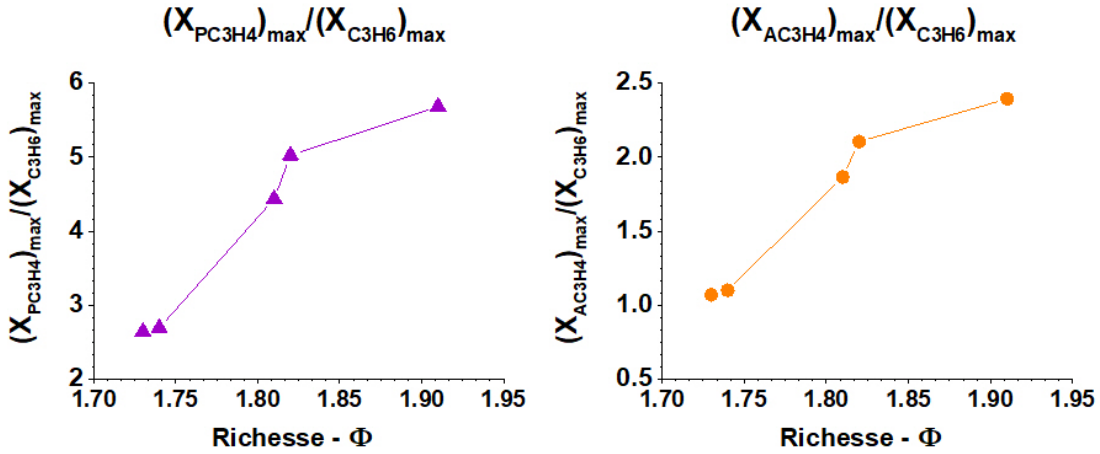


Figure 3. 30 : Impact de la richesse sur le rapport de fraction molaire maximale de propyne (gauche) et d'allène (droite) sur celle de propène.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Les rapports de fraction molaire maximale de propyne et d'allène sur celle du propène qui sont présentés dans la *Figure 3. 30*, augmentent avec l'augmentation de la richesse de flamme. Ces résultats sont expliqués par l'augmentation de la vitesse des réactions $AC_3H_5 + H = PC_3H_4 + H_2$ et $AC_3H_5 + H = AC_3H_4 + H_2$ avec l'augmentation de la richesse [188]. Dans la littérature, il est également fait mention d'un processus d'isomérisation entre les deux formes isomériques suivant la réaction : $PC_3H_4 = AC_3H_4$ [189]. Dans les conditions de ce travail, cette réaction n'est quasiment pas influencée par la richesse comme illustré sur la *Figure 3. 31*.

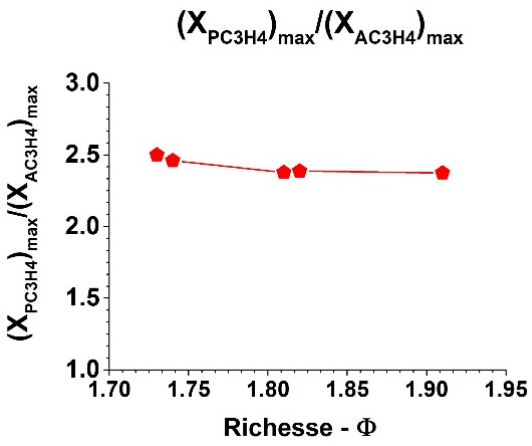


Figure 3. 31 : Impact de la richesse sur le rapport de fraction molaire maximale de propyne sur celle d'allène.

3.8.1.3 Formation du benzène

La formation du benzène est une étape centrale dans les processus de formation des particules de suies lors de la combustion d'un hydrocarbure en milieu riche. De nombreuses études expérimentales et numériques [35,96,97,193–198] ont montré le benzène est principalement formé par la recombinaison des espèces en C3 (radicaux propargyles, propyne, allène) en condition de flamme. Quelques études [23–26,199] ont également suggéré l'implication d'espèces insaturées en C2 et C4 dans la formation du premier cycle aromatique. L'analyse de ces études met plus particulièrement en avant un rôle important de l'acétylène, de l'allène et du propyne dans la formation du benzène.

Le rapport de fraction molaire maximale de benzène sur celle de propyne, d'allène et d'acétylène dans les trois flammes étudiées augmente avec l'augmentation de la richesse comme présenté sur la *Figure 3. 32* et la *Figure 3. 33*. Lefort et *al.* [189] ont montré que la vitesse des réactions importantes de formation du benzène $C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_6$, $C_3H_3 + AC_3H_4$

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

= C_6H_6 + H, C_3H_3 + AC_3H_4 = C_6H_6 + H, C_2H_2 + nC_4H_5 = C_6H_6 + H augmentait avec l'augmentation de la richesse.

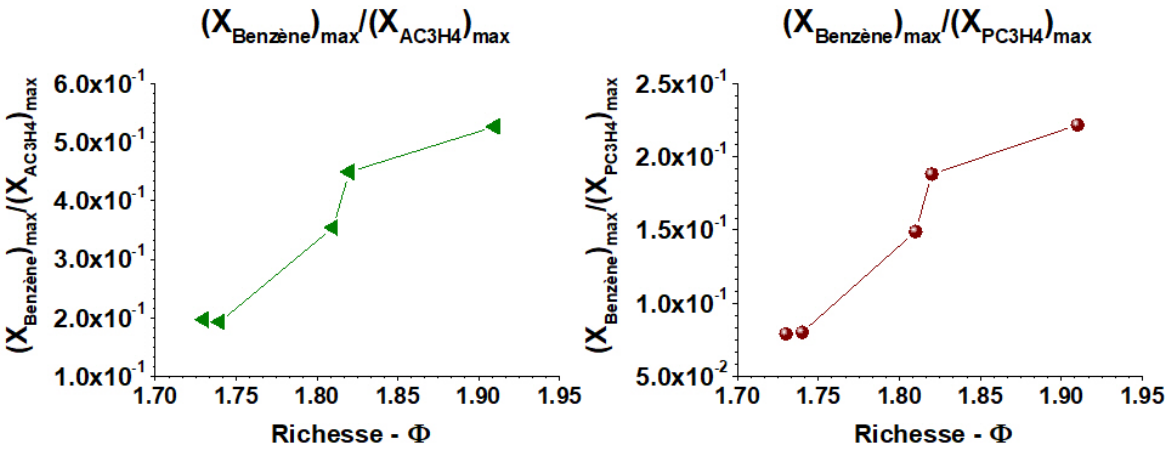


Figure 3. 32 : Impact de la richesse sur le rapport de fraction molaire maximale de benzène sur celle d'allène (gauche) et sur celle de propyne (droite).

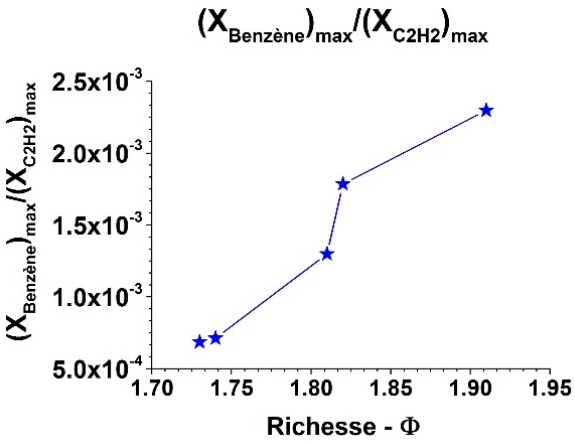


Figure 3. 33 : Impact de la richesse sur le rapport de fraction molaire maximale de benzène sur celle d'acétylène.

3.8.1.4 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Les fractions molaires maximales de pyrène et de naphtalène dans la flamme suitée Φ-1.91 sont plus élevées que celles dans les flammes de nucléations Φ-1.81 et Φ-1.82 parce que les fractions molaires maximales de leurs précurseurs, comme l'acétylène, le propyne, l'allène et le benzène sont également plus élevées dans ces flammes [35]. Pour approfondir l'impact de

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

la richesse sur la formation des HAPs dans cette étude, il est nécessaire d'élaborer les études de modélisation. Ce travail n'a pas pu être réalisé durant cette thèse.

3.8.1.5 Suies

La valeur maximale de la fraction volumique des suies dans la flamme suitée Φ-1.91 est 37 fois plus élevée que celle mesurée dans la flamme de nucléation Φ-1.82. Cette grande différence d'intensité est liée à la fois au nombre plus élevé de particules dans la flamme Φ-1.91 par rapport à la flamme de nucléation, mais aussi à la taille plus importante des particules formées dans la flamme Φ-1.91 qui impacte fortement la valeur de la fraction volumique ($f_v \sim N_p.D_p^3$). Le nombre de particules dans la flamme suitée Φ-1.91 correspondant à la fraction volumique de suie maximale est en effet seulement 4 fois plus élevé que celui dans la flamme de nucléation Φ-1.82. Ainsi, la grande différence entre les valeurs maximale des fraction volumique de suie mesurées dans ces deux flammes est principalement liée au processus de croissance en taille des particules dans la flamme suitée Φ-1.91.

3.8.2 Discussion autour des processus de nucléation dans les flammes

3.8.2.1. Espèces déterminantes dans le déclenchement de la formation des suies

La *Figure 3. 34* montre l'impact d'une très faible variation de la richesse sur la formation des espèces aliphatiques (par exemple: acétylène et allène), ainsi que sur celle du benzène, naphtalène, pyrène et fraction volumique des suies dans nos flammes de nucléation (Φ-1.82 et Φ-1.81). On voit ainsi qu'une petite variation de la richesse dans ce type de flamme influence fortement la formation des espèces aromatiques et des suies mais très peu celle de l'acétylène et de l'allène, pourtant considérées comme des espèces importantes dans les mécanismes de formation des suies. Nous avons effectué le même type de mesures dans les deux flammes non-suitées (Φ-1.73 et Φ-1.74). Les résultats sont présentés sur la *Figure 3. 35*. Dans ce cas on observe que la même différence de richesse n'engendre quasiment pas de modification des profils de fraction molaires des espèces mesurées (aliphatiques et benzène) dans ces deux flammes. Par ailleurs, on observe sur la *Figure 3. 22* que le profil de température dans la zone de formation de suies (HAB = 9-10.5mm) n'est pas non plus modifié par la faible variation de la richesse de la flamme. Ces éléments nous amènent donc à penser que les espèces aromatiques et HAPs, plus que les composés aliphatiques, jouent un rôle déterminant dans le déclenchement du processus de formation de suies.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

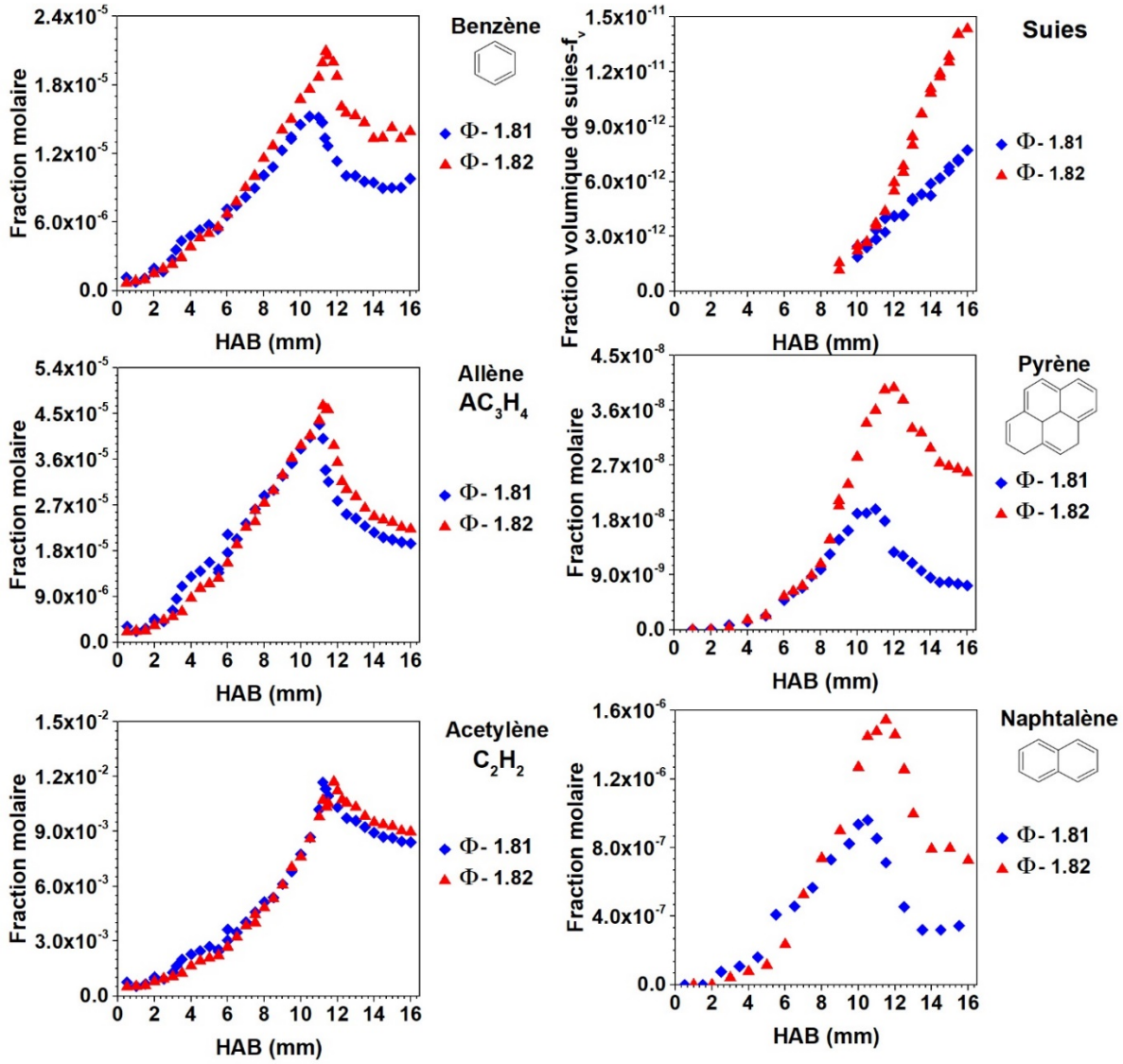


Figure 3. 34 : Impact d'une petite variation de la richesse sur la formation des espèces aliphatiques (par exemple : acétylène et allène) des HAPs et des suies dans deux flammes de nucléation (Φ-1.81 et Φ-1.82).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

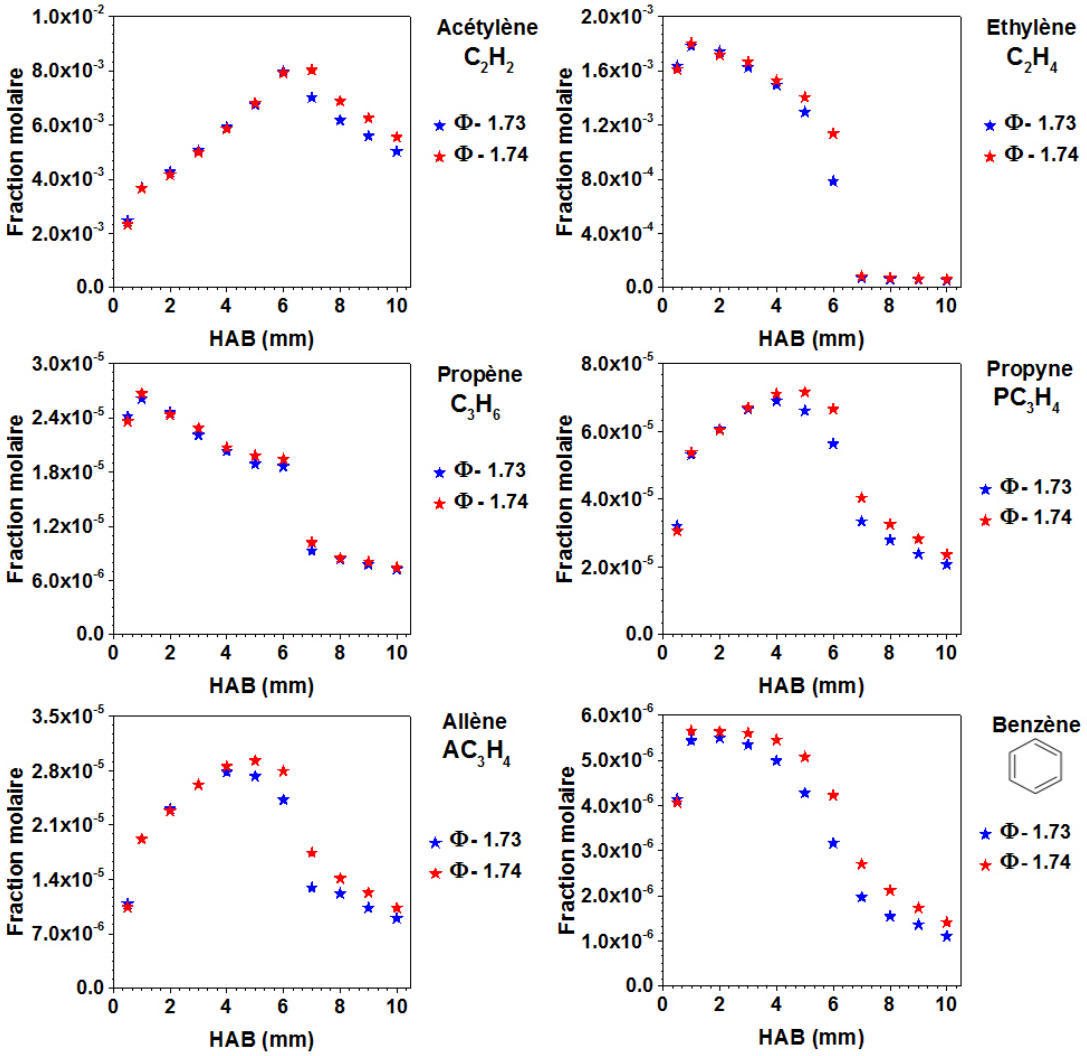


Figure 3. 35 : Impact d'une petite variation de la richesse sur la formation des espèces aliphatiques (éthylène, acétylène, propène, allène, propyne) et du benzène dans deux flammes sans suies (Φ-1.73 et Φ-1.74).

3.8.2.2 Implication du pyrène dans la formation de suies

Comme nous l'avons discuté au chapitre 1, la dimérization du pyrène est un processus couramment considéré dans la littérature [51–56] pour expliquer l'étape de nucléation menant à la formation des suies dans les flammes. Ce processus repose sur la formation de dimères de Van der Waals constitués de 2 HAPs liés entre eux par des liaisons électrostatiques. Bien que discutable d'un point de vue thermodynamique, ce processus de dimérization est très utilisé dans les modèles cinétiques du fait des bons résultats obtenus avec cette théorie pour le calcul des fractions volumiques de suies dans les flammes [51,53]. D'un point de vue expérimental, il a été montré récemment au laboratoire PC2A que les signaux de fluorescence induite par laser

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

émis dans le visible (450-750nm) et couramment mesurés dans des flammes suitées étaient probablement issus de dimères de HAPs [58]. Pour tenter d'expliquer cette apparente contradiction entre la formation thermodynamiquement peu probable et l'implication vraisemblablement cruciale de ces dimères de HAPs dans le processus de nucléation, il a été proposé récemment par calcul que ces dimères de Van der Waals pourraient être stabilisés par formation d'une liaison covalente C-C entre les deux HAPs constituant le dimère [59,61,62]. Ce type de dimères serait ainsi susceptible de résister aux températures de flammes et être à l'origine du processus initial de nucléation menant à la formation des particules de suie. Cette théorie impliquerait donc une dépendance du processus de nucléation au carré de la concentration de HAPs impliqués dont le pyrène.

La *Figure 3. 36* présente l'évolution de la fraction volumique de suie en fonction de la concentration au carré de pyrène dans la zone de démarrage des suies de la flamme suitée Φ-1.91 et de la flamme de nucléation Φ-1.82. La zone choisie pour cette étude est localisée avant le pic du profil de fraction molaire du pyrène dans les deux flammes afin de limiter l'importance d'un éventuel processus de croissance se produisant dans la flamme Φ-1.91.

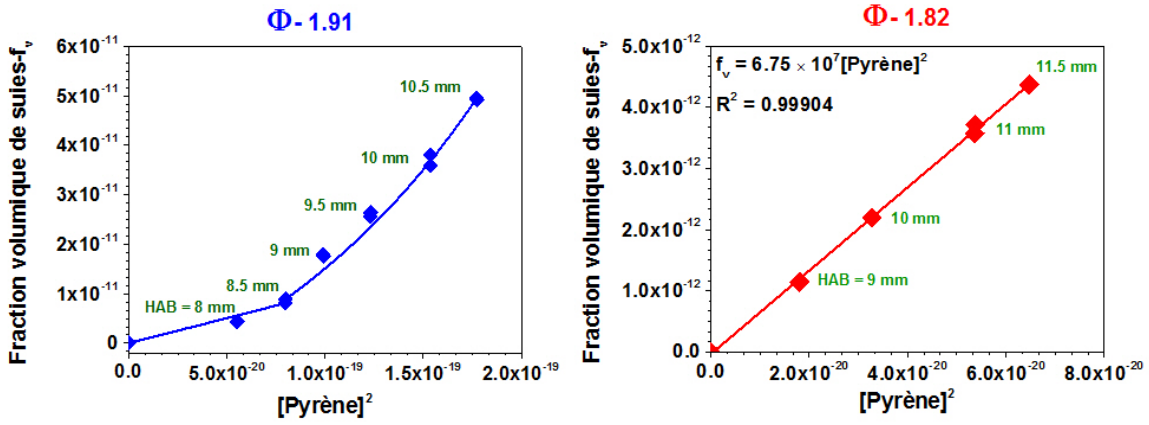


Figure 3. 36 : Relation entre la fraction volumique des suies et la concentration au carré de pyrène [Pyrène]^2 dans la zone de démarrage des suies de la flamme suitée Φ-1.91 (gauche) et de la flamme de nucléation Φ-1.82 (droite).

Cette figure montre que la relation entre la concentration de pyrène au carré et la fraction volumique de suies la flamme Φ-1.82 est parfaitement linéaire dans la zone avant le pic de pyrène. En revanche, dans la flamme suitée Φ-1.91, la proportionnalité s'applique très mal dans cette même zone. Pour expliquer cette différence de comportement probablement liée aux processus de croissance des particules dans le flamme Φ-1.91 entre 8.7 et 10.5 mm, nous avons

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

reporté sur la *Figure 3. 37*, l'évolution du nombre total de particules de suies en fonction de la concentration de pyrène au carrée dans cette même zone de la flamme Φ-1.91. Cette représentation permet ainsi de s'affranchir de la taille des particules dont dépend la valeur de f_v et montre une parfaite linéarité de l'évolution du nombre de particules avec la concentration de pyrène au carré. Cette analyse permet donc de mettre en évidence cette relation de linéarité dans ces deux flammes et l'importance de considérer le nombre de particules, plutôt que la fraction volumique de suie, pour vérifier cette relation à moins de travailler dans une flamme de nucléation. Ce travail met ainsi une fois de plus en évidence l'intérêt que présentent les flammes de nucléation pour l'étude du processus de nucléation de par la simplification qu'elles procurent en limitant l'impact des autres processus chimiques et physiques impliqués dans la formation des suies.

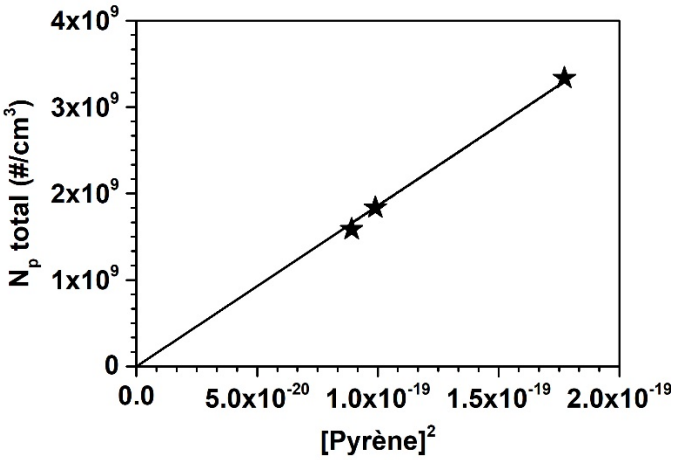


Figure 3. 37 : Relation entre nombre total des particules de suies et la concentration au carré de pyrène [Pyrène]^2 dans la zone de démarrage des suies de la flamme suitée Φ-1.91.

Deux conclusions peuvent ainsi être tirées de ces dernières mesures :

- La linéarité de la fraction volumique de suies (flamme de nucléation) ou du nombre total de particules de suies avec la concentration de pyrène au carrée dans la zone avant le pic de pyrène de deux flammes suggèrent que le pyrène est bien une espèce clé caractérisant le processus de nucléation des particules de suies dans les flammes.
- Le processus de nucléation est majoritaire dans la zone avant le pic de pyrène dans ces deux flammes. On note clairement que le processus de croissance en taille par réactions surfaces (HACA, condensation des HAPs) est toujours actif dans cette zone pour la flamme suitée Φ-1.91, mais pas pour la flamme de nucléation Φ-1.82. Ceci confirme la

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

forte sensibilité du processus de croissance en taille par réaction de surface à l'évolution de la richesse ou au rapport C/O de flamme.

3.8.2.3. Analyse des facteurs déclenchant le processus de nucléation

Au regard de ces travaux, il apparait donc que des HAPs de taille modérée, dont le pyrène pourraient être des espèces très décisives dans le processus de nucléation des particules de suie dans les flammes. Afin d'étayer un peu plus cette hypothèse, nous nous sommes intéressés aux valeurs des fractions molaires de pyrène mesurées au point de démarrage de ces processus de nucléation. Si le pyrène est bien une espèce clef de ce processus, alors il devrait exister une concentration « seuil » et donc des conditions expérimentales spécifiques, déclenchant la formation des premières particules.

Pour approfondir cette idée de concentration « seuil », nous avons réalisé un travail de synthèse issu de résultats expérimentaux obtenus dans diverses études de flammes de nucléation menées au laboratoire PC2A au cours de ces dernières années. Cette analyse et les conclusions qui en déroulent sur l'existence d'un seuil minimal de pyrène permettant le déclenchement du processus de nucléation sont présentées ci-dessous.

- **Flammes de méthane à pression atmosphérique**

La *Figure 3. 38* présente la fraction molaire de benzène, naphtalène et pyrène mesurée dans les flammes Φ-1.81 et Φ-1.82. Par ailleurs, nous avons délimité sur ces figures les plages de fractions molaires de ces différentes espèces mesurées dans la zone de démarrage des suies. On observe ainsi que la gamme de fraction molaire de HAPs au point de démarrage des suies dans les deux flammes Φ-1.81 et Φ-1.82 est quasiment identique, indiquant une valeur de fraction molaire centrée autour de 20 ppb pour le pyrène. L'ensemble des données ainsi mesurées sont reportées dans le *Tableau 3. 5.*

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

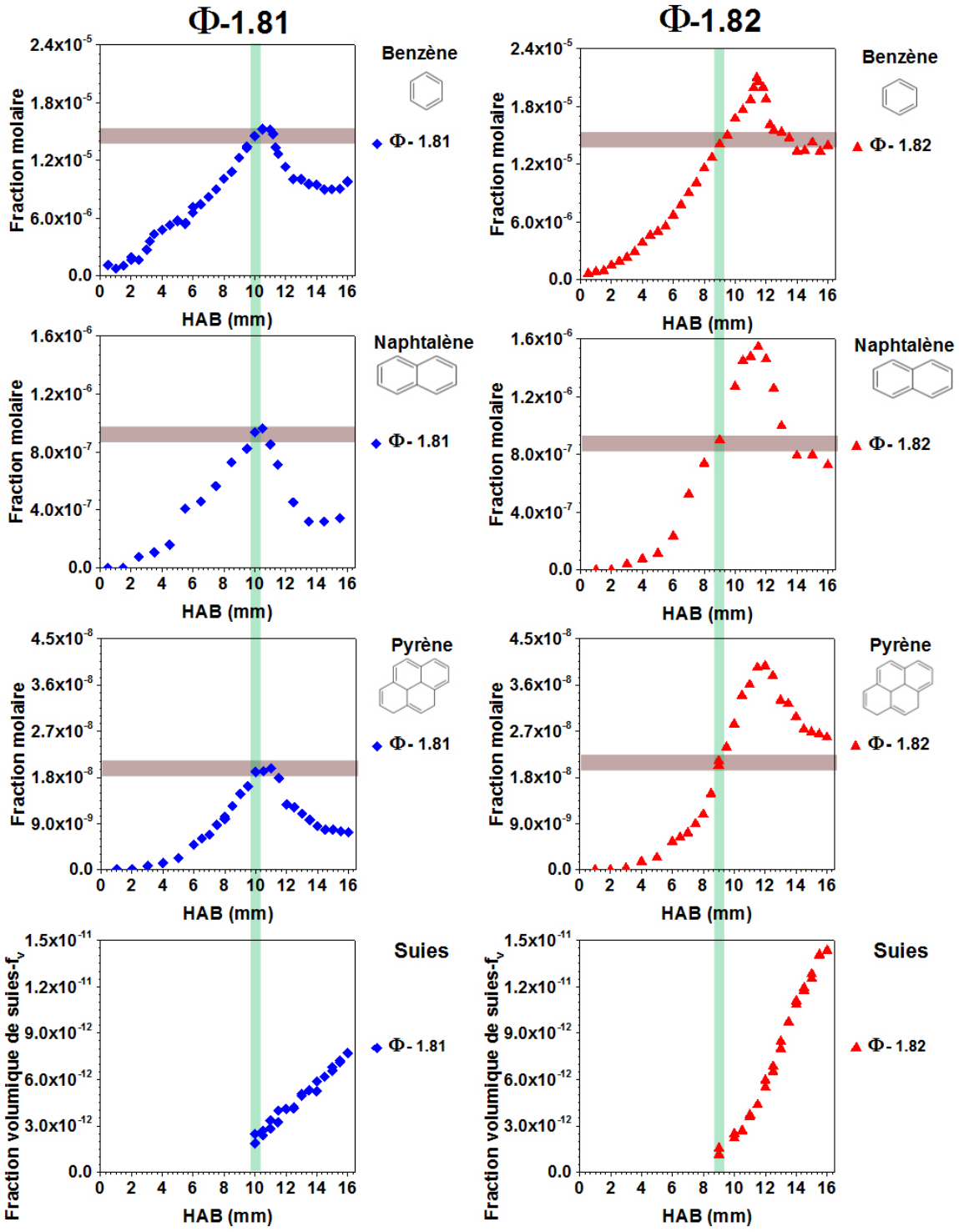


Figure 3. 38 :Fraction molaire de benzène, naphtalène , pyrène et fraction volumique de suies au point de démarrage de suies dans les deux flammes de nucléation Φ-1.82 et Φ-1.81.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Flamme	Fraction molaire des HAPs et fraction volumique de suies **au point de démarrage** de suies			
	Benzène	Naphtalène	Pyrène	Suies
Φ-1.81	1.45×10^{-5}	9.35×10^{-7}	1.91×10^{-8}	1.53×10^{-12}
Φ-1.82	1.41×10^{-5}	8.98×10^{-7}	2.03×10^{-8}	1.55×10^{-12}

Tableau 3. 5 : Fraction molaire des HAPs (benzène, naphtalène, pyrène) et fraction volumique de suies au point de démarrage des suies dans les flammes Φ-1.81 et Φ-1.82

- **Flamme de nucléation de méthane à basse pression (200 Torr)**

Dans le cadre des travaux de thèse de T. Mouton et publications associées [51,104,135], les profils de fraction molaire de naphtalène, pyrène et de fraction volumique de suies ont également été mesurés dans une flamme de nucléation de méthane à 200 Torr. Ces profils sont présentés sur la *Figure 3. 39*. Il est intéressant de noter que la fraction molaire de pyrène au point de démarrage des particules de suies dans cette flamme se situe autour de 20 ppb et donc très proche de la valeur mesurée dans notre flamme à pression atmosphérique. On note également que le point de démarrage des suies dans la flamme n'est pas nécessairement corroboré par le pic de fraction molaire des HAPs, notamment celui du pyrène. En effet, l'apparition des premières particules de suies est détectée avant le pic de profil de fraction molaire de pyrène dans la flamme de nucléation de méthane à pression atmosphérique alors que ces particules apparaissent légèrement après le pic de profil de pyrène dans la flamme de nucléation de méthane à basse pression.

Concernant la fraction volumique de suies mesurée dans la zone de démarrage des suies, on observe une augmentation d'un facteur 40 environ entre la flamme de nucléation à pression atmosphérique et celle à basse pression. Cette différence tend à montrer que la pression est également un facteur important pour le processus de nucléations [146,200] probablement par leur influence sur les vitesses et l'efficacité de collision des HAPs menant au processus de nucléation.

Enfin, on observe également que la fraction molaire de naphtalène mesurée dans la flamme de nucléation opérant à basse pression ($5.35 - 6.17\times10^{-7}$) est également proche de celle

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

déterminée dans la flamme à pression atmosphérique (8.98×10^{-7}). Ces résultats montrent donc une certaine cohérence entre les valeurs de fraction molaire des HAPs mesurées au démarrage du processus de nucléation dans ces deux types de flamme, pourtant stabilisées dans des conditions très différentes.

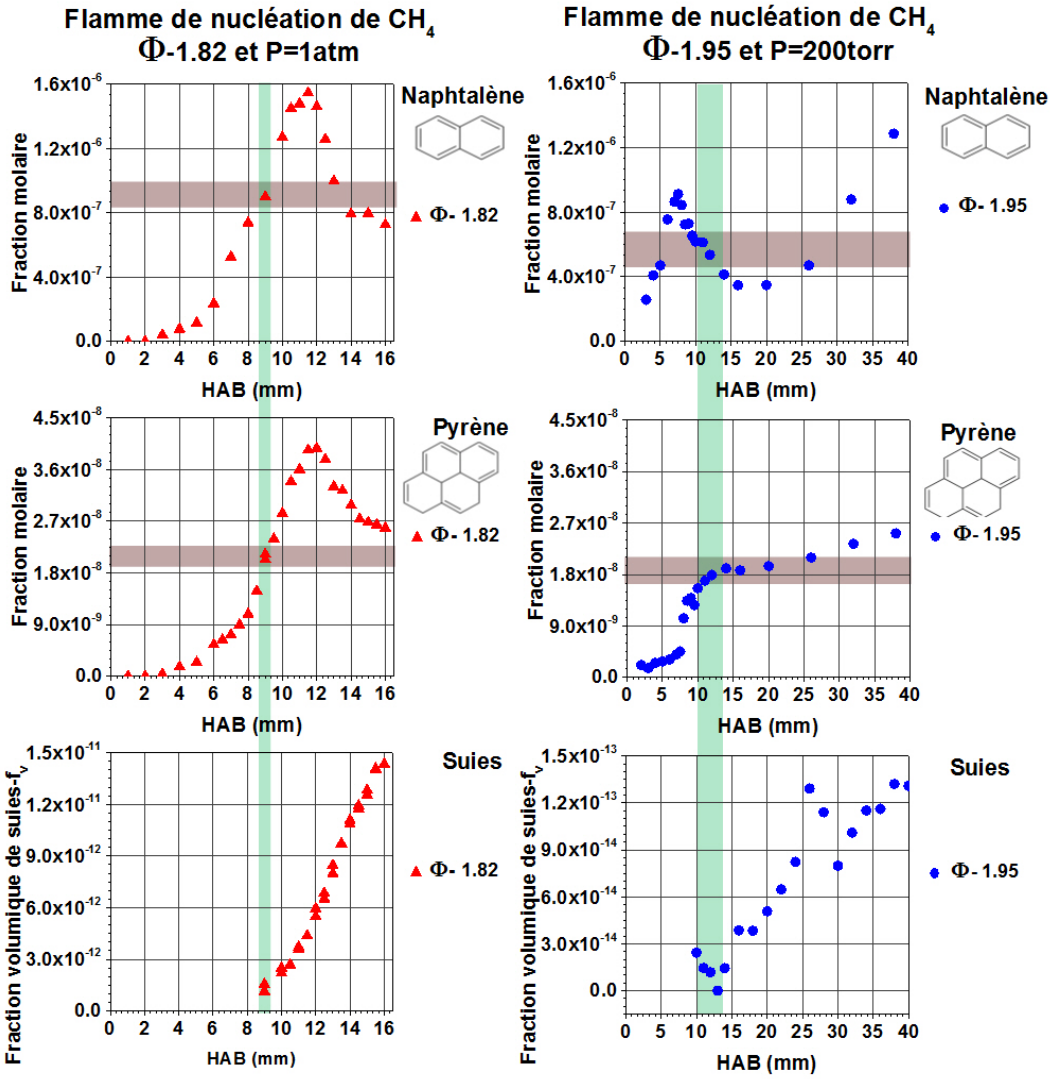


Figure 3. 39 : Profil de fraction volumique de suies et de fraction molaire de pyrène et naphtalène dans deux flammes de nucléation de méthane à pression atmosphérique et à 200 Torr. La zone de nucléation des suies correspondant au démarrage des particules de suies est indiquée en vert sur cette figure.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

➢ **Flammes de nucléation du gaz naturel et du butane**

En plus des flammes de méthane, nous nous sommes également intéressés à deux flammes supplémentaires stabilisées avec deux fuels différents :

- Une flamme de nucléation de butane (Φ-1.75) à pression atmosphérique [179]
- Une flamme de nucléation de gaz naturel (Φ-2.05) à 80 Torr [189].

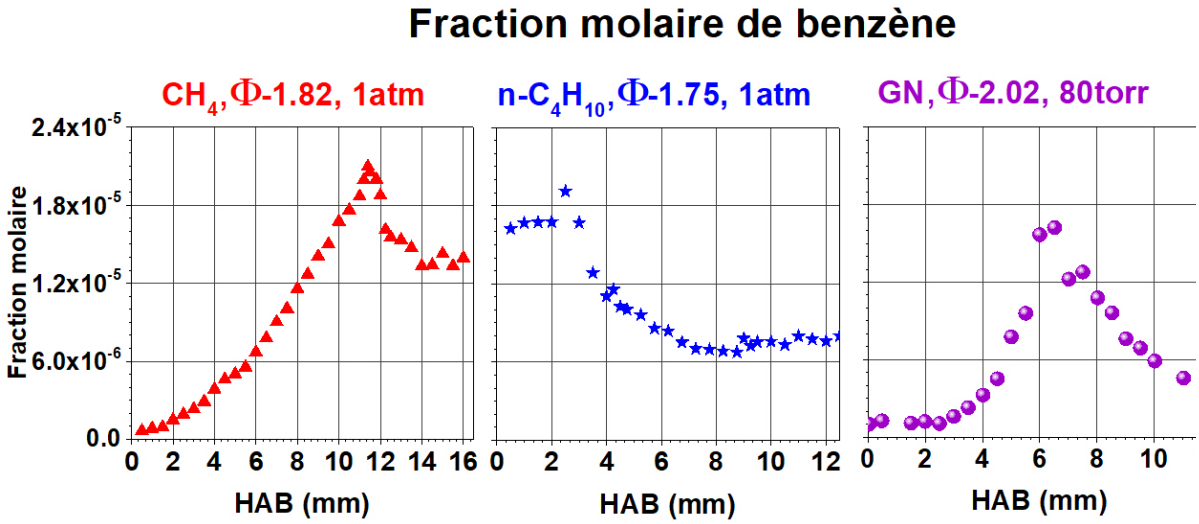


Figure 3. 40 : Profil de fraction molaire de benzène dans trois flammes de nucléation : Flamme de nucléation de méthane (CH_4) à 1atm, flamme de nucléation de n-butane (n-C_4H_{10}) [179] à 1atm et flamme de nucléation de gaz naturel (GN) à 80 Torr [189].

Les profils de benzène mesurés dans ces deux flammes et la flamme de nucléation Φ-1.82 sont reportés sur la *Figure 3. 40*. On observe que la valeur maximale des profils de benzène est quasiment similaire pour ces trois flammes. Comme dans le cas du pyrène, les fractions molaires de benzène sont similaires au démarrage du processus de nucléation pour des flammes stabilisées avec des fuels différents et à des pressions différentes.

Cette étude comparative amorce l'idée de l'existence d'une concentration « *seuil* » minimale en composés aromatiques nécessaire pour initier le déclenchement du processus de formation des suies. Il est intéressant de noter que cette concentration semble indépendante du type de fuel utilisé et de la pression de stabilisation des flammes étudiées. Cependant, ces hypothèses ont besoin d'être approfondies par une validation plus large notamment sur différentes familles chimiques de fuel. De telles études permettraient de mettre en évidence des éventuells conditions *« universelles »* en terme de concentration d'aromatiques menant à la

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

formation de particules. L'identification de telles conditions pourrait ainsi se révéler particulièrement utiles dans le cadre de la mise en place de législations visant à contrôler les émissions de particules fines et le développement de systèmes de combustion plus propres.

3.9. Conclusion

Les techniques LII et SMPS ont été utilisées pour mesurer l'évolution en taille des particules de suies avec la hauteur de la flamme afin d'identifier notamment les conditions de richesse permettant la stabilisation de flammes de nucléation. Les résultats obtenus montrent que la taille des particules de suies dans la flamme Φ-1.91 augmente avec la hauteur dans la flamme tandis que seules des suies naissantes sont formées dans les deux flammes Φ-1.81 et Φ-1.82. Dans ce cas, les particules de suie formées ne subissent pas de processus de croissance en taille avec la hauteur dans la flamme. Nous avons ainsi identifié deux flammes de nucléation Φ-1.81 et Φ-1.82 et une flamme suitée standard de référence Φ-1.91. On montre ainsi que la richesse de la flamme de nucléation n'est pas une valeur unique mais peut-être définie sur une certaine gamme de rapport méthane/oxygène. En revanche, ces flammes de nucléation ne sont pas identiques et se distinguent de par la quantité des suies formées augmentant avec la richesse.

La température maximale et la température dans la zone de formation des suies mesurées par thermocouple dans les trois flammes sont quasiment similaires. On observe que la formation des alcynes et des diènes considérés comme des précurseurs des HAPs et des suies est peu influencée par les faibles variations de richesse que nous avons définies pour nos flammes. En revanche, nous avons montré que la formation des aromatiques et des HAPs est beaucoup plus fortement dépendante de la richesse, et contribue donc de manière bien plus déterminante à la formation des particules de suies que les espèces aliphatiques.

Une nouvelle méthode a été développée dans le cadre de cette thèse pour déterminer le nombre de particules de suie dans une flamme en couplant les résultats de trois techniques LII, CRDS et SMPS. Les résultats que nous avons obtenus corroborent le fait que seules des particules de suies naissantes sont formées et accumulées dans la flamme de nucléation Φ-1.82 tandis l'accroissement de richesse dans la flamme Φ-1.91 a pour effet de déclencher des processus de croissance en taille bien mis en évidence par SMPS.

Nous avons montré qu'il existait une relation linéaire entre la concentration de pyrène au carré et le nombre de particules de suies mesurée dans la zone de la flamme située avant le pic de pyrène dans ces deux flammes. Ainsi, le pyrène apparaît comme une espèce clé caractérisant le processus de nucléation des particules de suies dans les flammes.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Enfin, l'étude de très faibles variations de la richesse de la flamme de nucléation montre que les HAPs jouent un rôle déterminant dans le déclenchement du processus de nucléation. On note également que bien que les fractions molaires maximales des espèces aromatiques mesurées dans les deux flammes de nucléation Φ-1.82, Φ-1.81 soient différentes, la gamme de fraction molaire correspondant au point de démarrage de formation des particules suies sont identiques dans ces deux flammes. Cette observation est également faite dans des flammes de nucléation stabilisées avec des fuels différents et pour des pressions différentes. On note en revanche une différence importante au niveau des fractions volumiques mesurées en fonction de la pression des flammes étudiées très probablement liée à une augmentation des probabilités de collisions des HAPs et donc à l'efficacité du processus de nucléation.

Enfin ces travaux ont permis d'envisager la possibilité d'un seuil minimal en terme de concentration d'aromatiques permettant le déclenchant du processus de nucléation. Il sera intéressant à l'avenir de vérifier, par un travail plus spécifique, cette hypothèse qui semble indépendante du type de fuel utilisé et de la pression de stabilisation des flammes étudiées.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 4 :

Impact de l'hydrogène sur le processus de formation de suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 4 : Impact de l'hydrogène sur le processus de formation de suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82

Après avoir caractérisé l'impact de la richesse sur la formation des suies, nous allons dans ce chapitre nous intéresser à celui de l'hydrogène, et plus particulièrement dans le cas des flammes de nucléation. Ce type de flamme constitue en effet un excellent outil pour caractériser spécifiquement l'impact de l'hydrogène sur le processus de nucléation. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était possible de stabiliser au moins deux flammes de nucléation, dans nos conditions expérimentales, en jouant sur la richesse du mélange (Φ-1.81 et Φ-1.82), ces deux richesses spécifiques pouvant être déterminées grâce aux techniques LII et SMPS.

Pour ce travail spécifique de caractérisation de l'impact de l'hydrogène sur la formation des suies, nous avons sélectionné la flamme Φ-1.82. Celle-ci apparaît en effet plus appropriée et plus pratique à étudier que la flamme Φ-1.81 car elle produit davantage de particules de suies, ce qui permet d'optimiser le rapport signal sur bruit de nos mesures et donc la précision des données obtenues. Pour ces raisons, nous avons choisi la flamme de nucléation Φ-1.82 comme flamme de référence pour identifier les effets chimiques de l'hydrogène. Ces effets ont été examinés de deux manières différentes que nous avons détaillées dans le chapitre 2. Rappelons que nous avons substitué de l'hydrogène à 1.8% de l'azote ou ajouté une quantité équivalente en hydrogène dans la flamme de référence. Ces faibles teneurs ont été choisies de manière à ne générer qu'une modification physique négligeable du front de flamme d'une part, et des profils de température au voisinage de la zone de formation des suies.

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les principales données expérimentales obtenues selon les deux procédés d'addition de l'hydrogène (substitution et ajout). Ces données se présentent sous la forme de profils de température, de fraction molaire des espèces gazeuses, de fraction volumique des suies ou encore de distribution en taille des particules. Ce chapitre s'achève par une discussion détaillée sur l'impact de l'hydrogène sur la formation de précurseurs des suies et des particules de suies naissantes.

4.1. Impact de la substitution de l'hydrogène

4.1.1. Température

La *Figure 4. 1* présente l'impact de la substitution de l'hydrogène sur le profil de température mesuré dans la flamme de nucléation Φ-1.82. La substitution de l'hydrogène

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

entraîne un décalage du profil de température vers la surface de brûleur. On note toutefois que la température maximale mesurée dans les deux flammes est quasiment similaire. Les températures maximales non corrigées des pertes radiatives sont 1532 K et 1556 K pour la flamme Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-S respectivement. La température adiabatique calculée en utilisant le logiciel Gaseq [187] confirme que la température de la flamme n'est pas impactée par la substitution de l'hydrogène (1820K et 1821K pour la flamme Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-S, respectivement).

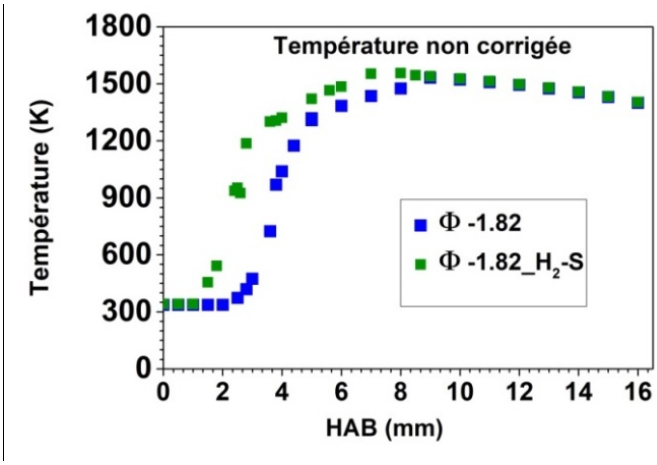


Figure 4. 1 : Impact de la substitution de l'hydrogène sur le profil de température dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

4.1.2. Cas des réactifs et des produits de combustion

Les profils de fraction molaire des réactifs (CH_4 et O_2) et produits de combustion (CO, CO_2, H_2, H_2O) sont présentés sur la *Figure 4. 2* pour les deux flammes. Pour l'ensemble de ces espèces, la substitution de l'hydrogène décale leur profil de fraction molaire de 2 mm vers la surface de brûleur. Il est à noter que ce décalage est également observé dans le cas des espèces intermédiaires présentées plus loin. Cette observation est un fort indicateur de l'augmentation de la vitesse de propagation de flamme due à la présence de l'hydrogène dans le système initial. Les calculs de vitesses de propagation à 298 K et 1 atm dans les flammes Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-S effectués en utilisant le model GRI 3 [201] confirment cette hypothèse. La vitesse de propagation de la flamme Φ-1.82_H_2-S (9.50 cm/s) est en effet plus élevée que celle de la flamme Φ-1.82 (8.79 cm/s).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

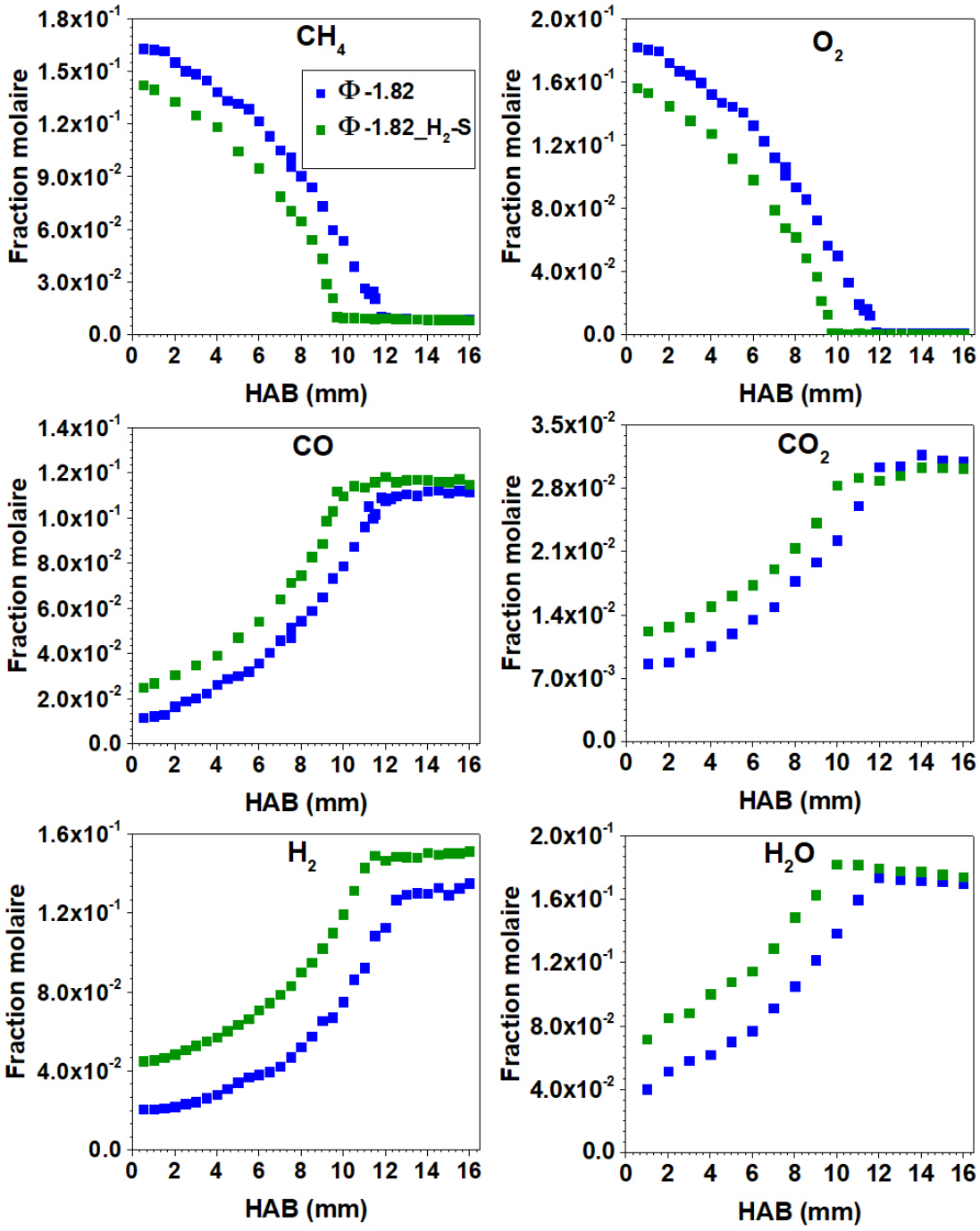


Figure 4. 2 : Impact de la substitution de l'hydrogène sur la consommation des réactifs (CH_4, O_2) et la formation des produits de combustion (CO, CO_2, H_2 et H_2O) dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

L'augmentation de la vitesse de propagation de la flamme s'explique par l'augmentation de la vitesse de la réaction de ramification qui prend place à haute température : $H + O_2 = OH + O$ [202,203]. En effet, cette réaction est très sensible à la quantité d'atomes d'hydrogène et d'oxygène. La quantité de O_2 étant fixée, l'augmentation de la vitesse de la réaction de ramification est très probablement due à l'augmentation des atomes H, plus présents dans la flamme Φ-1.82_H_2-S.

La substitution de l'hydrogène augmente la fraction molaire de CO, CO_2 et H_2O dans les zones de préchauffage et de front de flamme à cause du décalage de profils vers la surface de brûleur tandis que leur fraction molaire dans la zone des gaz brûlés est quasiment similaire (*Figure 4. 2*). On note toutefois que la présence de H_2 a tendance à augmenter la fraction molaire maximale de CO. La substitution de l'hydrogène augmente de 12 % la fraction molaire maximale de l'hydrogène dans la zone des gaz brulés de flamme de nucléation Φ-1.82.

Les études de la littérature [96,101,204–206] ont montré que l'introduction d'hydrogène dans la flamme peut induire plusieurs effets qu'il n'est pas toujours simple d'isoler les uns des autres. Très souvent, l'impact de H_2 est difficile à interpréter car il résulte de la combinaison de trois effets qui sont l'effet thermique, l'effet de dilution et l'effet chimique. Le choix des conditions expérimentales des flammes étudiées dans le cas de la substitution permet de négliger l'effet thermique de l'hydrogène. En effet, l'impact de la substitution de l'hydrogène sur la température maximale de la flamme est négligeable. Pour vérifier l'effet de dilution de l'hydrogène dans la flamme de nucléation, nous avons substitué de l'hélium à 1.8 % de l'azote. La capacité calorifique et les propriétés de transport d'hélium sont assez similaires à celles de l'hydrogène [205]. La *Figure 4. 3* présente l'effet de substitution de l'hélium sur la consommation des réactifs (CH_4, O_2) et produits de combustion (CO, H_2). On n'observe aucun changement de profils de fraction molaire de ces espèces. L'effet de décalage des profils de fraction molaire des réactifs et produits finals vers la surface de brûleur peut donc être attribué à l'effet chimique de l'hydrogène.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

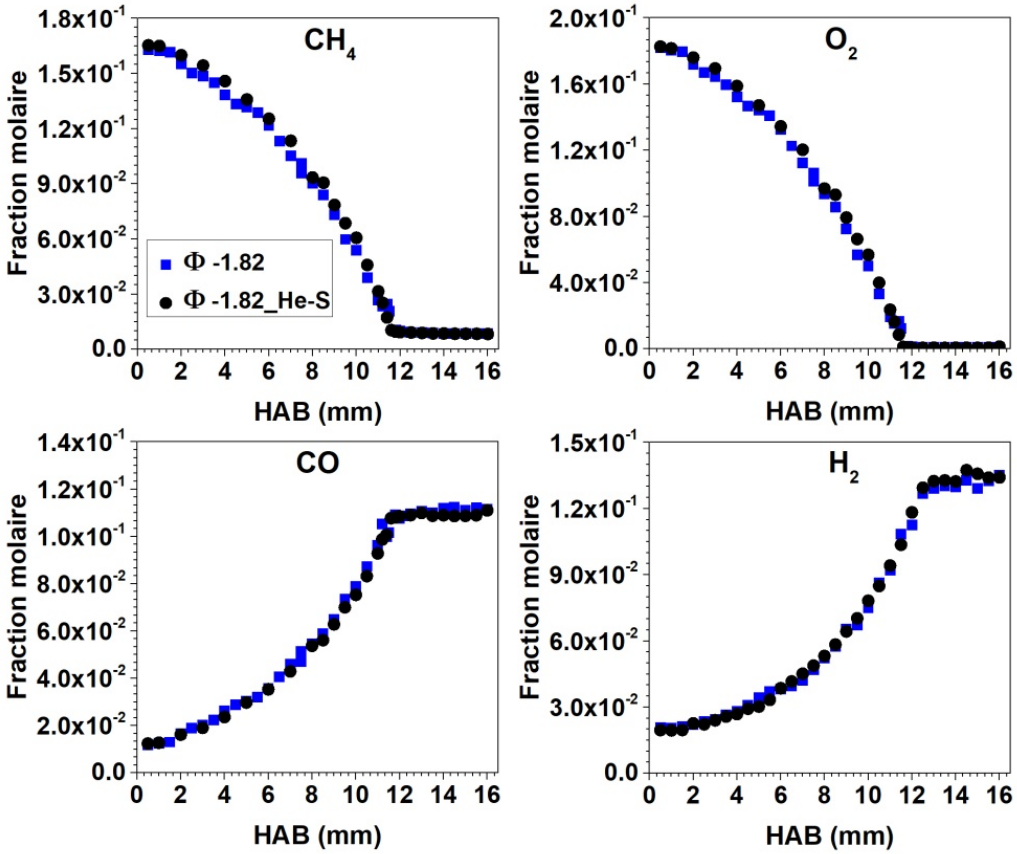


Figure 4. 3 : Impact de la substitution de l'hélium sur la consommation des réactifs (CH_4,O_2) et la formation des produits de combustion (CO, H_2) dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

4.1.3. Cas des espèces intermédiaires aliphatiques

Les *Figure 4. 4 et 4.5* présentent l'impact de la substitution de l'hydrogène sur la formation des espèces aliphatiques C2 - C4 dans la flamme de nucléation Φ-1.82. Les profils de ces espèces aliphatiques sont décalés vers la surface du brûleur quand l'hydrogène est substitué dans la flamme. Nous avons expliqué plus haut les raisons de cette augmentation de la réactivité globale dans la flamme méthane-H_2. D'un point de vue quantitatif, on note que la fraction molaire maximale et l'allure des profils de ces espèces ne sont quasiment pas affectées. Nous verrons plus loin que ces perturbations minimales de la formation des espèces aliphatiques par la substitution de l'hydrogène permettent de cibler l'impact de l'hydrogène sur la formation de quelques précurseurs clés des particules de suies ainsi que sur le processus de nucléation des suies naissantes. Les travaux antérieurs de notre laboratoire ont montré que des effets significatifs de l'hydrogène sur les espèces aliphatiques étaient possibles à partir d'une fraction d'hydrogène supérieure à 40 % par rapport au fuel [14,97,192].

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

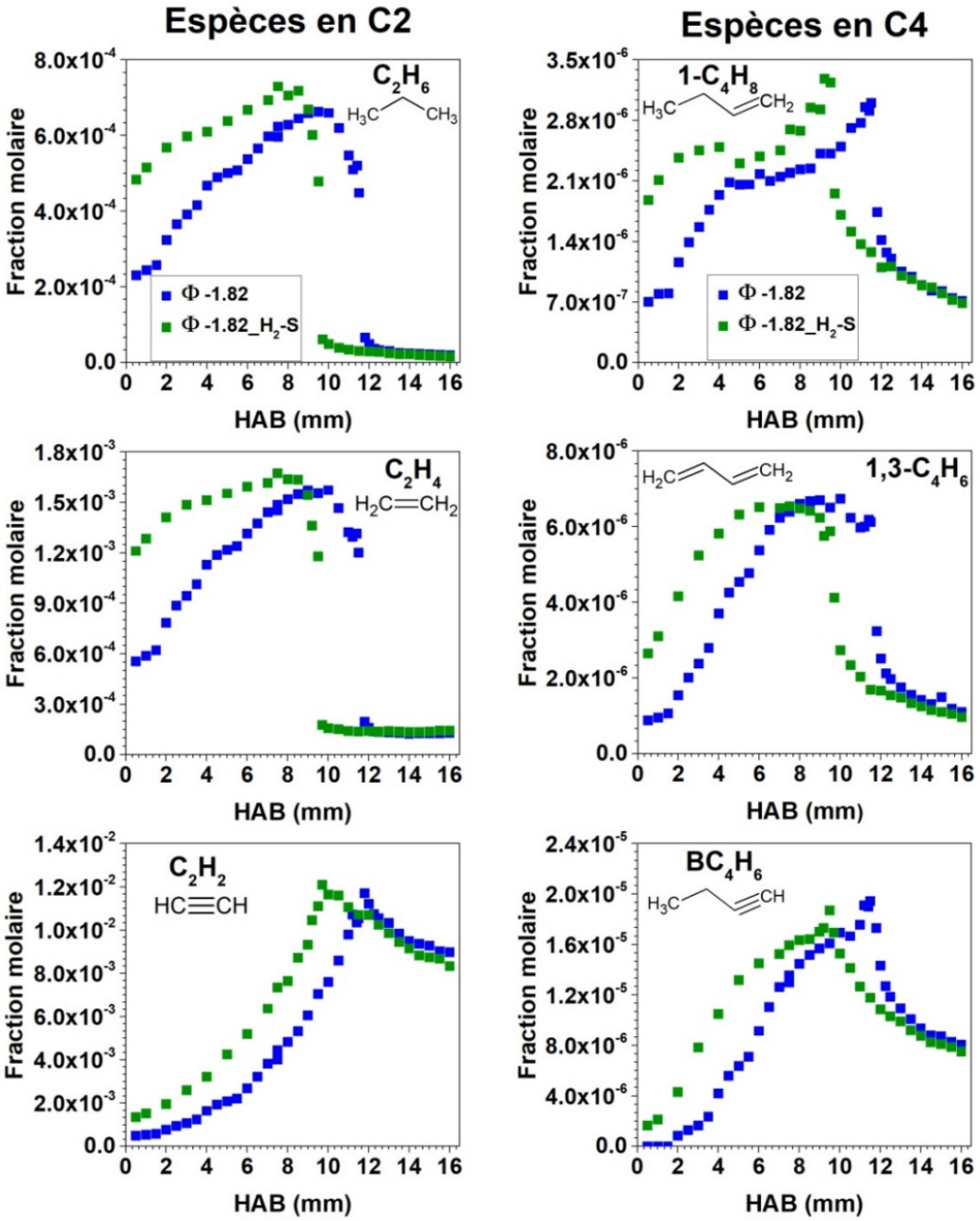


Figure 4. 4 : Impact de la substitution de l'hydrogène sur la formation des espèces en C2 [éthane (C_2H_6), éthylène (C_2H_4) et acétylène (C_2H_2)] et sur la formation des espèces en C4 [1-butène (1-C_4H_8), 1,3- butadiène (1,3-C_4H_6) et 1-butyne (BC_4H_6)] dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

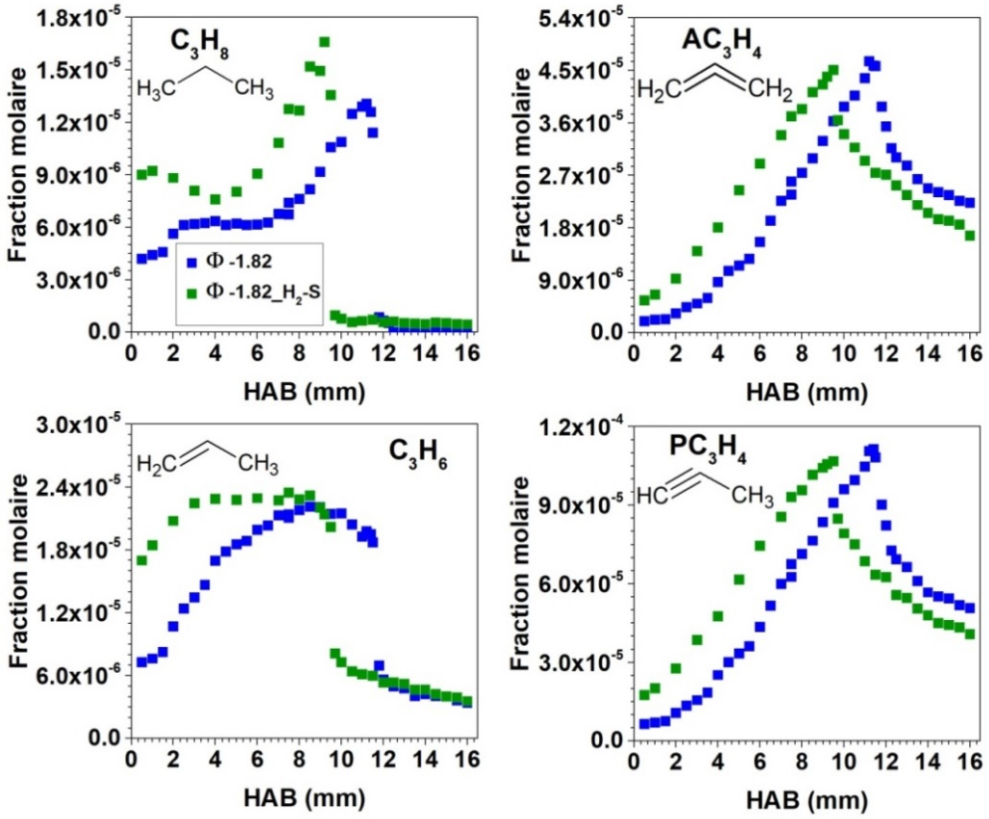


Figure 4. 5 : Impact de substitution de l'hydrogène sur la formation de propane (C_3H_8), de propène (C_3H_6), d'allène (AC_3H_4) et de propyne (PC_3H_4) dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

En résumé, la substitution de l'hydrogène n'impacte quasiment pas les fractions molaires maximales des réactifs, des produits et des espèces intermédiaires aliphatiques.

4.1.4. Cas des espèces aromatiques et des particules de suies

La *Figure 4. 6* présente l'impact de la substitution de l'hydrogène sur la formation du benzène, du naphtalène, du pyrène et des particules de suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82. Pour les mêmes raisons que précédemment, nous avons observé que la substitution de l'hydrogène décale les profils de fraction molaire des espèces aromatiques vers la surface de brûleur. Par contre, le point de démarrage des suies est quasiment identique dans les deux flammes. Sur le plan quantitatif, la substitution de l'hydrogène diminue ici sensiblement la fraction molaire maximale des espèces aromatiques analysées dans ce travail. Il est à souligner que cette diminution dépend de la masse molaire du composé. Plus celle-ci est grande, plus la diminution observée est significative. Dans ces conditions, nous observons également un effet

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

inhibiteur de l'hydrogène sur la fraction volumique des suies. Ce résultat confirme ainsi le rôle majeur des composés aromatiques dans les processus de formation des suies.

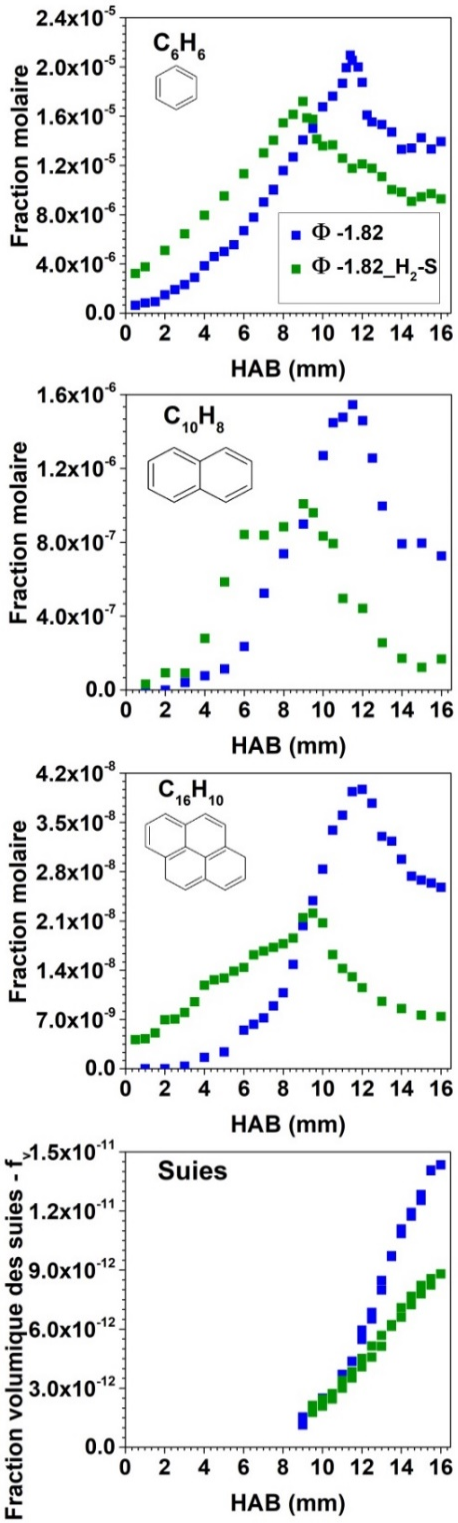


Figure 4. 6 : Impact de la substitution de l'hydrogène sur la formation de benzène, naphtalène, pyrène et particules de suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

L'étude de l'impact de la substitution de l'hélium sur la formation du benzène et des espèces aliphatiques a aussi été réalisée dans la flamme de nucléation Φ-1.82 afin d'écarter un éventuel effet de la dilution de l'hydrogène sur ces espèces. La *Figure 4. 7* et *Figure IV_S 1* présentée dans la partie annexe du chapitre 4 montrent que les profils de fraction molaire de ces espèces mesurés dans la flamme de méthane avec et sans hélium sont identiques. Ainsi, l'effet de diminution de la formation des espèces aromatiques n'est pas dû à un effet de dilution, mais très probablement à un effet chimique de l'hydrogène.

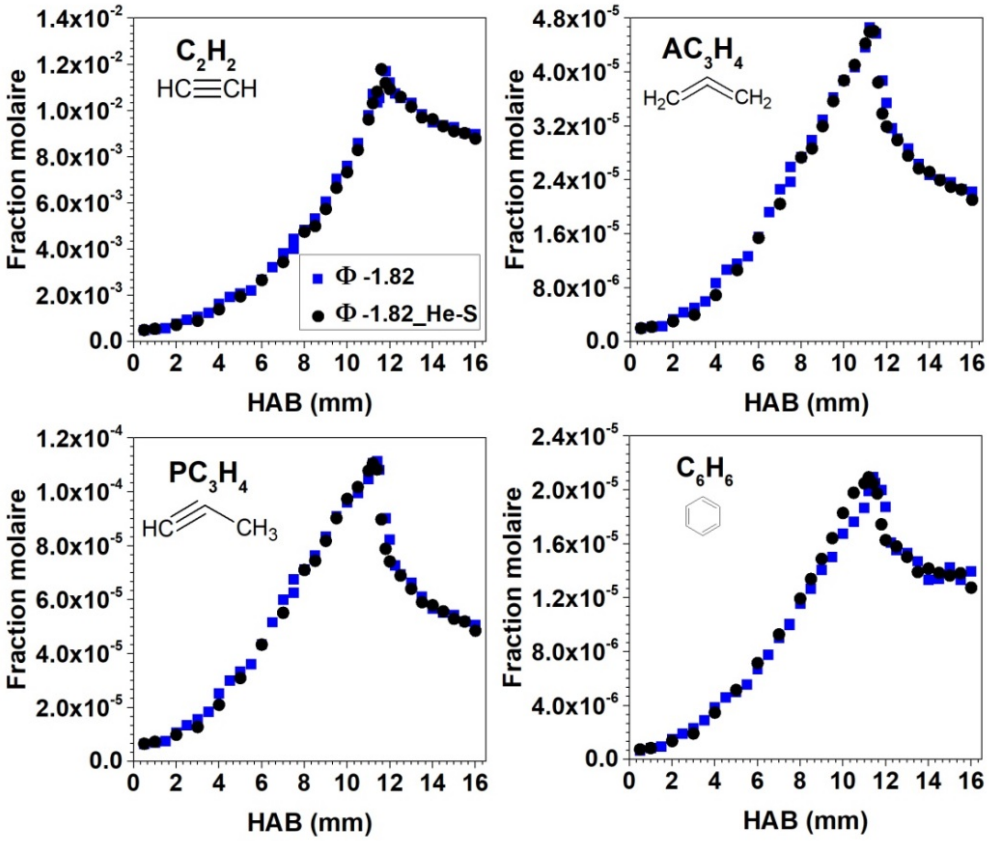


Figure 4. 7 : Impact de la substitution de l'hélium sur la formation d'acétylène, de propyne, d'allène et de benzène dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

4.1.5. Distribution en taille des particules de suies

4.1.5.1 Résultats obtenus par LII

La *Figure 4. 8* présente l'impact de la substitution de l'hydrogène sur le temps de décroissance des signaux LII et sur les courbes de fluence mesurées en fonction de la hauteur dans la flamme de nucléation. Ces résultats constituent la première étude, à notre connaissance,

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

de l'impact de l'hydrogène sur la formation des particules de suies naissantes dans une flamme de nucléation. Premièrement, on observe que les courbes de fluence ne sont pas altérées quand l'hydrogène est substitué dans la flamme de nucléation, indiquant donc que les propriétés optiques des suies sont probablement inchangées quand l'hydrogène est substitué.

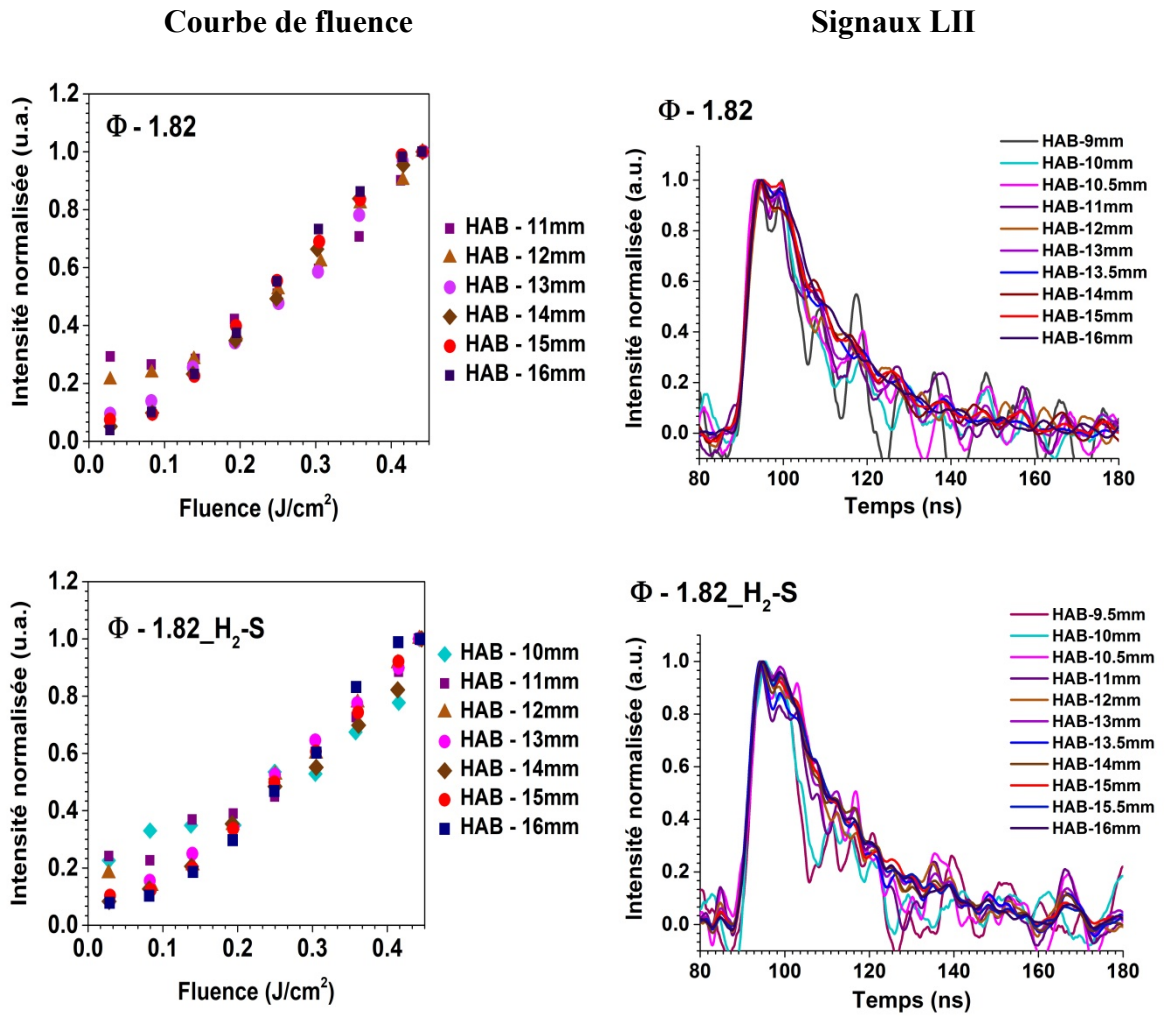


Figure 4. 8 : Courbes de fluence normalisées (à gauche) et décroissances temporelles normalisées (à droite) obtenues à une fluence de 0.415 J/cm² pour la flamme Φ-1.82 et Φ-1.82_H₂-S.

Deuxièmement, on observe que les temps de décroissance correspondant aux signaux LII ne sont pas non plus affectés par la substitution de l'hydrogène. En effet, comme on peut le voir sur la *Figure 4. 9*, les temps de décroissance mesurés en fonction de la hauteur dans la flamme à 1/*e* sont quasiment identiques dans les deux flammes (autour de 21 – 24 ns). Comme le temps de décroissance est directement lié à la taille des particules de suies [115,116], on peut

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

donc en conclure que la substitution de l'hydrogène a peu d'influence sur la distribution en taille des particules de suies.

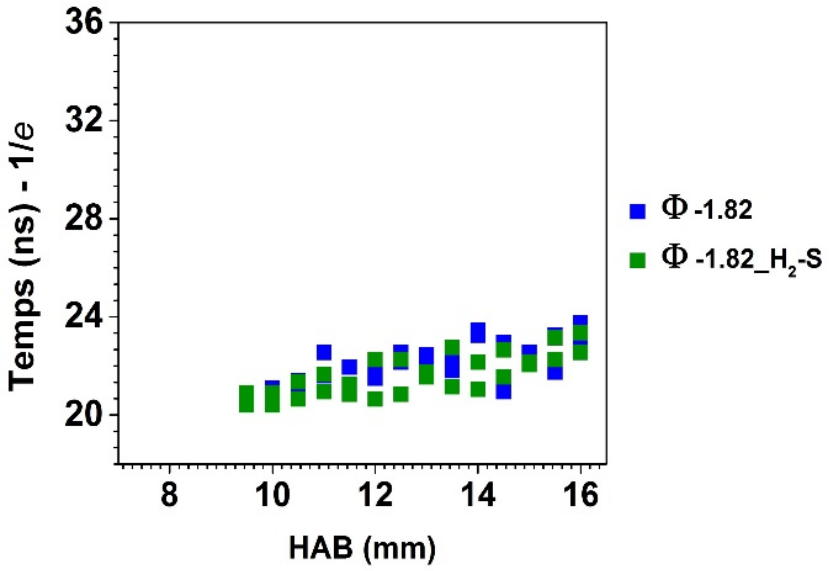


Figure 4. 9 : Temps de décroissance mesurés à 1/e du pic temporel de la flamme de nucléation Φ-1.82 (bleu) et Φ-1.82_H_2-S (vert).

4.1.5.2 Résultat obtenus par SMPS

La *Figure 4. 10* présente l'impact de la substitution de l'hydrogène sur la distribution en taille des particules de suies mesurée par SMPS en fonction de la hauteur dans la flamme de nucléation Φ-1.82. On remarque ainsi que cette distribution est constante sur toute la hauteur de la flamme confirmant l'interprétation des signaux LII et le fait que la substitution de l'hydrogène n'influence pas ou très peu la distribution en taille des particules de suies. Il est à noter que les premières mesures de particules de suies détectées par SMPS sont obtenues un peu plus haut dans la flamme par rapport aux mesures LII. Nous pensons que ce décalage entre les 2 méthodes est lié d'une part à la meilleure sensibilité de la technique LII et d'autres part à l'introduction de la sonde de prélèvement utilisée pour les mesures SMPS qui peut engendrer un tel décalage du point de démarrage des suies.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

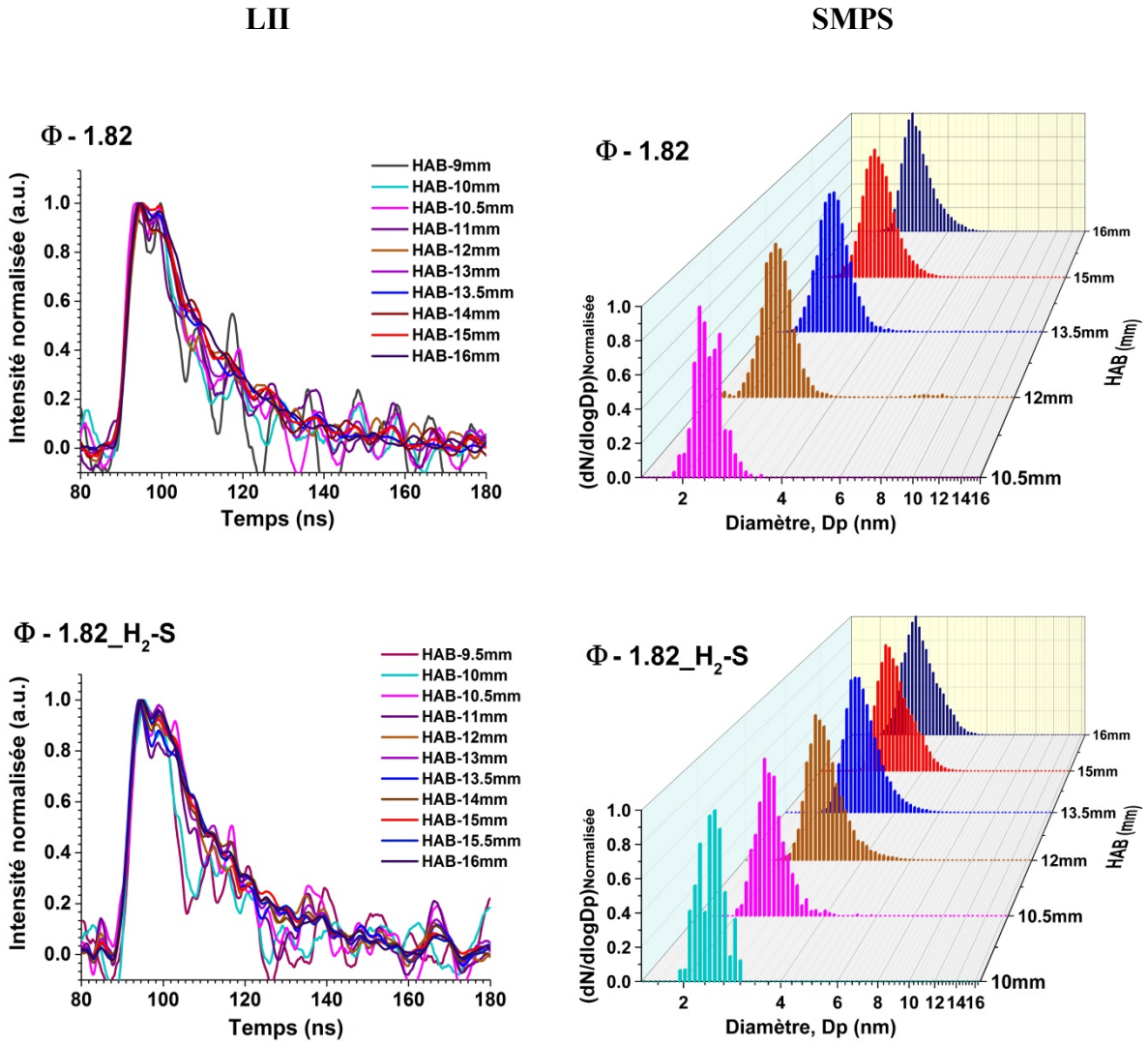


Figure 4. 10 : Impact de substitution de l'hydrogène sur l'évolution de taille des particules de suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

Afin d'approfondir l'analyse de ces résultats, nous avons mis à profit la méthode décrite dans le chapitre 3 pour caractériser plus finement l'évolution en taille et nombre des particules formées dans la flamme Φ-1.82_H_2-S. Cette analyse montre que les distributions en taille obtenues par SMPS peuvent être fittées par deux fonctions log-normales caractérisant 2 modes de particules dont le diamètre moyen évolue peu avec la hauteur. Les résultats de ces fits sont présentés sur la *Figure 4. 11*.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

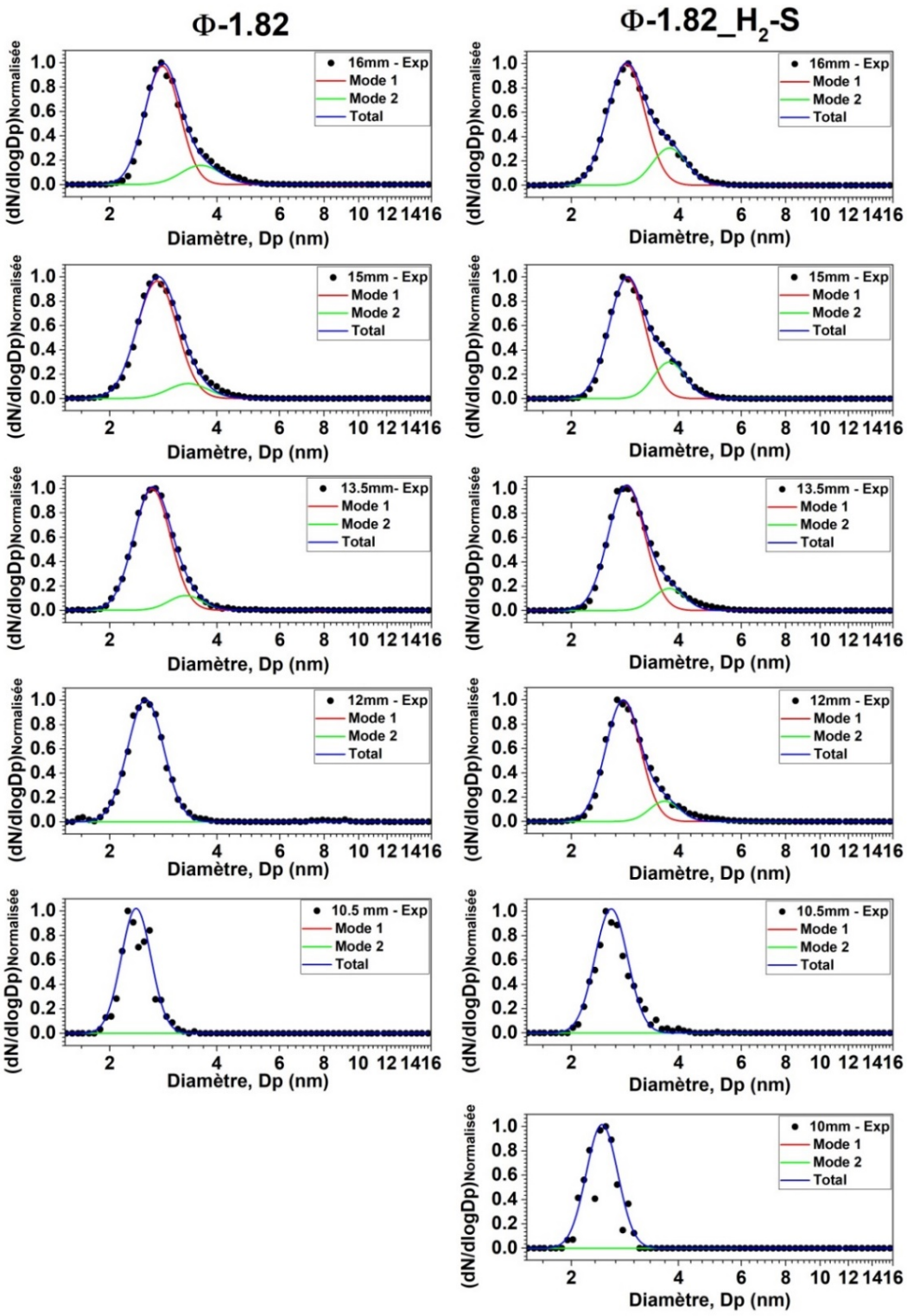


Figure 4. 11 : Distribution normalisée en taille de particules de suies en fonction de la hauteur au brûleur dans la flamme Φ-1.82, Φ-1.82_H_2-S. Symbole : résultat expérimental, ligne rouge : mode 1, ligne verte : mode 2 et ligne bleue : somme de mode 1 et 2.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

L'analyse de ces données SMPS met en évidence la formation d'un mode principal, présent tout le long de la hauteur de la flamme et centré autour d'un diamètre de 2.6 ± 0.2 nm, et un mode secondaire centré autour de 3.6 ± 0.2 nm apparaissant à partir de 12 mm dans la flamme Φ-1.82_H_2-S et 13.5 mm dans la flamme Φ-1.82.

Pour compléter cette caractérisation, nous avons reporté sur les *Figure 4. 12* et *Figure 4. 13* l'évolution des diamètres moyens des deux modes et des écarts types géométriques correspondant en fonction de la hauteur dans les flammes. On note ainsi que l'écart type géométrique n'est pas non plus influencé par la substitution de l'hydrogène et reste constant sur toute la hauteur de la flamme. Cette analyse confirme donc clairement que la substitution de l'hydrogène n'a que très peu d'impact sur la distribution en taille des particules de suies dans la flamme de nucléation.

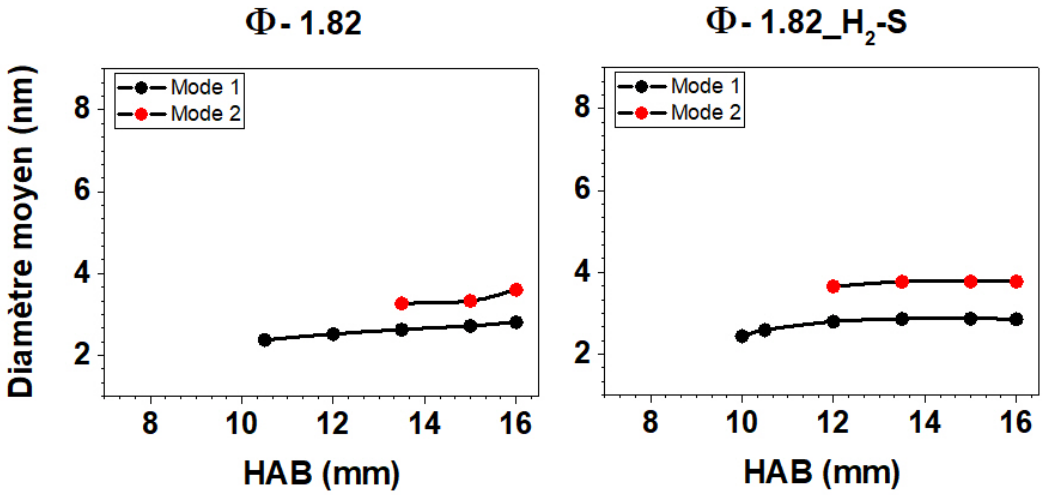


Figure 4. 12 : Diamètre moyen des particules de suie en fonction de la hauteur dans les flammes Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-S.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

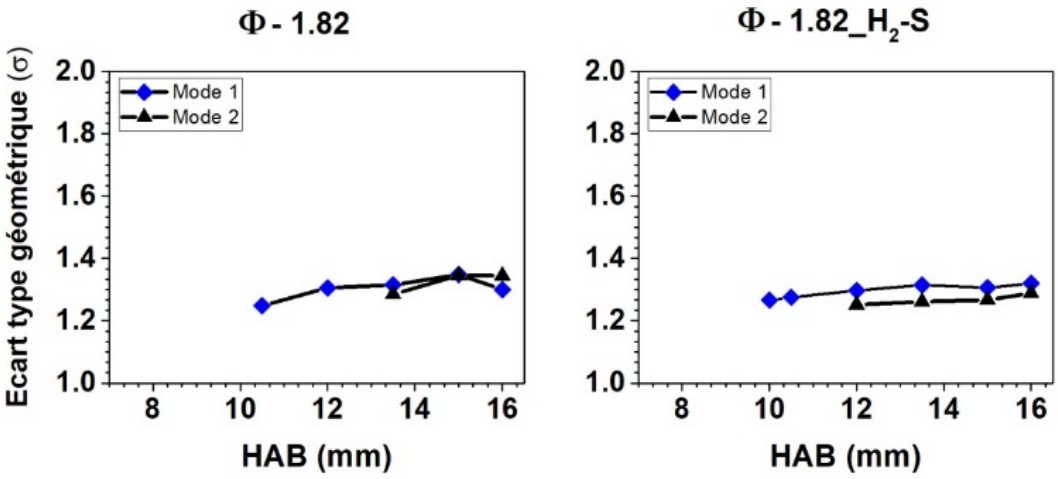


Figure 4. 13 : Ecart type des diamètres moyens des deux modes de particules de suie en fonction de la hauteur dans les flammes Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-S.

4.1.6. Analyse de l'évolution du nombre des particules de suies

Comme nous venons de le voir, la distribution de taille des particules de suies formées dans la flamme de nucléation n'est quasiment pas impactée par la substitution de l'hydrogène. En revanche, on observe clairement sur la *Figure 4. 6* une diminution de la fraction volumique de suies liée à la substitution de l'hydrogène. La taille des particules étant quasi-inchangée entre les deux flammes étudiées, cette diminution de la fraction volumique est donc essentiellement liée à une diminution du nombre de particules de suies formées dans la flamme Φ-1.82_H_2-S. Pour caractériser cette diminution en quantité absolue, nous avons utilisé la même méthode qu'au chapitre 3 pour déterminer le nombre de particules à partir des distributions en taille obtenues par SMPS et des mesures de fraction volumique de suies déterminées par CRDS en fonction de la hauteur. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la *Figure 4. 14* pour les flammes Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-S.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

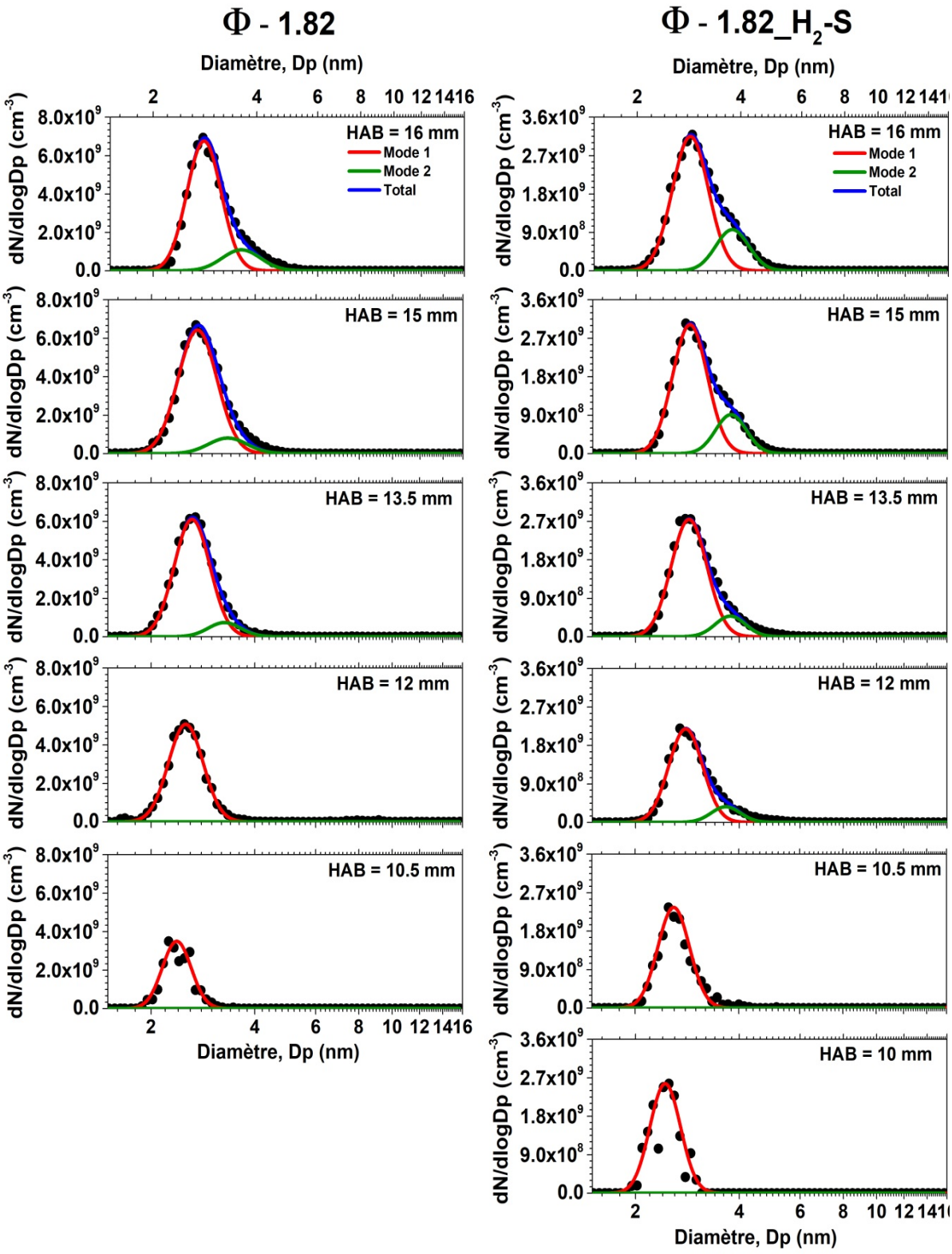


Figure 4. 14 : Distribution réelle en taille des particules de suies en fonction de la hauteur dans deux flammes Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-S. Ligne rouge : mode 1, ligne verte : mode 2 et ligne bleue : somme de mode 1 et 2.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

A partir de l'analyse des distributions en taille des particules reportées sur la figure précédente, on peut ainsi déterminer les profils des nombres de particules pour chacun des deux modes en fonction de la hauteur dans les flammes. Ces profils sont représentés sur la *Figure 4. 15.* Le mode 1 traduit le processus de nucléation des particules de suies naissantes. Le mode 2 indique une légère croissance en taille d'une fraction très minoritaire de ces particules de suies naissantes probablement par réactions de surface avec les espèces gazeuses environnement. En effet, le nombre de particules de suies de mode 1 dans les deux flammes est largement supérieur à celui de mode 2 sur toute la hauteur de la flamme.

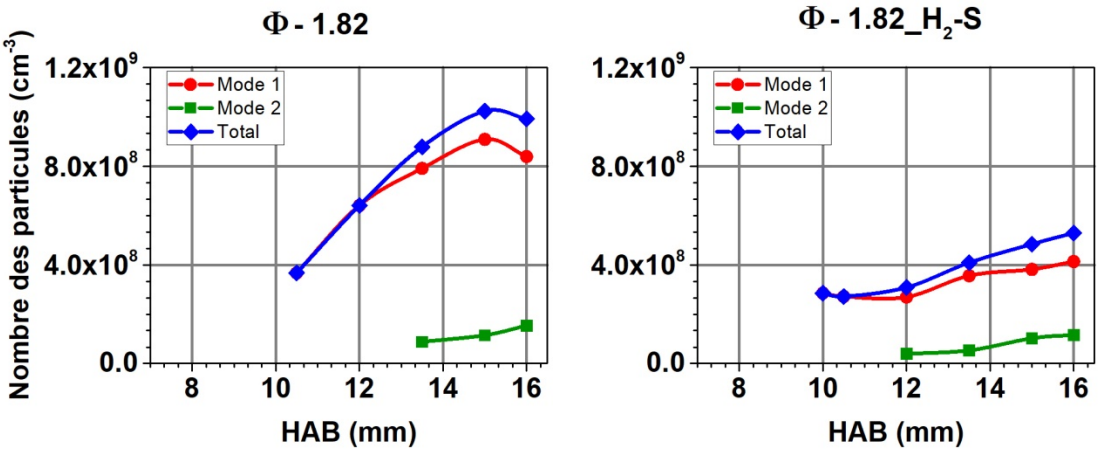


Figure 4. 15 : Impact de la substitution de l'hydrogène sur le nombre des particules de suies dans la flamme Φ-1.82.

Comme on peut le voir sur la *Figure 4. 15*, le nombre total maximal de particules de suies formées dans la flamme Φ-1.82_H_2-S est divisé par 2.1 à par rapport à la quantité de suie formée dans la flamme Φ-1.82. Cette analyse montre donc un impact très important de la faible substitution de l'hydrogène (1.8 %) sur la formation en nombre des particules de suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82. Nous avons vu dans le chapitre 3 que la concentration de pyrène était un bon traceur et indicateur du processus de formation des suies. Aussi, il est donc très probable que la diminution importante du nombre de particules de suie puisse être directement imputée à la diminution sensible de la fraction molaire de pyrène également observée dans la zone de formation des suies dans la flamme Φ-1.82_H_2-S. Cette analyse sera évidemment à confirmer par un travail de modélisation à venir qui n'a pas pu être réalisée, faute de temps, au cours de cette thèse.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.2. Impact de l'ajout de l'hydrogène

4.2.1. Température

La *Figure 4. 16* présente les profils mesurés de température dans la flamme Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-A. A la différence de la substitution, l'ajout de l'hydrogène dans la flamme de nucléation de méthane n'entraîne pas de déplacement de la position du profil de température. De même, il n'impacte quasiment pas la température maximale de la flamme. En effet, les températures maximales non-corrigées des pertes radiatives des flamme Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-A sont de 1532 K et 1512 K respectivement. Les températures adiabatiques de ces deux flammes calculées par le logiciel Gaseq, qui sont de 1820 K pour la flamme Φ-1.82 et 1805 K pour la flamme Φ-1.82_H_2-A confirment le faible impact de H_2 sur la température mesurée de la flamme dans ces conditions d'ajout d'hydrogène.

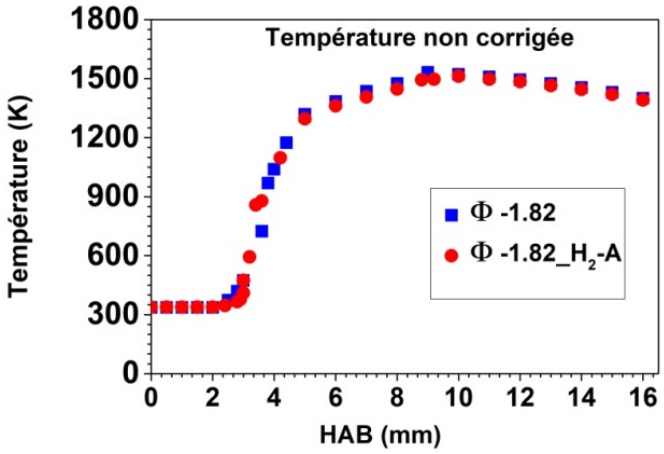


Figure 4. 16 : Impact de l'ajout d'hydrogène sur le profil de température dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

4.2.2. Cas des réactifs et des produits de combustion

La *Figure 4. 17* montre l'impact de l'ajout de l'hydrogène sur la consommation des réactifs (CH_4, O_2) et la formation des produits de combustion (CO, CO_2, H_2, H_2O) dans la flamme de nucléation Φ-1.82. Les profils de fraction molaire des réactifs (CH_4, O_2) et produits de combustion (CO, CO_2, H_2O) sont localisés aux mêmes positions dans les deux flammes, suggérant donc une vitesse de propagation identique des deux flammes. Les calculs de vitesse de propagation de la flamme en utilisant le modèle GRI 3 [201] confirment que la vitesse de propagation de la flamme Φ-1.82 (8.79 cm s^{-1}) est quasiment similaire avec celle de la flamme Φ-1.82_H_2-A (8.82 cm s^{-1}).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

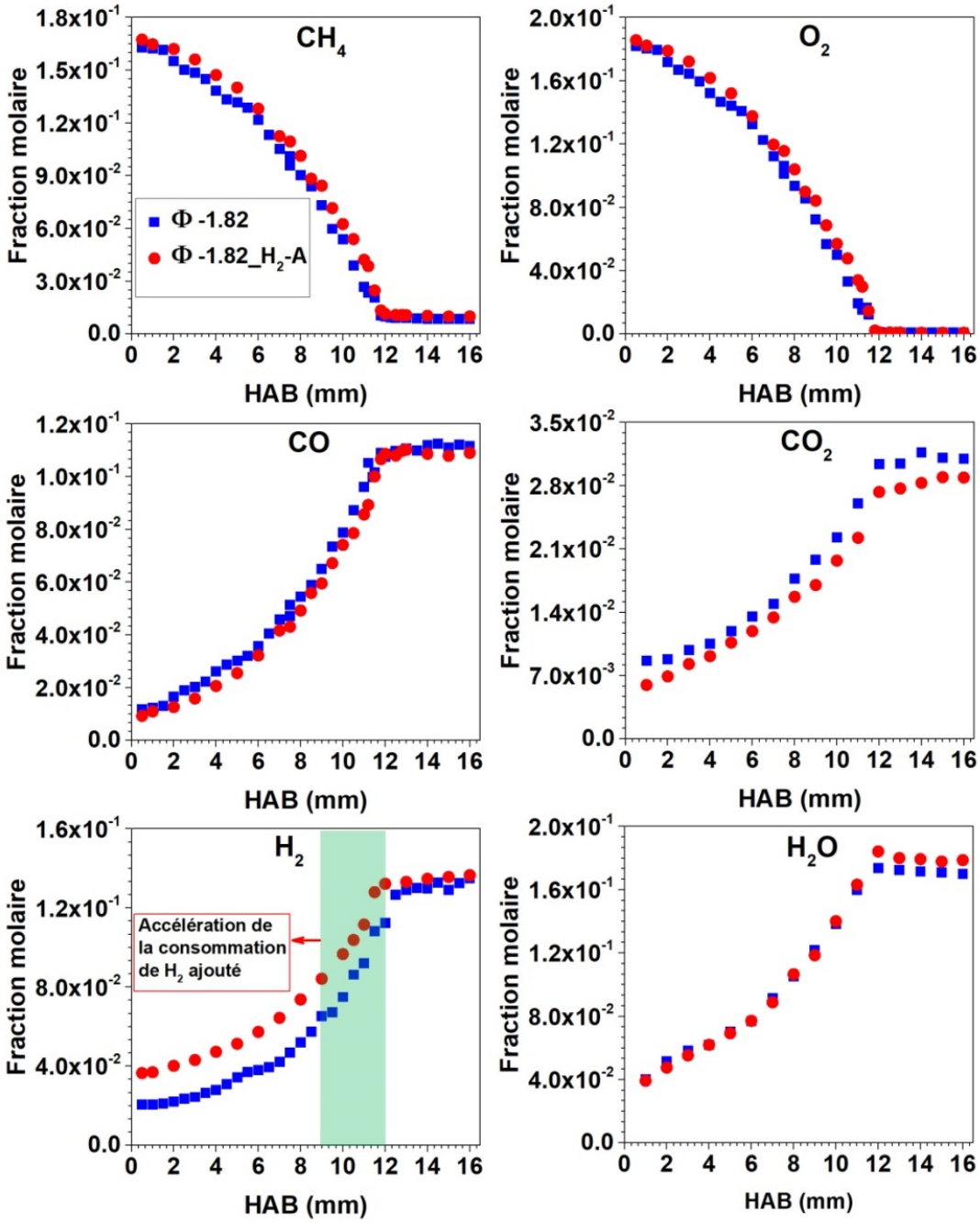


Figure 4. 17 : Impact d'ajout de l'hydrogène sur la consommation des réactifs et la formation des produits de combustion dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Les fractions molaires d'hydrogène mesurées dans la zone des gaz frais et dans la zone réactionnelle (0-12 mm) dans la flamme Φ-1.82_H_2-A sont plus élevées que dans la flamme Φ-1.82 du fait de la quantité de l'hydrogène ajoutée. En revanche, la fraction molaire d'hydrogène mesurée dans la zone des gaz brûlés (12-16 mm) est quasiment identique dans ces deux flammes. A partir de 9 mm, on note que le profil de fraction molaire de H_2 de la flamme Φ-1.82_H_2-A s'incurve plus rapidement que celui de la flamme de référence pour atteindre finalement une valeur maximale similaire à celle de la flamme Φ-1.82 à la fin de la zone réactionnelle. La zone de rapprochement des profils, correspondant à l'augmentation de la consommation de H_2 dans la flamme Φ-1.82_H_2-A par rapport à la flamme de référence, est indiquée par la zone verte sur la *Figure 4. 17*. Ces résultats montrent ainsi que la quantité d'hydrogène ajoutée dans la flamme de nucléation est fortement consommée dans la zone 9 - 12 mm.

4.2.3. Cas des espèces intermédiaires aliphatiques

L'ajout de l'hydrogène n'influence quasiment pas la formation des espèces intermédiaires aliphatiques comme on peut le voir sur les *Figure 4. 18 et 4.19*. Pour l'ensemble de ces espèces, la position des profils de fraction molaire est identique dans les deux flammes de méthane avec et sans hydrogène. Sur le plan quantitatif, les valeurs de fraction molaire mesurées pour l'ensemble de ces espèces sont également quasi-identiques dans les deux flammes, excepté pour l'acétylène, le 1-butyne, l'allène et le propyne dont les profils font apparaître une légère augmentation dans la zone des gaz brulés.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

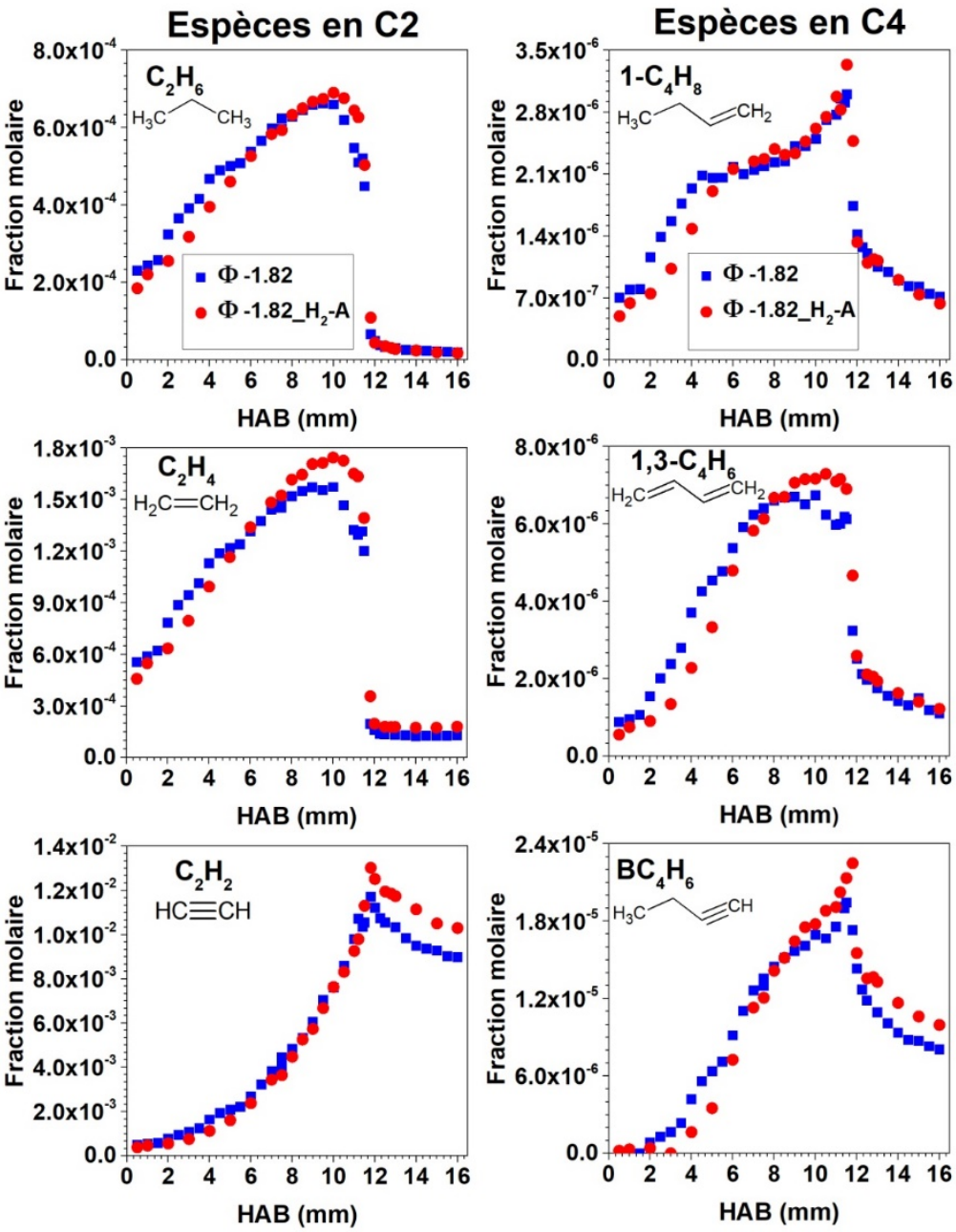


Figure 4. 18 : Impact de l'ajout d'hydrogène sur la formation des espèces en C2 [éthane (C_2H_6), éthylène (C_2H_4) et acétylène (C_2H_2)] et sur la formation des espèces en C4 [1-butène (1-C_4H_8), 1,3- butadiène (1,3-C_4H_6) et 1-butyne (BC_4H_6)] dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

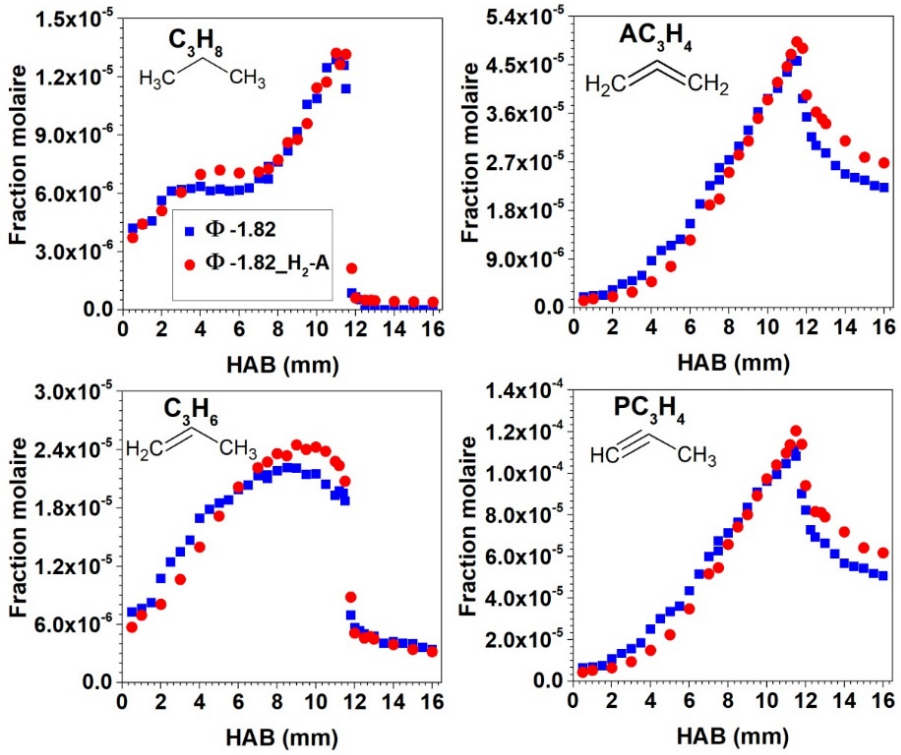


Figure 4. 19 : Impact de l'ajout de l'hydrogène sur la formation de propane (C_3H_8), de propène (C_3H_6), d'allène (AC_3H_4) et de propyne (PC_3H_4) dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

4.2.4. Cas des composés aromatiques et des suies

La *Figure 4. 20* présente l'impact de l'ajout de l'hydrogène sur la formation du benzène, naphtalène, pyrène et des particules de suie dans la flamme de nucléation Φ-1.82. A la différence de la substitution, la position des profils de fraction molaire de l'ensemble des espèces aromatiques et du profil de fraction volumique des suies n'est pas impactée par l'ajout de l'hydrogène. En revanche, les valeurs maximales de fraction molaire de ces espèces et de la fraction volumique de suie augmentent fortement avec l'ajout d'hydrogène. Ces mesures confirment par ailleurs que l'impact de l'hydrogène sur les espèces aromatiques est plus marqué selon la taille de ces espèces. Plus celle-ci est grande, plus l'effet est prononcé. A l'inverse de la substitution, l'effet de l'ajout d'hydrogène favorise ici la formation des espèces aromatiques et des suies. Cette série d'expériences confirme également la grande dépendance et le lien étroit qui existent entre la formation des particules de suies et celle des composés aromatiques.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

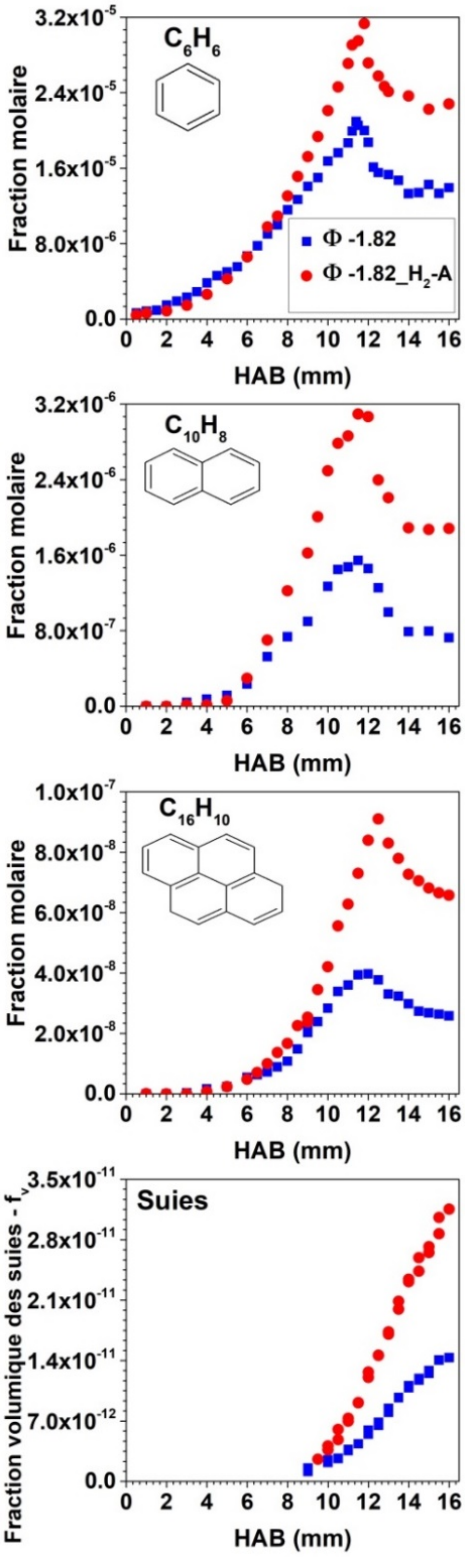


Figure 4. 20 : Impact de l'ajout d'hydrogène sur la formation de benzène, naphtalène, pyrène et suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.2.5. Distribution en taille des particules de suies

4.2.5.1 Résultats obtenus par LII

Comme on peut le voir sur la *Figure 4. 21*, l'ajout d'hydrogène ne modifie quasiment pas les courbes de fluence ni la forme des décroissances temporelles des signaux LII mesurées en fonction de la hauteur dans la flamme Φ-1.82_H_2-A par rapport à la flamme Φ-1.82. Ces résultats sont donc identiques en ce sens à ceux obtenus dans le cas de la substitution d'hydrogène et laisse à penser que l'ajout d'hydrogène ne modifie pas non plus les propriétés optiques des particules de suie formées dans ces deux flammes.

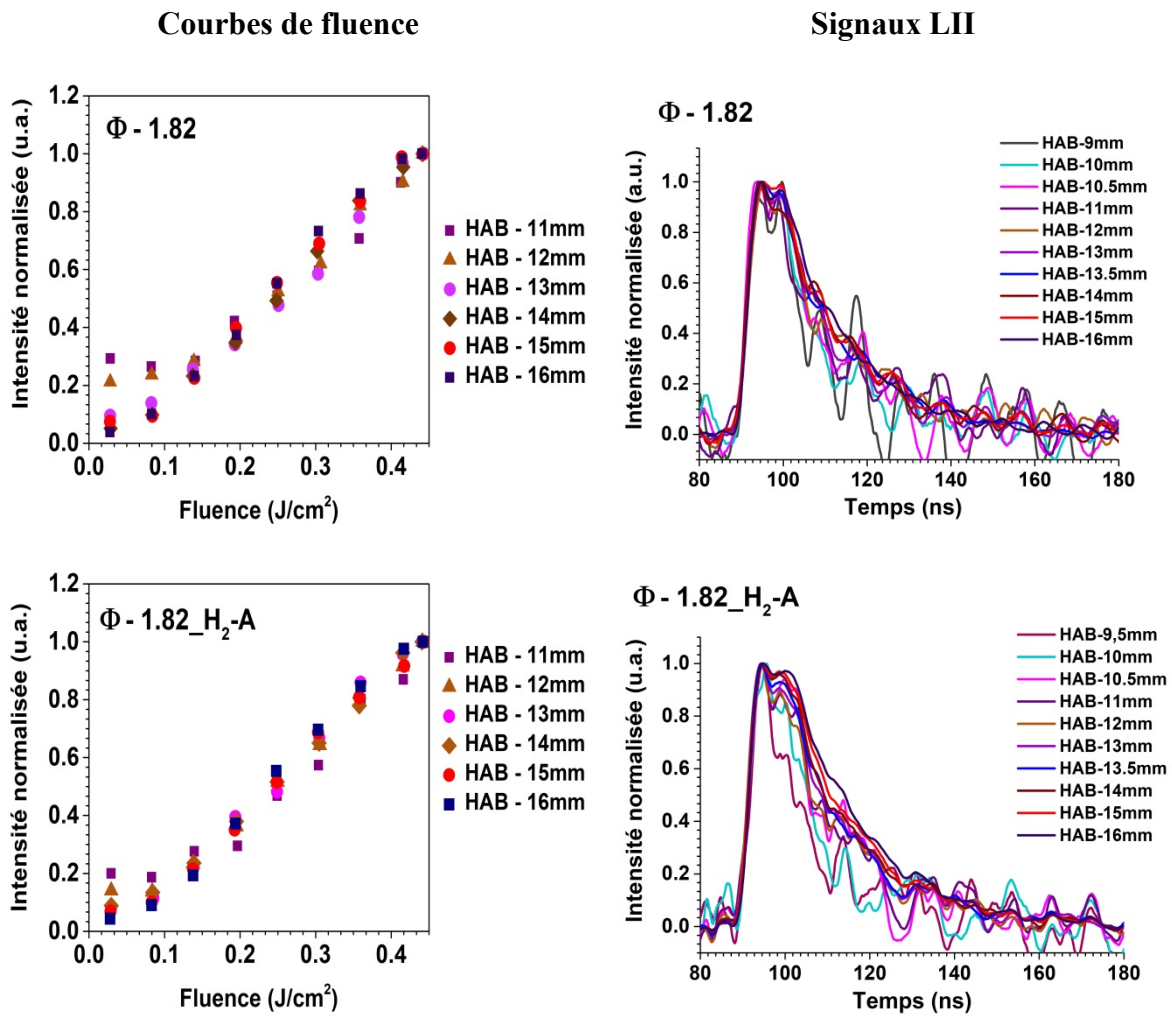


Figure 4. 21 : Courbes de fluence normalisées (droite) et décroissances temporelles normalisées (gauche) obtenues à une fluence de 0.415 J/cm² pour la flamme Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-A.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Les temps de décroissance caractérisant les signaux LII mesurés pour une intensité de 1/*e* de la valeur maximale sont présentés sur la *Figure 4. 22*. Comme dans le cas de la substitution d'hydrogène, on observe des valeurs de temps de décroissance quasi-similaires pour ces deux flammes et relativement constantes tout le long de la hauteur des flammes. Ces résultats indiquent donc que la taille des particules de suie n'est pas ou seulement très peu impactée par l'ajout d'hydrogène dans la flamme de nucléation. On n'observe aucune différence majeure entre ces flammes exceptée dans la zone 15-16 mm où les temps de vie mesurés dans la flamme Φ-1.82_H_2-A sont légèrement supérieurs à ceux déterminés dans la flamme Φ-1.82.

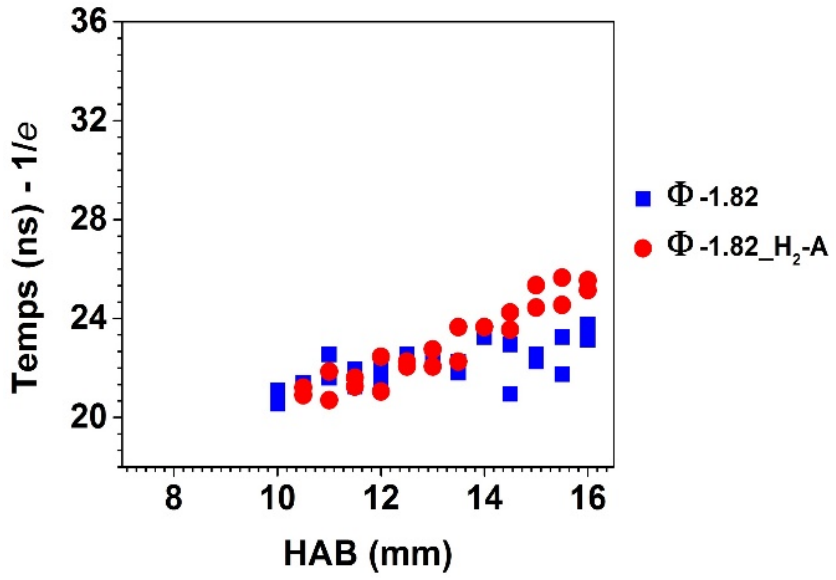


Figure 4. 22 : Temps de décroissance mesurés à 1/e du pic temporel de la flamme de nucléation Φ-1.82 (bleu) et Φ-1.82_H_2-A (rouge).

4.2.5.1 Résultats obtenus par SMPS

A nouveau et comme pour le cas précédent (substitution), les distributions en taille des particules de suies dans la flamme Φ-1.82_H_2-A mesurées par SMPS montrent très peu d'évolution tout le long de la hauteur dans la flamme. Ces distributions en taille ainsi que les signaux LII correspondant sont reportés sur la *Figure 4. 23*. Comme on peut déjà le voir ici (sans rentrer dans une analyse très poussée), ces données n'indiquent clairement pas de modifications majeures de la distribution en taille des particules entre ces deux flammes pour toutes les hauteurs de prélèvement. On note encore une fois la très bonne cohérence entre

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

l'invariance des distributions en taille déterminées par SMPS et celle des décroissances temporelles mesurées par LII.

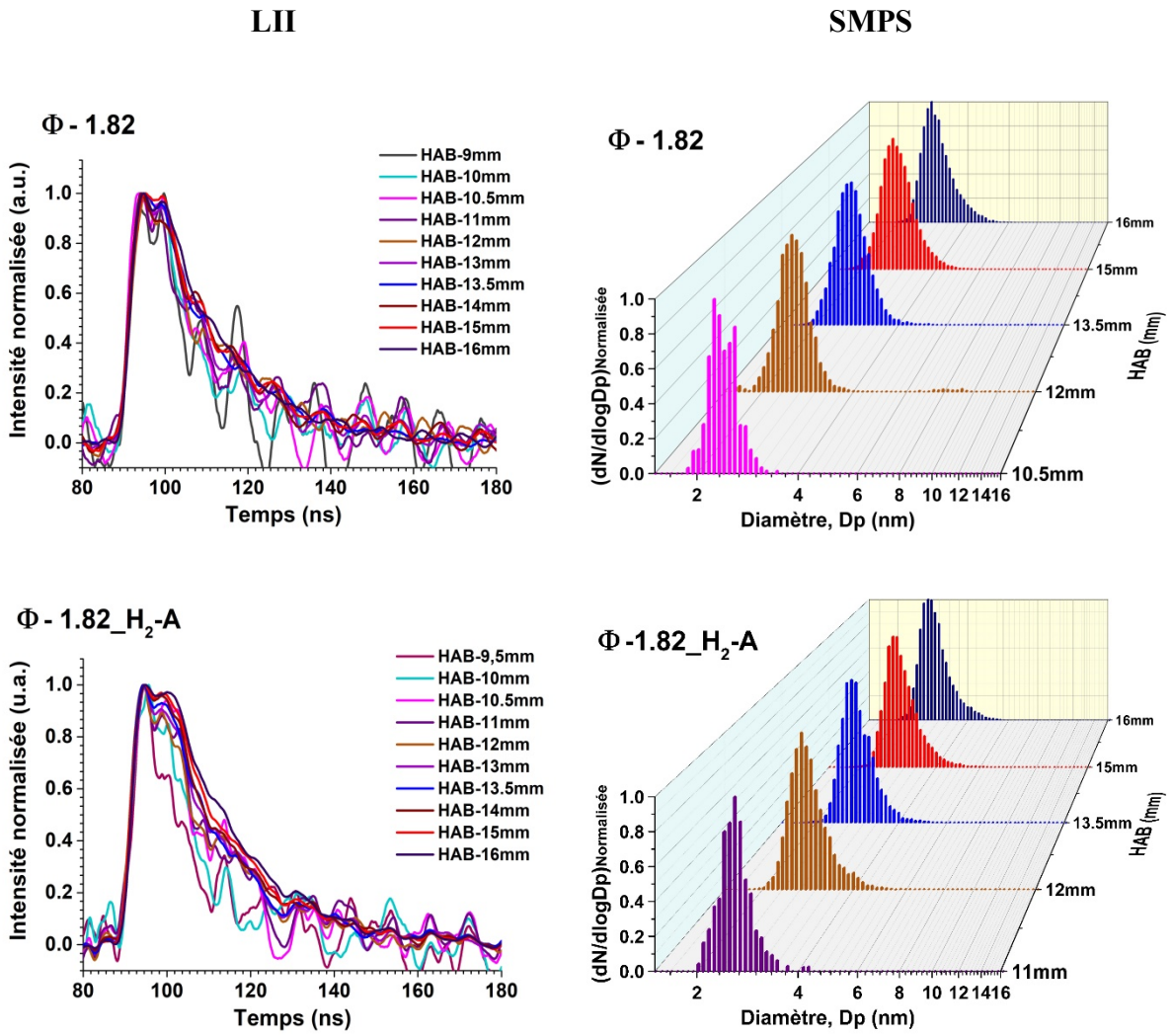


Figure 4. 23 : Impact de l'ajout de l'hydrogène sur l'évolution de taille des particules de suies dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

Afin d'approfondir l'analyse de ces données expérimentales, nous avons traité les distributions en taille déterminées par SMPS suivant la même procédure que le cas précédent (substitution d'hydrogène). Les résultats de cette analyse sont présentés sur la *Figure 4. 24*.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

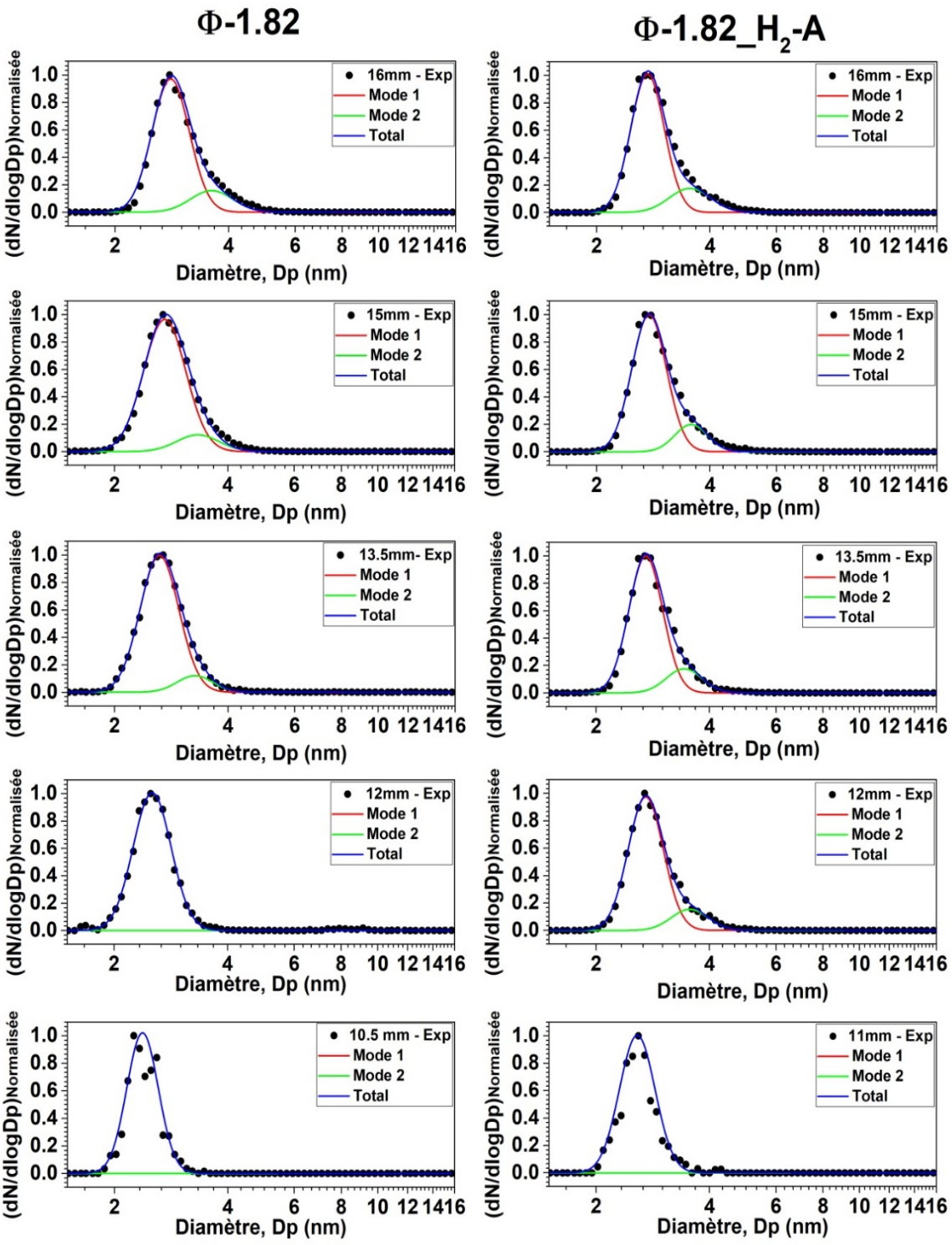


Figure 4. 24 : Distribution normalisée en taille des particules de suies en fonction de la hauteur au brûleur dans la flamme Φ-1.82, Φ-1.82-H_2-A. Symbole : résultat expérimental, ligne rouge : mode 1, ligne verte : mode 2 et ligne bleue : somme de mode 1 et 2.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Comme pour le cas précédent, l'analyse des données SMPS met en évidence la formation d'un mode principal, présent tout le long de la hauteur de la flamme et centré autour d'un diamètre de 2.6 ± 0.2 nm, et un mode secondaire centré autour de 3.6 ± 0.2 nm apparaissant à partir de 12 mm dans la flamme Φ-1.82_H_2-A et 13.5 mm dans la flamme Φ-1.82.

Par ailleurs, nous avons également reporté sur les *Figure 4. 25* et *Figure 4. 26* l'évolution des diamètres moyens des deux modes observés et des écarts types géométriques correspondant en fonction de la hauteur dans les flammes. Comme pour le cas de la substitution d'hydrogène, on note ainsi que l'écart type géométrique n'est pas non plus influencé par l'addition de l'hydrogène et reste constant sur toute la hauteur de la flamme. Cette analyse montre ainsi que l'addition d'hydrogène n'a que très peu d'impact sur la distribution en taille des particules de suies dans la flamme de nucléation.

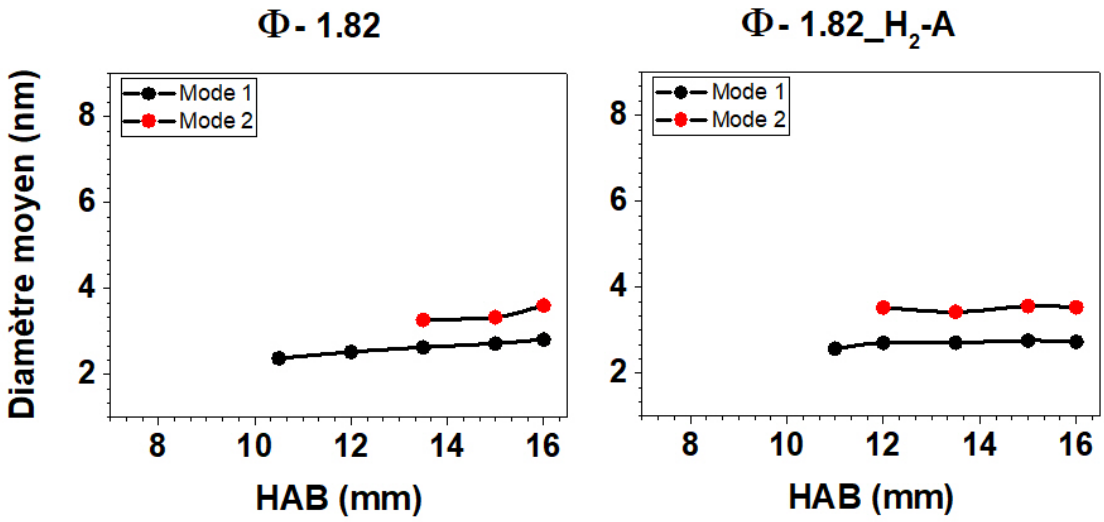


Figure 4. 25 : Impact de l'ajout d'hydrogène sur le diamètre moyen des particules de suie formées dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

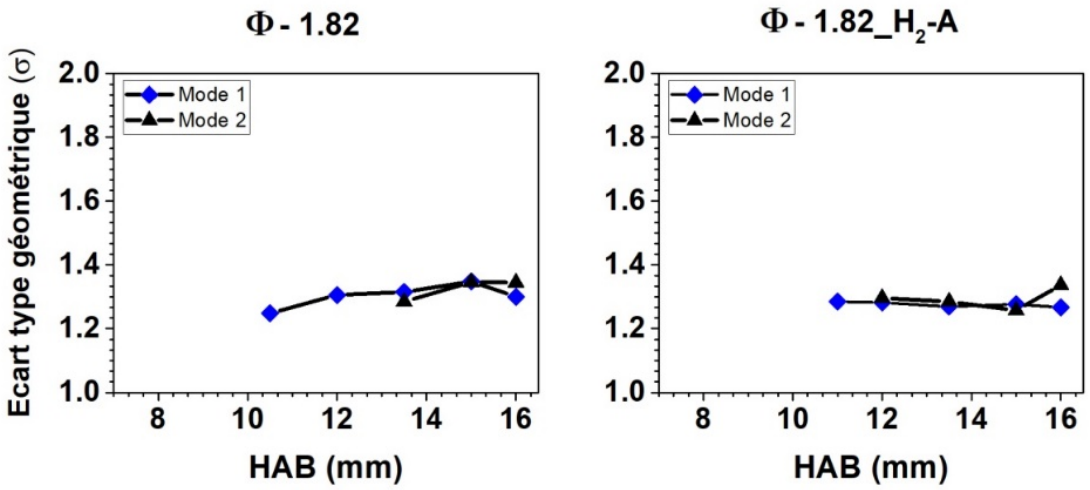


Figure 4. 26 : Impact de l'ajout d'hydrogène sur l'écart type géométrique de distribution en taille des particules de suie formées dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

4.2.6. Nombre des particules de suies

A la différence de la substitution d'hydrogène, nous avons mis en évidence que l'ajout d'hydrogène avait pour effet d'augmenter sensiblement la fraction volumique des particules de suie formées dans la flamme de nucléation (*Figure 4. 20*). En revanche, la distribution en taille des particules de suies n'est pas influencée par cet ajout. La fraction volumique de suie étant fonction du nombre de particules et de leur diamètre au cube, on peut donc en déduire que l'ajout d'hydrogène a pour effet d'augmenter globalement le nombre des particules de suies formées dans cette flamme. Cette information est confirmée de manière explicite par l'analyse des données SMPS et la détermination du nombre de particules des modes 1 et 2 obtenue par le couplage des mesures de fraction volumique des suies par CRDS. Cette détermination a été réalisée suivant la même procédure que dans le cas précédent et les résultats de cette analyse sont présentés sur la *Figure 4. 27*.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

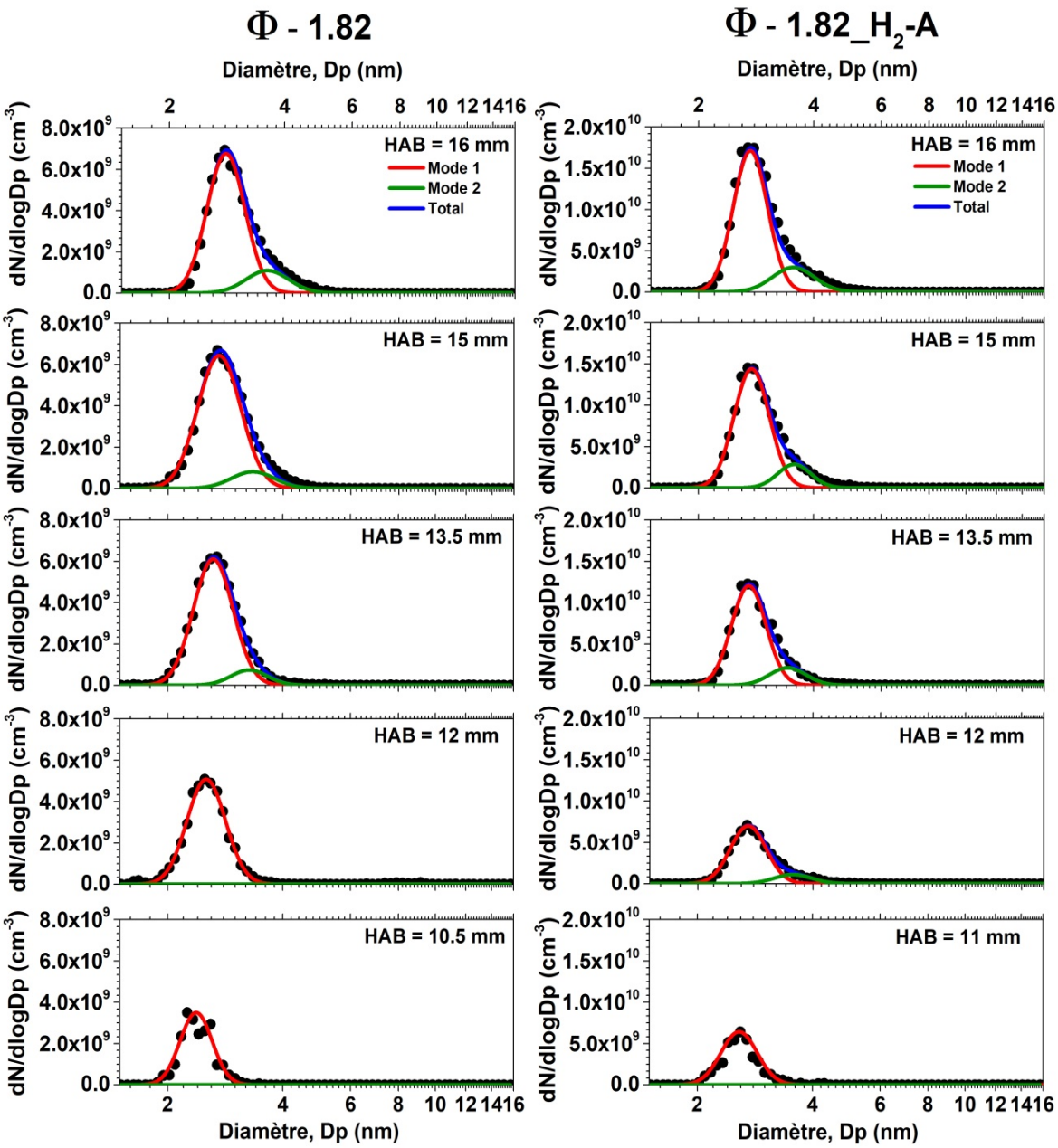


Figure 4. 27 : Impact de l'ajout d'hydrogène sur la distribution réelle en taille des particules de suie dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

De la même manière que pour la flamme Φ-1.82_H_2-S, nous avons déterminé l'évolution du nombre de particules des 2 modes caractérisant la distribution en taille des particules dans la flamme Φ-1.82_H_2-A. Les profils des nombres de particules ainsi déterminés en fonction de la hauteur dans la flamme sont présentés sur la *Figure 4. 28*. Ces profils mettent ainsi clairement en évidence une augmentation importante (facteur 2.3) du nombre total maximal des particules de suies lié à l'ajout d'hydrogène. Comme nous allons en discuter dans la suite, cette augmentation est en partie imputable à l'augmentation concomitante des espèces

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

aromatiques précurseuses, comme le pyrène, naphtalène et benzène présentés sur la *Figure 4.20*.

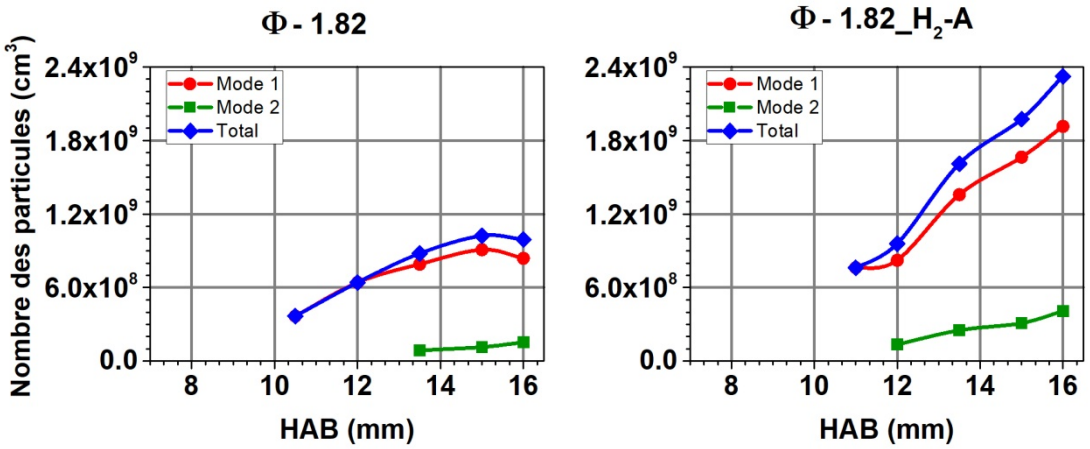


Figure 4. 28 : Impact de l'ajout de l'hydrogène sur le nombre des particules de suie dans la flamme de nucléation Φ-1.82.

On observe que le nombre de particules de suie correspondant au mode de nucléation (mode 1) est encore une fois largement majoritaire par rapport aux particules de mode 2. Ces données confirment donc que les processus de croissance sont à nouveau très peu activés dans ces deux flammes et que le processus de nucléation est clairement le processus majoritaire. Ainsi la forte augmentation du nombre de particules observée pour les particules de mode 1 indique que l'ajout d'hydrogène impacte de façon significative le processus de nucléation mais de manière inverse par rapport à l'effet de substitution précédemment étudié. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons tenter d'apporter des éclaircissements sur ces différences majeures observées et notamment sur le rôle de l'hydrogène, promoteur ou inhibiteur du processus de nucléation dans ces deux configurations.

4.3. Analyse de l'impact cinétique de H_2 sur la formation des HAPs

La recombinaison de deux radicaux propagyl [28,35] et l'addition de l'acétylène sur les radicaux butadiényl [188,189] sont les principales voies de formation du premier cycle aromatique dans les conditions de flamme. L'acétylène [20,207] et le radical propargyle [19] jouent un rôle important dans la chimie des HAPs. Or, nous avons vu que la substitution ou l'ajout d'hydrogène n'a pratiquement pas d'effet sur la formation de l'acétylène, l'allène, le propyne et le 1,3 butadiène. En revanche, la formation des HAPs et des suies est fortement impactée par l'introduction d'hydrogène dans le système réactif initial. L'impact de H_2 sur la

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

formation des HAPs et des suies est très probablement lié à l'évolution de l'importance relative des espèces actives H, OH et O dans les différentes flammes étudiées. Cette évolution peut impacter le rapport de force de plusieurs processus réactionnels compétitifs mettant en jeu, entre autres, le benzène, les HAPs et les suies. La *Figure 4. 29* résume ces principaux processus. La réaction de ramification (voie A) entre en compétition avec la réaction de rupture de la liaison C-H du benzène (voie B) pour accumuler les HAPs et leurs radicaux et la réaction de croissance en taille des HAPs (voie C). Les voies (D) et (E) concernent les particules de suies et leur croissance.

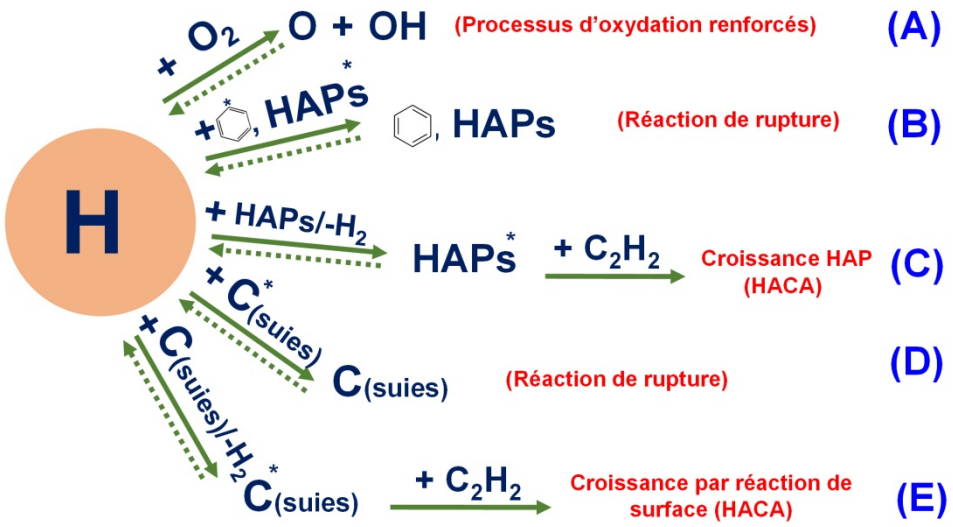


Figure 4. 29 : Impact cinétique de l'hydrogène dans la flamme suitée. Les espèces écrites avec une étoile correspondent aux radicaux de HAPs et de suies.

L'explication de l'impact de l'hydrogène sur la formation des HAPs en s'appuyant sur les espèces actives a été récemment abordée par Ezenwajiaku et *al.*[86]. Ce travail a montré que la présence de 20 % de H_2 par rapport au fuel dans la flamme de méthane diminue de seulement 5% la fraction molaire d'acétylène tandis que les espèces aromatiques (acénaphtylène, phénanthrène et pyrène) enregistrent une diminution de 60 %. Les auteurs ont identifié qu'une part très importante de cette diminution des HAPs est causée par l'augmentation des radicaux OH. Le dihydrogène introduit initialement, active toute une série de réactions permettant sa conversion en espèces actives H et OH qui sont déterminantes dans la chimie des flammes. Ces réactions peuvent être : $H_2+OH \rightarrow H+H_2O$, $H_2+O \rightarrow H+OH$, $H_2+O_2 \rightarrow HO_2+H$, $H_2 \rightarrow H+H$.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.3.1. Cas de substitution

Comme nous l'avons montré dans la section 4.1.2, les atomes H renforcés par la présence de H_2 dans le cas de la substitution servent essentiellement la réaction (A). Celle-ci, en s'accélérant conduit à une augmentation de la vitesse de propagation de la flamme. En d'autres termes, les atomes H sont principalement convertis en radicaux O et OH dans ces conditions, ce qui entraîne une accélération des processus d'oxydation des espèces aromatiques d'une part, et une diminution des atomes H disponibles pour les processus (B) et (C) d'autre part. Ces deux points expliquent la diminution des fractions molaires des espèces aromatiques analysées dans ces conditions.

Par ailleurs, dans les conditions des flammes produisant des suies, les réactions d'abstraction de l'atome d'hydrogène à partir des HAPs sont réalisées essentiellement par les atomes H. Ce sont des processus indispensables à l'initiation des processus de croissance en taille des HAPs [38,101,102,205]. Le mécanisme HACA propose une croissance en taille des HAPs suivant une séquence réactionnelle globalement consécutive. On peut donc légitimement penser que plus la taille d'un HAP est grande, plus la concentration des atomes H nécessaires à son activation s'affaiblit. Ce point peut expliquer pourquoi l'effet inhibiteur de H_2 est d'autant plus prononcé que la masse molaire du HAP est grande. Il apparait ainsi que le rapport H/H_2 est un facteur clé dans la formation des suies et leurs précurseurs HAPs dans la flamme suitée enrichie par H_2. Ce facteur a été mis en avant dans le cadre d'une étude récente menée sur l'impact de l'hydrogène dans une flamme suitée laminaire de prémélange d'éthylène à pression atmosphérique [99]. L'étude rapporte un effet inhibiteur de l'hydrogène sur le profil de fraction volumique de suies et la distribution en taille des particules. Les auteurs de cette étude ont montré que la présence de l'hydrogène dans la flamme ralentit le processus de croissance en taille des HAPs en raison de la diminution de rapport H/H_2 [99].

4.3.2. Cas de l'ajout

Dans le cas de l'ajout de l'hydrogène, la réaction (A) n'est pas favorisée. Cela est confirmé par la position de front flamme et la vitesse de propagation calculée des deux flammes qui sont similaires comme reporté dans la section 4.2.2. Ainsi, les atomes H provenant de l'ajout d'hydrogène qui ne servent plus aux réactions de ramification (A) participeraient essentiellement aux processus (B) et (C). Ces processus favorisent naturellement une formation

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

plus importante du benzène et des HAPs octroyant ainsi un rôle promoteur à l'hydrogène vis-à-vis des précurseurs des suies dans ces conditions.

Il convient de souligner que l'étude de l'ajout d'hélium dans la flamme de nucléation Φ-1.82, en vue d'écarter un éventuel effet de la dilution lors de l'ajout d'hydrogène, n'a pas pu être réalisée en raison de la perte de la stabilité de la flamme. Il est toutefois important de noter que la différence de rapport de dilution entre la flamme de référence Φ-1.82 et la flamme Φ-1.82_H_2-A est très faible (<2 %). Ainsi, il est fort probable que l'impact de l'hydrogène sur la formation des espèces aromatiques soit uniquement de nature chimique.

D'après la *Figure 4. 20*, l'impact de l'ajout d'hydrogène sur la formation des espèces aromatiques est clairement observé à partir de 9 mm. Or nous avons vu d'après la *Figure 4. 17* que l'hydrogène ajouté enregistre une consommation plus significative à partir de cette hauteur. La consommation dans cette région de la flamme de l'hydrogène ajouté semble être un facteur d'augmentation de la formation des espèces aromatiques.

La réaction de rupture (B) prend un rôle très important dans la formation des espèces aromatiques dans la zone des gaz brûlés de la flamme comme montré dans l'étude rapportée par El Bakali et *al.*[35]. Compte tenu de la forte endothermicité de la réaction d'élimination d'un atome H à partir du benzène, le processus B opère en faveur de la formation du premier cycle aromatique. Dans la zone des suies, cette réaction est très sensible à la température mais aussi à la concentration des atomes H. L'effet cumulé de la diminution de la température et l'augmentation de la concentration des atomes H favorise la réaction de recombinaison des atomes H avec le radical phényl. Or, les profils de température mesurés dans les deux flammes sont sensiblement identiques (*Figure 4. 16*). On peut donc penser que l'effet vient des atomes H et non de la température. Cet effet est notable sur le benzène et donc les HAPs à partir de 9mm. Avant cette position, l'effet est limité car la réaction B n'est pas dominante. En effet, les réactions principales qui sont avancées dans la littérature comme déterminantes dans la formation du benzène sont la recombinaison des radicaux propargyles et l'addition de l'acétylène sur les radicaux butadiényl. Or, nous avons vu que l'impact de l'hydrogène est quasi inexistant dans la zone des gaz frais et la zone réactionnelle sur l'acétylène et sur le 1,3-butadiène, principale source des radicaux C_4H_5. Il en est de même pour le propyne et l'allène qui sont les principales sources des radicaux propargyles. Le peu d'effet dans ces conditions sur l'acétylène dans la zone des gaz brûlés laisse suggérer l'effet promoteur sur les HAPs par un effet d'entrainement dû au benzène véhiculé par la chaine consécutive du mécanisme

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

HACA. Plus le composé aromatique est présent dans la flamme de référence en faible quantité plus l'effet d'une faible variation du benzène est important sur les HAPs plus lourds. L'effet est ainsi d'autant plus prononcé que le composé a une masse molaire importante. Par conséquent, l'effet d'augmentation des espèces aromatiques dans la flamme de nucléation Φ-1.82 est principalement expliqué par la réaction de rupture (B).

4.4. Analyse de l'impact de l'hydrogène sur les particules de suies

4.4.1. Impact de l'hydrogène sur l'apparition de première particules de suies

Nous avons précemment déjà mentionné que la formation de dimères de pyrène pourrait jouer un rôle très important dans le processus de formation de premières particules de suies [51–54,56].

Afin d'examiner plus précisément le rôle de l'hydrogène sur la formation des particules de suies et sa potentielle implication dans ces mécanismes de dimérisation, nous avons regroupé sur la *Figure 4. 30a-d* les données expérimentales identifiées comme sensibles à la présence de l'hydrogène dans le système initial (par ajout ou par substitution). Ces données sensibles sont essentiellement les profils de fraction molaire des composés aromatiques (benzène, naphtalène et pyrène) et les profils de fraction volumique des suies.

A partir de cette figure, on peut formuler deux observations principales. **La première observation** confirme le lien très étroit entre le benzène, les HAPs et les particules de suies dans les trois flammes de nucléation étudiées. La figure montre en effet que l'hydrogène inhibe la formation des suies lorsqu'il inhibe celle des composés aromatiques (flamme Φ-1.82_H_2-S). Il est au contraire promoteur des particules de suies lorsqu'il est promoteur du benzène et des HAPs (flamme Φ-1.82_H_2-A).

Rappelons que dans les conditions de cette étude, les composés aromatiques sont les seules espèces gazeuses qui répondent sensiblement à la présence de l'hydrogène dans le système initial (*Figure 4. 30a-c*). Nous n'avons pas observé d'effet sensible sur les espèces aliphatiques considérées pourtant comme des précurseurs des suies, comme l'acétylène, le propyne et l'allène. Cette observation expérimentale confirme que les espèces aromatiques sont bien les espèces clefs indispensables du processus de nucléation des particules de suies naissantes. Nos résultats suggèrent également que les composés aromatiques pourraient être à contrario un facteur limitant dans la genèse des premières particules de suies. Le rôle de chaque espèce aromatique est inspecté dans la section suivante (section 4.4.2).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

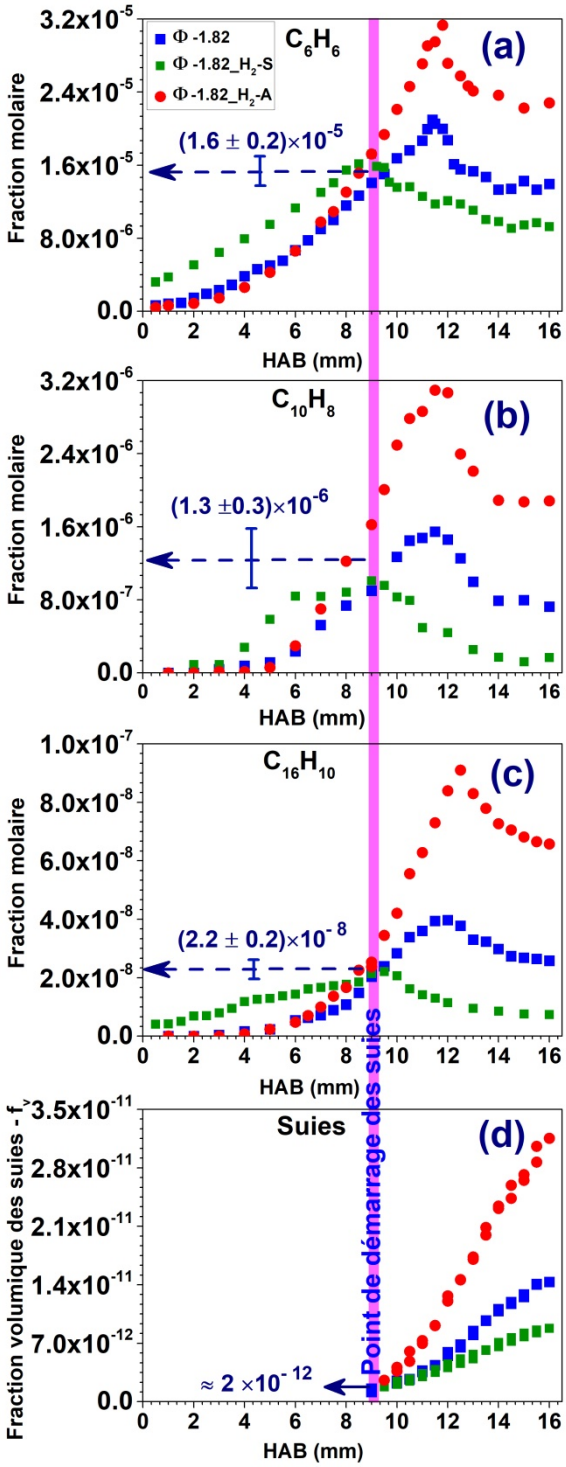


Figure 4. 30 : Profils de fraction molaire des espèces aromatiques et de fraction volumique des suies dans les trois flammes étudiées. La ligne à 9 mm est tracée afin de préciser le point de démarrage de suies.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La **deuxième observation** que l'on peut formuler à partir des données regroupées sur la figure précédente est l'existence probable d'un seuil de concentration minimale des espèces aromatiques qui déclencherait l'apparition des particules de suies dans les trois flammes étudiées. Bien que la présence de H_2 initiale impacte les maximas des fractions molaires des espèces aromatiques et des suies, le point de démarrage des suies est identique dans les trois flammes (*Figure 4. 30d)*. En effet, les premières particules de suies apparaissent autour de 9mm dans les trois flammes avec une fraction volumique de suies d'environ 2.10^{-12} (2 ppt). Il est aussi intéressant de noter que cette hauteur est le point d'intersection des profils des espèces aromatiques analysées dans les trois flammes. En d'autres termes, la fraction molaire mesurée du benzène, du naphtalène et du pyrène à l'endroit de démarrage des suies est quasiment similaire dans l'ensemble des flammes, avec des valeurs de 1.6×10^{-5} (16 ppm), 1.3×10^{-6} (1.3 ppm) et 2.2×10^{-8} (22 ppb) respectivement. Ces observations suggèrent que ces fractions molaires pourraient correspondre à des valeurs « seuil » permettant le déclenchement du processus de nucléation des premières particules de suies, au moins pour cette étude. Ces observations soulignent une fois de plus la nécessité de réaliser des mesures à la fois des espèces en phase gazeuse et en phase solide dans les conditions de flamme de nucléation pour identifier les liens entre les espèces aromatiques et les premières particules de suies.

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre 3, les observations mentionnées ci-dessus suggèrent l'existence de concentrations «seuil» des espèces aromatiques déclenchant la formation des premières particules de suies. Nous ne pouvons pas dire dans l'état actuel des données dont nous disposons, si ces valeurs définies dans le cadre de ce travail pourraient avoir un caractère universel. En effet, les quelques autres études publiées dans la littérature [118,151,176] traitant de flammes assimilables à des nucléation ne rapportent pas de profils de fraction molaire d'espèces aromatiques qui auraient pu nous permettre d'étendre la validation de cette hypothèse. Cependant, cette idée de valeur seuil et potentiellement universelle nous apparaît tout à fait envisageable étant donnée l'unicité des processus de formation des suies et des espèces aromatiques impliquées dans ce processus et ce, quel que soit le type de flamme étudiée. Les données expérimentales supplémentaires présentées dans ce chapitre renforcent ainsi l'idée de se pencher à l'avenir sur cette question afin de déterminer si les valeurs seuils en aromatiques et HAPs déterminées ici pourraient être indépendantes des conditions opératoires de flamme (pression, dilution…) et de la nature de fuel.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.4.2. Impact de l'hydrogène sur la vitesse de formation des premières particules de suies

Dans la section précédente, nous avons mis en évidence la forte dépendance du point de démarrage des suies à des concentrations seuils de benzène, naphtalène et pyrène. Dans cette section, nous discuterons le rôle de chacune de ces espèces dans le processus de formation des premières particules de suies.

La vitesse nette de formation des suies est la résultante de la vitesse de formation des suies par le processus de nucléation, d'oxydation, de condensation, de coagulation et de la croissance par réaction de surface. La complexité de cette expression ne permet pas d'établir une corrélation immédiate entre les précurseurs gazeux et les particules des suies formées dans une flamme quelconque. La complexité est encore plus grande en prenant en compte la réversibilité des processus précédents. Le grand intérêt des flammes de nucléation est que les conditions sont telles que beaucoup de ces processus peuvent être négligés. Nos études récentes [51] associant les études expérimentales et la modélisation ont montré que ces conditions affaiblissent considérablement les processus de croissance. La vitesse globale des processus de croissance est du même ordre grandeur que la vitesse d'oxydation. Le résultat est que la taille de la particule n'évolue pas ou très peu avec la hauteur dans les flammes dites de nucléation. Cependant, comme nous l'avons mis en évidence par SMPS, les processus de croissance ne sont pas complètement inactifs dans ce type de flamme et finissent par impacter une fraction très minoritaire des particules de suies naissantes au-delà d'une certaine hauteur. La *Figure 4. 24* montre par exemple que les réactions de croissance en taille des suies naissantes semblent s'initier à la hauteur 12 mm dans la flamme Φ-1.82_H_2-A. Aussi, pour pouvoir caractériser finement les espèces réactives et réactions chimiques impliquées dans le processus de nucléation, il est nécessaire de se placer au démarrage de la formation des suies dans les conditions des flammes de nucléation. Pour ce faire, nous avons ainsi choisi la zone réactionnelle située avant le pic des espèces aromatiques. Afin d'apprécier la nature des précurseurs aromatiques impliqués dans les processus de nucléation, nous avons recherché des corrélations entre la formation potentielle de dimères homomoléculaires, hétéromoléculaires et celle des premières particules de suies. Il est évident que le critère fixé ne permet pas d'examiner ces corrélations si les particules de suies ne sont pas formées avant le pic des précurseurs aromatiques. Ce qui est le cas de la flamme Φ-1.82_H_2-S qui ne produit pas de suies avant le pic des espèces aromatiques.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

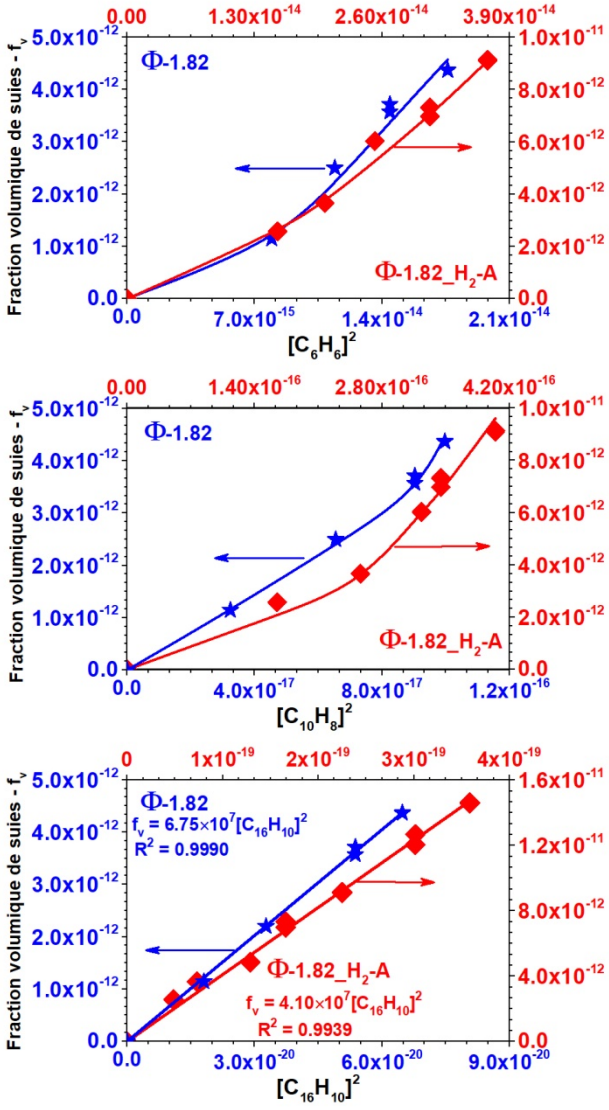


Figure 4. 31 : Impact de H_2 sur la relation entre la fraction volumique des suies et la concentration au carré du benzène, naphtalène et pyrène ($[C_6H_6]^2$, $[C_{10}H_8]^2$, et $[C_{16}H_{10}]^2$, respectivement) dans la zone avant le pic de profil de fraction molaire de ces espèces dans la Φ-1.82 and Φ-1.82_H_2-A. Symboles : expérience. Ligne : fit linéaire pour le cas de pyrène, courbe moyenne pour le cas de benzène et naphtalène. Flamme Φ-1.82 : axes gauche et en bas. Flamme Φ-1.82_H_2-A : axes droit et en haut.

Dans le cas d'une dimérisation homomoléculaire, la vitesse de nucléation est proportionnelle au carré de la concentration du précurseur. La *Figure 4. 31* présente la relation entre la fraction volumique de suies et la concentration au carré de benzène, naphtalène et du pyrène dans la zone avant le pic du profil de fraction molaire de ces espèces dans les flammes Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-A. Un exemple pour les hauteurs choisies dans le cas du pyrène de ces

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

deux flammes est reporté sur la *Figure IV_S 3* d'annexe du chapitre 4. La *Figure 4. 31* met en évidence une relation parfaitement linéaire entre la fraction volumique des suies et le carré de la concentration du pyrène dans les 2 flammes. Ce formalisme semble moins bien s'appliquer dans le cas du benzène et du naphtalène. Nos observations soutiennent donc les modèles de suies qui attribuent le processus de nucléation à la collision de deux molécules de pyrène.

La *Figure 4. 31* met également en évidence la manière dont l'ajout d'hydrogène influence sur la relation entre les grandeurs $[C_{16}H_{10}]^2$ et f_v. La pente de cette relation dans la flamme Φ-1.82_H_2-A est moins élevée que celle dans la flamme de référence Φ-1.82. Dans l'hypothèse où les vitesses de l'ensemble des autres processus impliqués dans la formation des suies naissantes sont maintenues constantes (oxydation des suies, coagulation des suies naissantes, condensation des HAPs à la surface de suies, croissance en taille par les réactions chimiques du mécanisme HACA…), ces observations peuvent être expliquées exclusivement par l'effet de l'hydrogène sur la vitesse de nucléation.

La quantité de suies plus élevée dans la flamme Φ-1.82_H_2-A peut alors s'expliquer par la quantité des espèces aromatiques plus élevée dans cette flamme par rapport à la flamme Φ-1.82. Une des explications possibles de la diminution de la vitesse de formation des suies dans la flamme Φ-1.82_H_2-A pourrait être liée au processus de dimérisation. Sur la base des récentes études sur cette question [59,61,62,208], il est envisagé que la formation de dimères de HAPs de type Van der Waals (liaisons électrostatiques) instables aux températures de flammes [22] pourrait être stabilisée par la formation de liaisons covalentes entre les deux HAPs constituant le dimère. Le *Tableau 4. 1* reporte les réactions relatives au processus de nucléation des particules de suies naissantes proposées dans les travaux Khoghly et al. [59]. La stabilisation des dimères de Van der Waals est ici envisagée par le biais de réactions rapides de déshydrogénation (3), (4) et (5) de ces dimères avec les espèces actives H, OH pour former les dimères radicalaires ($Dimère_{ij}$*_1). Une fois ces espèces formées, celles-ci peuvent donner lieu à la formation de dimères stables ($Dimère_{ij}$) par la formation de liaisons covalentes carbone–carbone entre deux monomères constituant le dimère suivant les réactions (6), (7) et (8).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Type de réaction	No	Réaction
Dimérisation réversible	1	$HAP_i + HAP_j \leftrightarrow Dimère_{ij}^*$
	2	$HAP_i + HAP_j_1 \leftrightarrow Dimère_{ij}^*_1$
Déshydrogénation	3	$Dimère_{ij}^* + H \leftrightarrow Dimère_{ij}^*_1 + H_2$
	4	$Dimère_{ij}^* + OH \leftrightarrow Dimère_{ij}^*_1 + H_2O$
	5	$Dimère_{ij}^* \leftrightarrow Dimère_{ij}^*_1 + H$
Formation de liaison covalente carbone – carbone intermoléculaire	6	$HAP_i_1 + HAP_j_1 \leftrightarrow Dimère_{ij}$
	7	$Dimère_{ij}^*_1 \leftrightarrow Dimère_{ij} + H$
	8	$Dimère_{ij}^* \leftrightarrow Dimère_{ij} + H_2$

Tableau 4. 1 : Processus de dimérisation [59] à l'origine des particules de suies naissantes.

$HAP_{i\,(j)}$: Hydrocarbure aromatique polycyclique

$HAP_{i\,(j)}_1$: Radical de $HAP_{i\,(j)}$

$Dimère_{ij}^*$: Dimère physique (dimère de Van der Waals)

$Dimère_{ij}^*_1$: Dimère physique radicalaire

$Dimère_{ij}$: Dimère stable

Les réactions de formation des dimères covalents s'accompagnent alors d'une production d'atomes H ou de molécules H_2 (réactions 7 et 8). Dans le cas de notre flamme, l'ajout d'hydrogène dans le système initial défavoriserait donc la réaction dans le sens de la formation des dimères covalent et donc réduirait l'efficacité du processus de nucléation des particules de suie.

L'hypothèse d'une dimérisation hétéromoléculaire du pyrène avec d'autres HAPs est également intéressante à considérer dans le processus de formation des premières particules de suies. Ce type de dimérisation d'espèces de tailles modérées a aussi été abordé dans les travaux de Kholghy et al. [59]. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé la relation entre la fraction volumique des suies en fonction du produit des concentrations de deux HAPs différents : $[C_6H_6]\times[C_{10}H_8]$, $[C_6H_6]\times[C_{16}H_{10}]$ et $[C_8H_{10}]\times[C_{16}H_{10}]$ dans les deux flammes Φ-

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

1.82 et Φ-1.82_H_2-A (*Figure 4. 32)*. Nos résultats montrent qu'une relation linéaire est également observée dans les cas où le pyrène participe à la formation du dimère. Ces données montrent ainsi qu'un processus de dimérisation hétéromoléculaire est donc également tout à fait envisageable pour rendre compte du processus de nucléation des particules de suie. Il n'est donc pas déraisonnable de prendre en compte cette possibilité dans les modèles de suies.

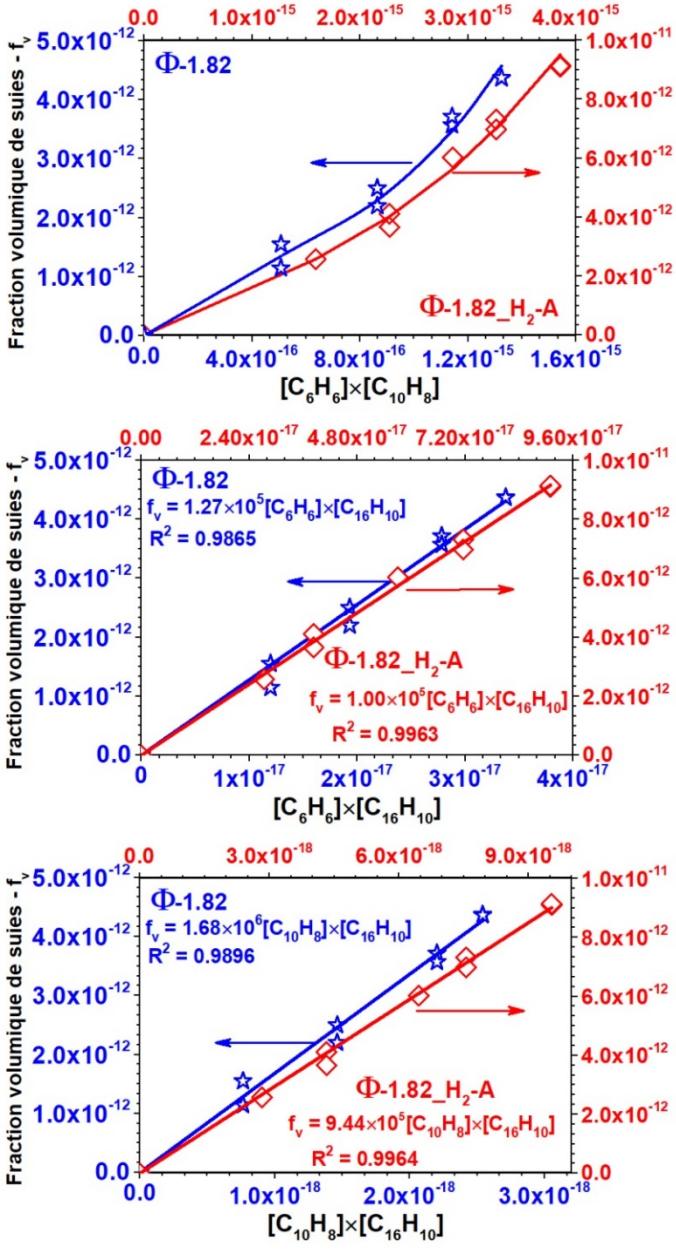


Figure 4. 32 : Relation entre la fraction volumique de suies (f_v) avec $[C_6H_6] \times [C_{10}H_8]$ (en haut), $[C_6H_6] \times [C_{16}H_{10}]$ (au centre) et $[C_8H_{10}] \times [C_{16}H_{10}]$ (en bas) dans deux flammes Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-A.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.4.3. Impact de l'hydrogène sur la distribution de taille des particules de suies

D'après les *Figure 4.11 et 4.24*, l'apparition du 2eme mode des particules de suie se situe 1.5 mm plus bas dans les flammes Φ-1.82_H_2-S et Φ-1.82_H_2-A par rapport la flamme de référence Φ-1.82. Le démarrage du processus de croissance en taille commence donc plus tôt dans la flamme de nucléation avec substitution ou ajout de l'hydrogène. Cette différence notable est très intéressante, puisqu'elle dénote encore un autre effet de l'hydrogène sur la formation des suies.

Dans le cas de flamme Φ-1.82_H_2-S, l'apparition plus rapide du 2eme mode des particules de suie est probablement liée à la légère augmentation de la vitesse de propagation, discutée plus haut. Ainsi, comme pour la formation des espèces gazeuses, les processus de croissance en taille des suies par les réactions à la surface se retrouvent également décalés d'environ 2 mm vers la surface du brûleur dans la flamme Φ-1.82_H_2-S.

Dans le cas de flamme Φ-1.82_H_2-A, l'apparition plus rapide du 2eme mode ne peut plus être ici imputée à une différence de vitesse de propagation. En effet, nous avons montré que les profils de température caractérisant ces deux flammes étaient parfaitement identiques. Cette activation plus prompt du processus de croissance en taille des particules de suie est donc bien liée à un effet de l'ajout d'hydrogène dans cette flamme. En effet, au-delà de 12 mm, la quantité d'hydrogène ajoutée dans la flamme de nucléation est quasiment totalement consommée. L'ajout d'hydrogène n'apporte donc plus d'effet supplémentaire sur la formation de suies au-delà de cette hauteur. Cependant, on observe une plus grande quantité de HAPs dans cette zone de la flamme Φ-1.82_H_2-A par rapport la flamme de référence. Il est donc fort probable que ces HAPs favorisent le processus de croissance en taille des particules par leur condensation à la surface des suies naissantes de manière plus importante que dans la flamme de référence.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté de nouvelles données expérimentales obtenues dans une flamme de nucléation Φ-1.82 et deux autres flammes de même richesse dans lesquelles a été ajoutée une faible fraction d'hydrogène (10 % de dihydrogène par rapport au fuel). Deux modes d'ajouts différents ont été utilisés pour étudier l'impact de l'hydrogène sur la formation des suies dans les conditions de la flamme de nucléation (Φ-1.82). Nous avons ainsi procédé soit par ajout de l'hydrogène au mélange de gaz initial soit par substitution de H_2 à l'azote de dilution. Les profils de température, de fraction molaire des espèces gazeuses (C1-C16) et de fraction volumique de suies ont été mesurés ainsi que les nombres de particules et les

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

distributions en taille de ces particules dans les trois flammes étudiées. Cette très large base de données expérimentales a permis d'identifier l'impact de l'hydrogène sur la formation des précurseurs de suies et des premières particules de suies.

Les résultats obtenus par SMPS et LII ont montré que la taille des particules formées dans les différentes flammes étudiées n'est pas influencée par la présence d'hydrogène. En revanche, le nombre des particules est sensiblement affecté par l'addition d'hydrogène. En effet, ce nombre diminue lorsque l'on procède par substitution et augmente dans le cas de l'ajout d'hydrogène.

Nous avons montré que les précurseurs des particules de suies naissantes sont clairement les composés aromatiques. En effet, ce sont les seules espèces dont les profils de fraction molaire évoluent sensiblement lorsque les profils de fraction volumique des suies sont modifiés par l'addition d'hydrogène. Par ailleurs, ces travaux ont mis en évidence une constance des valeurs des fractions molaires des espèces aromatiques et de fraction volumique de suies mesurées au point de démarrage des premières particules de suies dans les trois flammes étudiées, malgré l'effet inhibiteur ou promoteur de l'hydrogène sur le benzène, les HAPs et la fraction volumique des suies.

Ainsi, dans l'ensemble des flammes étudiées, la fraction volumique des suies au point de démarrage se situe autour de 2.10^{-12} (2 ppt) alors que les fractions molaires mesurées de benzène, naphtalène et pyrène à ce point sont respectivement proches de 1.6×10^{-5} (16 ppm), 1.3×10^{-6} (1.3ppm) et 2.2×10^{-8} (22 ppb). Ces données experimentales supplémentaires confortent l'hypothèse émise dans le chapitre 3 de l'existence de seuils universels de concentration de ces espèces permettant le déclenchement de processus de formation des premières particules de suies, indépendants des conditions opératoires et potentiellement de la nature de fuel.

Enfin ces nouvelles données ont permis de mettre en évidence une relation de proportionnalité entre la fraction volumique de suies et le carré de la concentration du pyrène ou du produit des concentrations de pyrène/naphtalène et pyrène/benzène. Ces données soutiennent ainsi l'hypothèse d'un processus de nucléation qui pourrait reposer sur un processus de dimérisation homo et/ou hétéromoléculaire de deux molécules de HAPs dont le pyrène pourrait être un excellent représentant.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 5 :

Impact de l'hydrogène sur le processus de formation des suies dans la flamme suitée Φ-1.91

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 5 : Impact de l'hydrogène sur le processus de formation des suies dans la flamme suitée Φ-1.91

Dans la flamme suitée Φ-1.91, l'impact de la substitution ou de l'ajout d'hydrogène sur la vitesse de propagation de la flamme et aussi la formation des espèces aliphatiques est similaire avec celui dans la flamme de nucléation Φ-1.82. Dans ce chapitre, nous allons seulement discuter l'impact de la substitution et de l'ajout d'hydrogène sur la formation des suies et de leurs précurseurs.

5.1. Impact de la substitution de l'hydrogène

5.1.1. Profil de température

La *Figure 5. 1* présente l'impact de substitution de l'hydrogène sur le profil de température non corrigée des pertes radiatives dans la flamme suitée Φ-1.91. La substitution de l'hydrogène décale le profil de température vers la surface de brûleur à cause de l'augmentation de vitesse de propagation de la flamme comme montré dans le chapitre 4. La température de la flamme n'est quasiment pas influencée par la présence de l'hydrogène dans le système initial. En effet, les températures maximales non corrigées des pertes radiatives sont de 1552 K et 1569K pour les flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-S respectivement. La température adiabatique calculée en utilisant le logiciel Gaseq qui est de 1806 K pour les deux flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-S confirme également un impact minoritaire de l'effet de la substitution de l'hydrogène sur la température de la flamme.

Comparée à la flamme de nucléation discutée dans le chapitre précédent, le profil de température mesuré dans les flammes suitées semble assez proche de celui déterminé dans la flamme de nucléation. Cependant, il est important de noter que pour des raisons de stabilité, la flamme plus riche est moins diluée.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

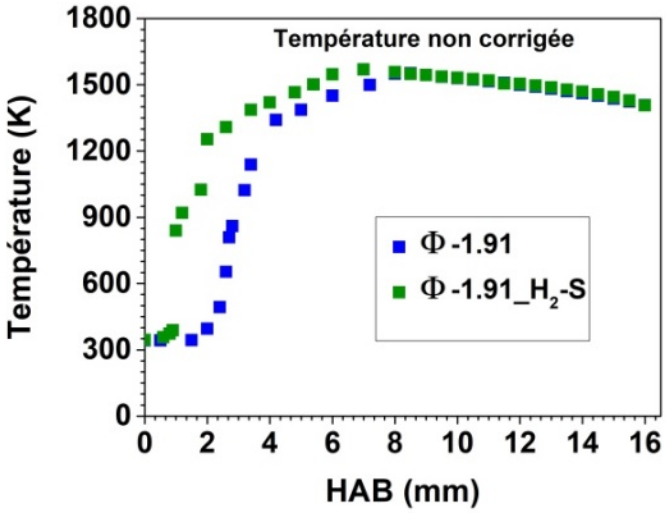


Figure 5. 1 : Impact de la substitution de l'hydrogène sur le profil de température dans la flamme suitée Φ-1.91.

5.1.2. Espèces aliphatiques et aromatiques

La *Figure 5.* 2 présente l'impact de l'hydrogène sur la formation des espèces aliphatiques et aromatiques analysées dans la flamme suitée Φ-1.91. La substitution de l'hydrogène décale les profils de fraction molaire de toutes les espèces gazeuses vers la surface de brûleur à cause d'une augmentation de la vitesse de propagation de la flamme. L'introduction de l'hydrogène par substitution défavorise la formation des espèces aromatiques. Excepté une très légère augmentation du pic de fraction molaire de l'acétylène, nous n'avons pas observé d'effet notable de l'hydrogène sur les autres précurseurs aliphatiques que sont le propyne et l'allène. Dans le chapitre 4, nous avons montré que l'excédent des atomes H issus de la présence de H_2 servent essentiellement à augmenter l'efficacité des réactions de ramification de haute température. Il en résulte une augmentation des espèces actives comme OH, O qui accélère le processus de l'oxydation des espèces aromatiques. Le processus de ramification appauvrit le milieu en atomes H, ce qui défavorise le processus de croissance en taille des HAPs par les réactions chimiques (mécanisme HACA). Nous avons montré dans le chapitre 4 que ces deux processus sont compétitifs et très sensibles à l'évolution relative des proportions des espèces actives.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

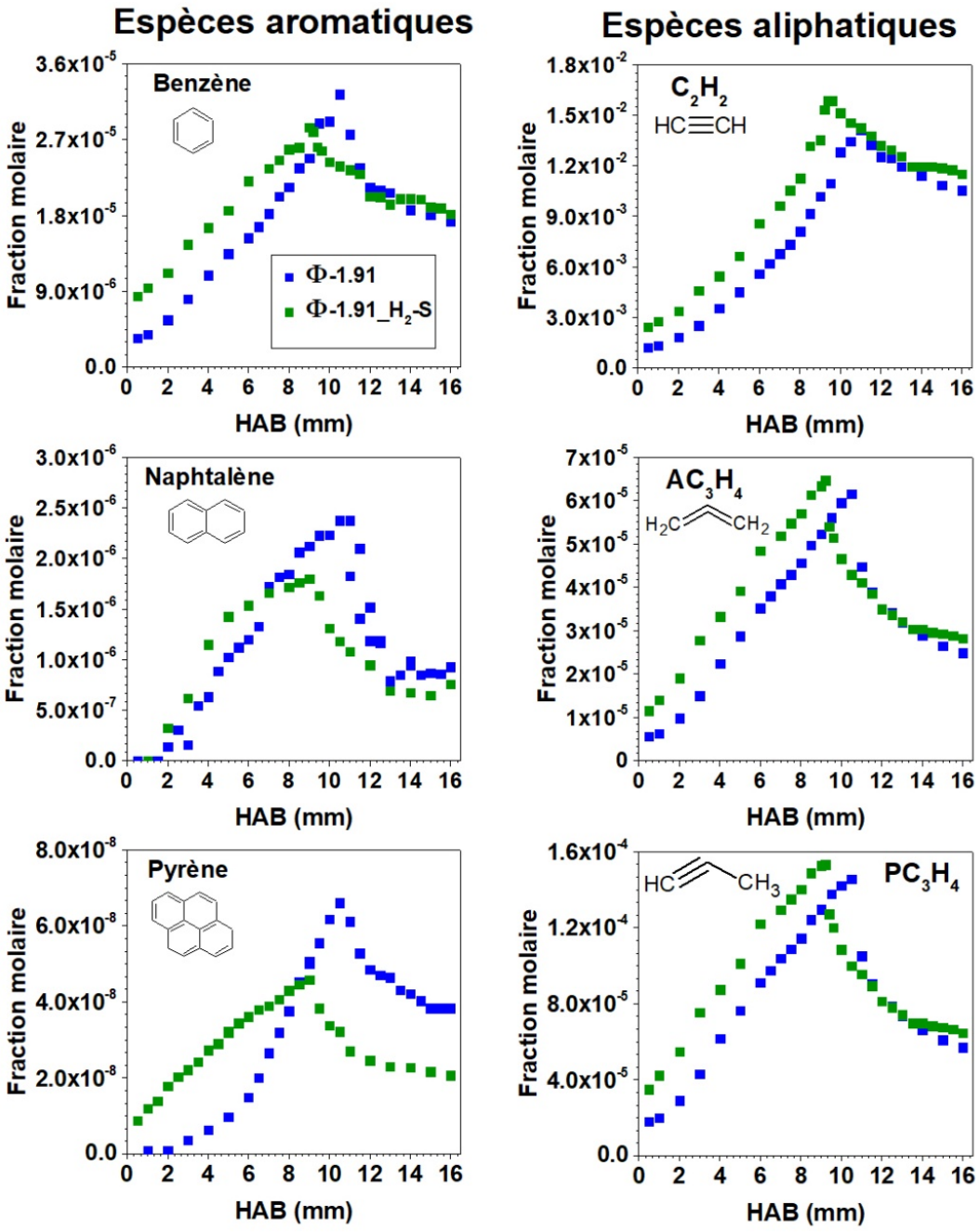


Figure 5. 2 : Impact de la substitution de l'hydrogène sur la formation des espèces aromatiques (benzène, naphtalène, pyrène) à gauche et leurs précurseurs (acétylène, allène, propyne) à droite dans la flamme suitée Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

5.1.3. Etude des distributions en taille des particules de suies

Comme pour les flammes de nucléation, nous avons enregistré les décroissances temporelles des signaux de LII en fonction de la hauteur dans les deux flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-S. On observe clairement un élargissement de ces décroissances le long de la hauteur de ces deux flammes caractérisant une augmentation de la taille des particules formées. Nous avons reporté sur la *Figure 5. 3* les temps de décroissance mesurés à 1/*e* du pic temporel des signaux LII. On observe sur cette figure que ces temps caractéristiques de la taille des particules formées suivent une évolution comparable pour les deux flammes, décalés de 2 mm environ vers le poreux pour la flamme Φ-1.91_H_2-S par rapport à la flamme Φ-1.91, marquant ainsi un démarrage plus rapide de la formation des suies.

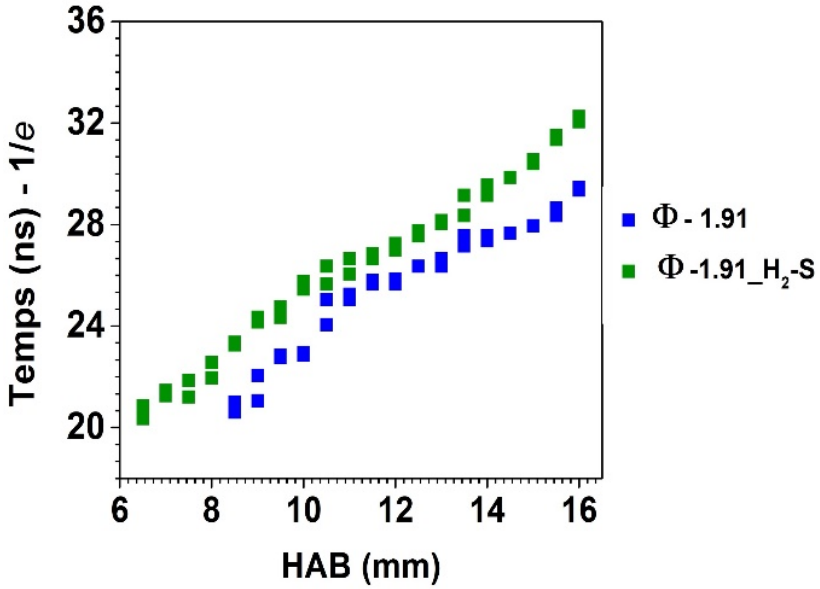


Figure 5. 3 : Temps de décroissance mesurés à 1/e du pic temporel de la flamme suitée Φ-1.91 (bleu) et Φ-1.91_H_2-S (vert).

L'augmentation de la taille des particules est confirmée par les mesures des distributions en taille obtenues par SMPS et reportées à côté des décroissances LII sur la *Figure 5. 4*. L'analyse de ces mesures SMPS montrent clairement pour les 2 flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-S l'apparition d'un second mode de particules respectivement à 10.5 mm et 8.5 mm qui devient prépondérant à 12 mm pour. Le premier mode caractérisant les particules issues du processus de nucléation finit par disparaître complétement au-delà de15 mm pour les deux flammes.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

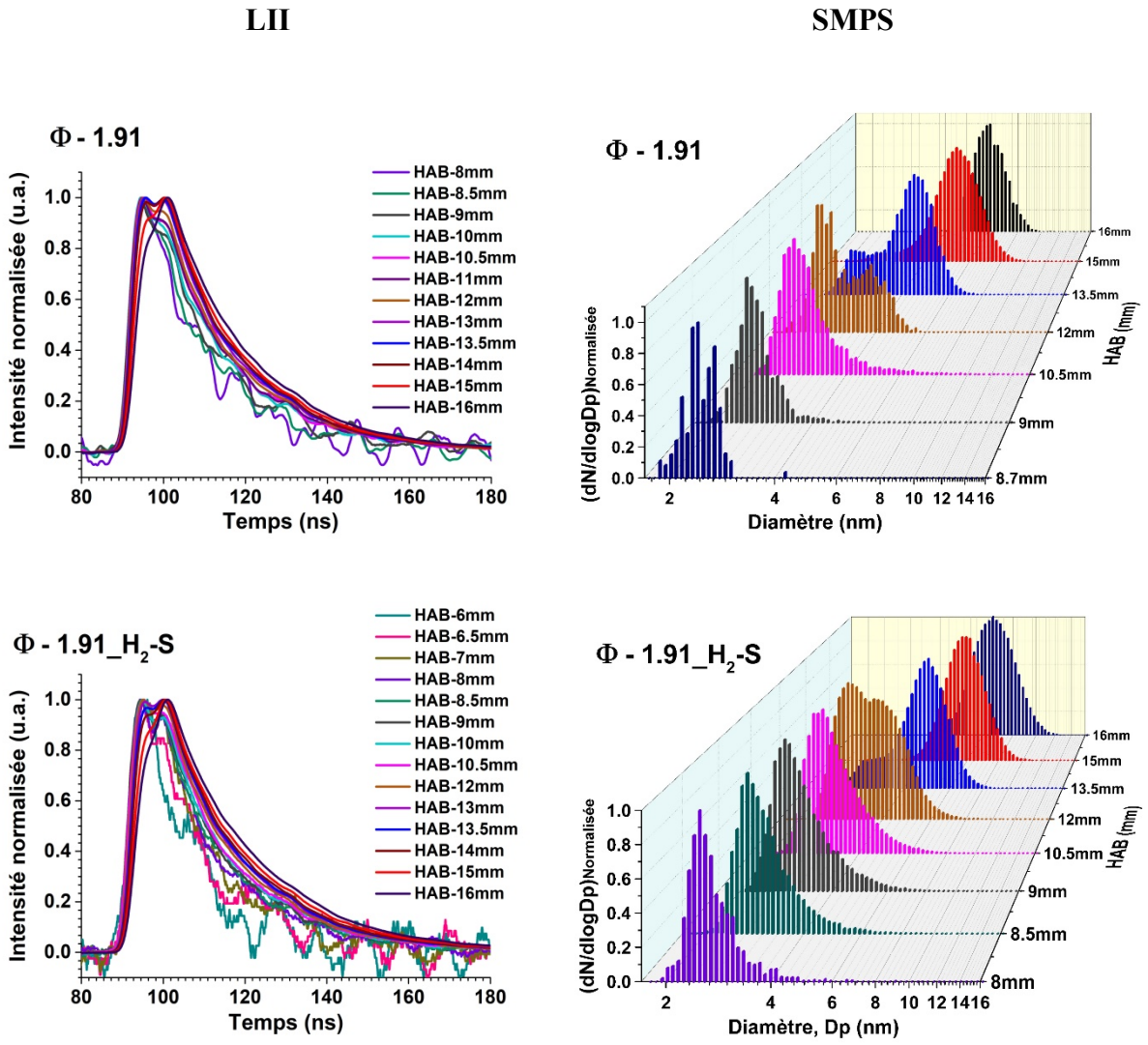


Figure 5. 4 : Impact de la substitution de l'hydrogène sur les décroissances temporelles des signaux LII avec la hauteur (gauche) et sur la distribution normalisée en taille des particules de suies obtenue par SMPS (droite) dans la flamme suitée Φ-1.91.

Nous avons analysé les distributions normalisées en taille obtenues par SMPS de manière plus fine, en suivant la méthode décrite dans le chapitre 3. Cette analyse montre que les distributions en taille déterminées par SMPS sont définies par deux fonctions log-normales caractérisant 2 modes de particules. Le résultat de ces fits sont présentés sur la *Figure 5. 5.*

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

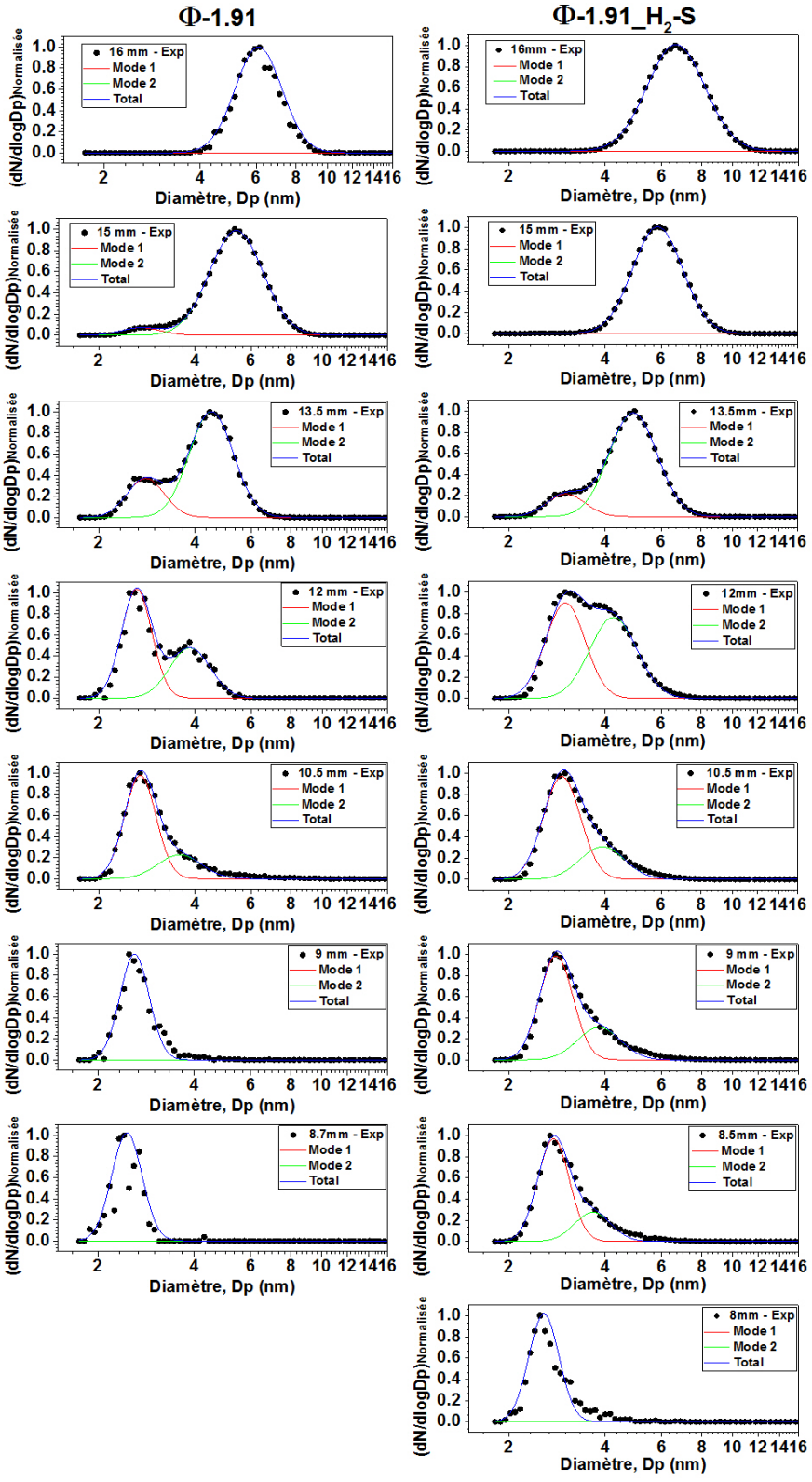


Figure 5. 5 : Distribution normalisée en taille des particules de suies en fonction de la hauteur au brûleur dans les flammes Φ-1.91, Φ-1.91_H_2-S. Symbole : résultats expérimentaux, ligne rouge : mode 1, ligne verte : mode 2 et ligne bleue : somme des modes 1 et 2.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

A partir de cette analyse, on peut donc déterminer l'évolution du diamètre moyen et des écarts types géométriques des 2 modes considérés. L'évolution du diamètre moyen des modes 1 et 2 des deux flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-S est reportée dans la *Figure 5. 6*. On remarque que la substitution de l'hydrogène n'impacte pas le diamètre moyen du mode 1 associé aux particules de suies naissantes (nucléation). Ce diamètre reste constant autour de 2.6 ± 0.2 nm. En revanche, on observe une augmentation du diamètre moyen du mode 2 dans la zone des gaz brûlés qui corrobore donc l'évolution temporelle des signaux LII.

L'évolution continue (sans rupture franche) du diamètre moyen des particules de mode 2, concomitant avec la disparition des particules du mode 1, suggère que l'augmentation en taille et en nombre des particules de mode 2 se fait essentiellement par des mécanismes de réaction de surface des particules de mode 1 avec C_2H_2 ou les HAPs disponibles dans la zone des gaz brûlés.

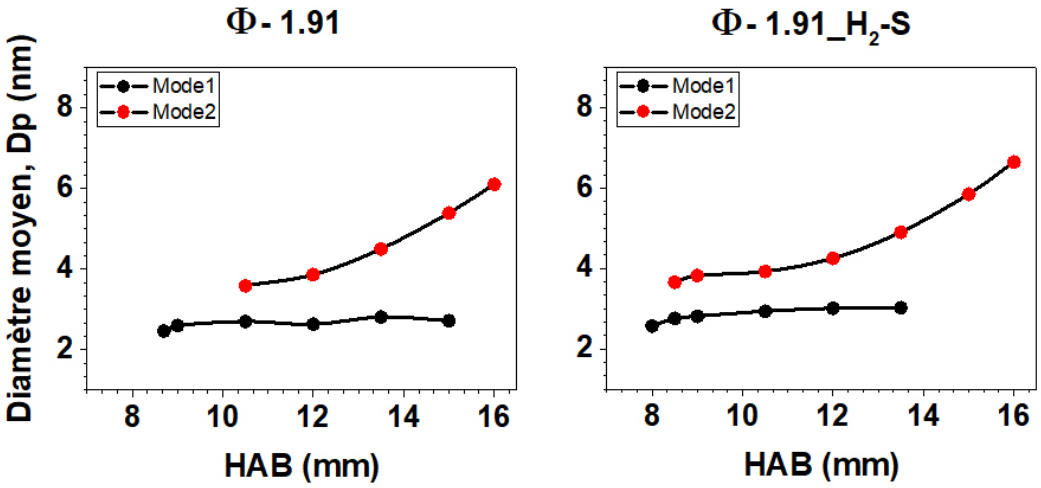


Figure 5. 6 : Impact de la substitution de l'hydrogène sur le diamètre moyen des particules de mode 1 et 2 dans la flamme Φ-1.91.

Par ailleurs, l'écart type géométrique dans deux flammes (*Figure 5. 7*) n'est quasiment pas modifié tout le long de la hauteur de la flamme et reste relativement faible (σ = 1.1 – 1.6 nm). Cette information suggère donc que nous avons à faire à des particules primaires isolées pour ces 2 modes.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

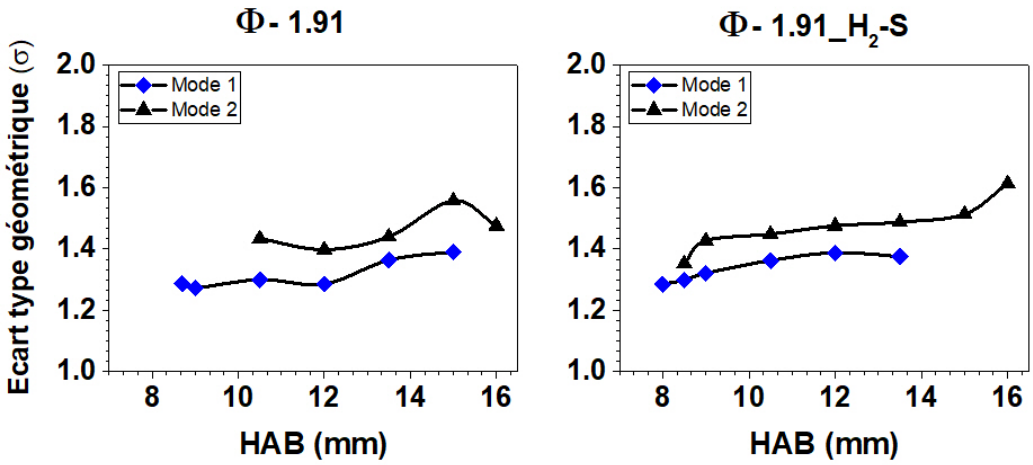


Figure 5. 7 : Impact de substitution de l'hydrogène sur l'écart type géométrique dans la flamme suitée Φ-1.91.

5.1.4. Détermination du nombre de particules de suies

La *Figure 5. 8* reporte les distributions en taille des particules de suies dans les deux flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-S obtenues par la méthode présentée au chapitre 3. A partir de cette figure, on peut donc en déduire l'évolution des profils de concentration (en nombre de particules de suies) des particules de chacun des deux modes avec la hauteur de la flamme.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

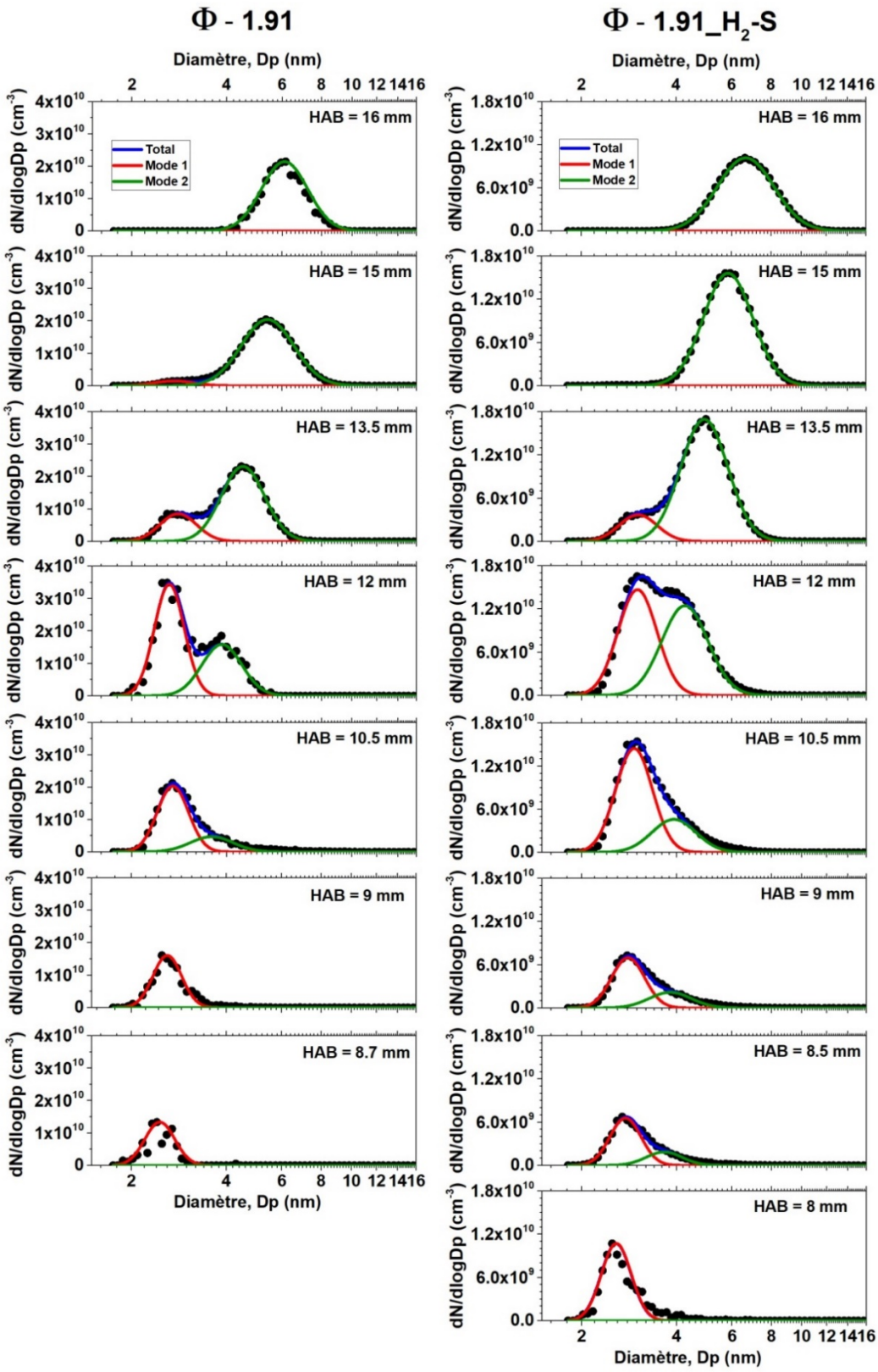


Figure 5. 8 : Distribution réelle en taille des particules de suies en fonction de la hauteur dans les deux flamme Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-S. Ligne rouge : mode 1, ligne verte : mode 2 et ligne bleue : somme de mode 1 et 2.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La *Figure 5. 9* présente l'impact de l'hydrogène sur l'évolution du nombre des particules de mode 1 et de mode 2 ainsi que le nombre total de particules dans les 2 flammes suitées. Le nombre des particules de suies dans la zone de démarrage déterminé par SMPS et CRDS n'est quasiment pas impacté par la substitution de l'hydrogène tandis que le nombre maximal des particules de mode 1 diminue quand l'hydrogène est substitué. Cette diminution est très certainement imputable à la diminution des HAPs formés dans la flamme Φ-1.91_H_2-S du fait de la substitution de l'hydrogène dans cette flamme.

Plus précisément, on observe une diminution des particules de mode 1 alors que les particules du mode 2 montrent des valeurs similaires dans les deux flammes. Cette observation semble donc indiquer que l'effet de la substitution de l'hydrogène diminue la quantité de suies naissantes, diminution imputable à la diminution des HAPs formés dans cette flamme, mais en revanche favorise le processus de croissance de surface.

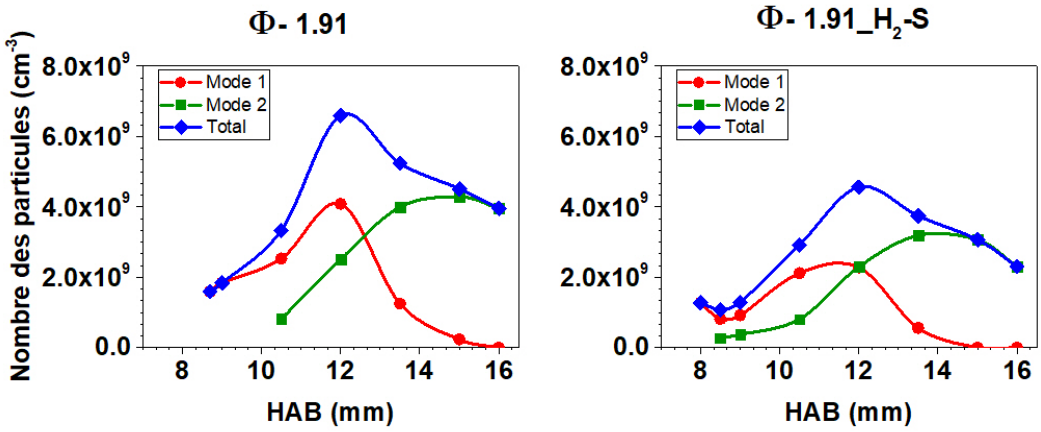


Figure 5. 9 : Profils du nombre des particules formées en fonction de la hauteur déterminées dans les flammes suitées Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-S.

5.1.5. Zone de nucléation

Comme on peut le voir sur la *Figure 5. 10*, le point de démarrage des suies apparaît plus tôt quand l'hydrogène est substitué dans la flamme. La fraction volumique de suie au point de démarrage est environ 2.10^{-12} pour ces deux flammes. Cette valeur est du même l'ordre de grandeur que celles déterminées dans la zone de démarrage des suies dans les flammes de nucléation décrites au chapitre 4. D'après la *Figure 5. 2*, les fractions molaires de benzène, naphtalène et pyrène au point de démarrage des suies sont de l'ordre de 22 ppm, 1.5 ppm et 36 ppb respectivement. Ces valeurs sont ainsi très proches de la gamme de fraction molaire des

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

espèces aromatiques au point de démarrage des suies déterminées dans les flammes de nucléations qui étaient respectivement de 14-18 ppm, 1-1.6 ppm et 20-24 ppb pour le benzène, le naphtalène et le pyrène. Ces résultats sont ainsi à nouveau cohérents avec l'hypothèse envisagée précedemment de l'existence d'un seuil minimal de fraction molaire des espèces aromatiques permettant le déclenchement du processus de nucléations des particules de suies dans la flamme.

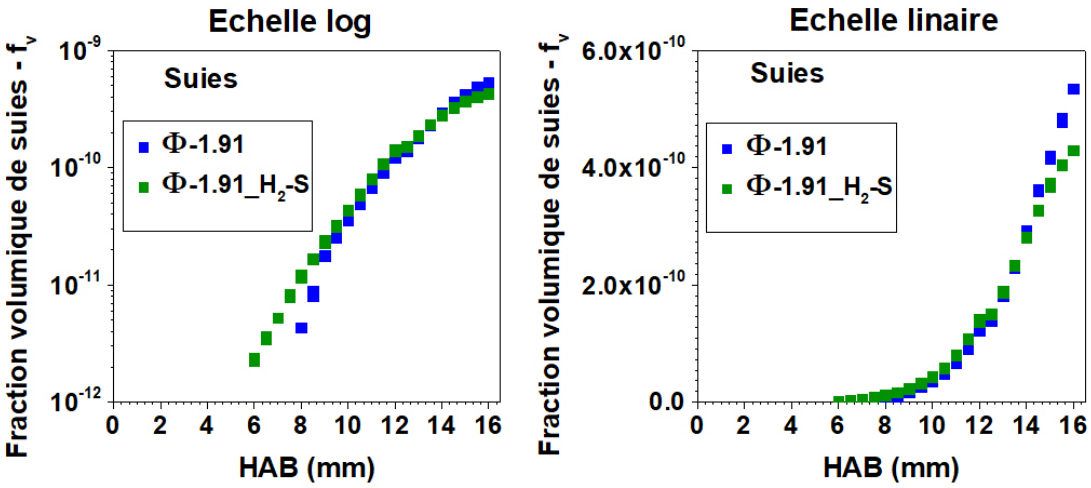


Figure 5. 10 : Profils de fraction volumique de suie en fonction de la hauteur mesurée dans les flammes suitées Φ-1.91 et Φ-1.91_H2-S.

Dans le chapitre 4, nous avons mis en évidence une relation linéaire entre la fraction volumique des suies et le carré de la concentration du pyrène dans la zone précédent le pic de formation de pyrène dans les flammes de nucléation Φ-1.82 et Φ-1.82_H_2-A, suggérant ainsi un lien direct entre le pyrène et les suies naissantes. Nous avons reporté sur la *Figure 5. 11* cette même évolution dans les flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-S. On observe sur cette figure que l'évolution des fractions volumiques de suie ne montre plus une relation linéaire avec les valeurs de concentration au carré de pyrène mesurées dans ces flammes. Cette différence avec le comportement observé dans les flammes de nucléation marque donc l'intervention d'autres processus dans cette zone, compétitifs de la nucléation, comme les processus de croissance par réactions de surface évoqués précédemment.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

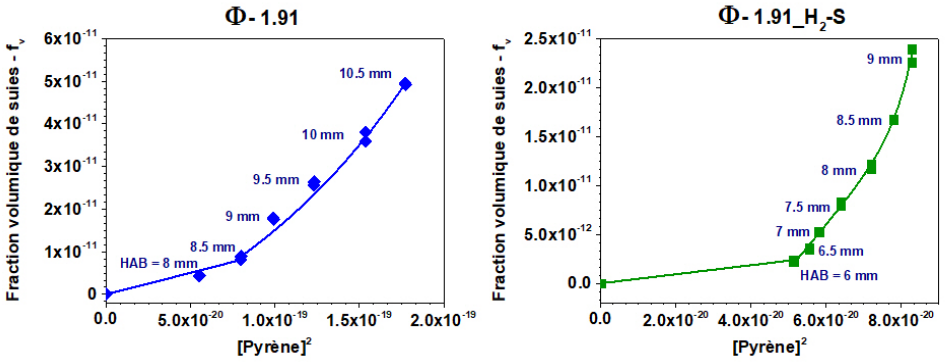


Figure 5. 11 : Evolution de la fraction volumique des suies en fonction de la concentration au carré de pyrène [Pyrène]^2 dans la zone située avant le pic de pyrène dans les flammes Φ-1.91 (à gauche) et Φ-1.91_H_2-S (à droite).

Afin d'approfondir cette analyse, nous avons reporté sur une même figure (*Figure 5. 12)* l'évolution de la fraction volumique des suies en fonction du carré de la concentration de pyrène dans la zone avant le pic de pyrène (zone de nucléation) dans les 2 flammes suitées. On observe ainsi, que pour un point de démarrage identique (même concentration de pyrène menant la formation des premières particules de suie), les valeurs de fraction volumique de suie mesurées dans la flamme Φ-1.91_H_2-S augmentent beaucoup plus rapidement avec le carré de la concentration de pyrène que celles dans la flamme de référence. La fraction volumique étant une grandeur dépendante à la fois du nombre de particules, variant peu entre les deux flammes (voir *Figure 5. 9*) et du diamètre des particules au cube, cette représentation montre que le processus de croissance en taille des particules de suies est accéléré dans la flamme Φ-1.91_H_2-S par rapport à la flamme de référence Φ-1.91.

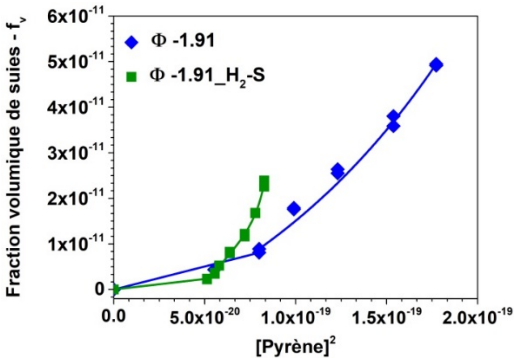


Figure 5. 12 : Evolution des fractions volumiques des particules de suies en fonction de la concentration de pyrène [Pyrène]^2 au carré mesurée avant le pic de pyrène dans le deux flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-S.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Des travaux récents issus de la littérature ont mis en évidence que la formation des premières particules de suies pourrait être initiée par la formation de dimères de HAPs de tailles modérées comme le pyrène, stabilisés par formation d'une liaison covalente entre les deux HAPs constituant le dimère (processus irréversible) [59,61,62]. Ce processus nécessiterait la formation de HAPs radicalaires et donc l'implication majeure des espèces réactives H, OH et O. Le *Tableau 4.1* reporté dans le chapitre 4 est encore reproduit ici afin de faciliter la discussion de l'impact de l'hydrogène dans ces conditions.

Type de réaction	No	Réaction
Dimérisation réversible	1	$HAP_i + HAP_j \leftrightarrow Dimère_{ij}^*$
	2	$HAP_i + HAP_j_1 \leftrightarrow Dimère_{ij}^*_1$
Déshydrogénation	3	$Dimère_{ij}^* + H \leftrightarrow Dimère_{ij}^*_1 + H_2$
	4	$Dimère_{ij}^* + OH \leftrightarrow Dimère_{ij}^*_1 + H_2O$
	5	$Dimère_{ij}^* \leftrightarrow Dimère_{ij}^*_1 + H$
Formation de liaison covalente carbone - carbone intermoléculaire	6	$HAP_i_1 + HAP_j_1 \leftrightarrow Dimère_{ij}$
	7	$Dimère_{ij}^*_1 \leftrightarrow Dimère_{ij} + H$
	8	$Dimère_{ij}^* \leftrightarrow Dimère_{ij} + H_2$

Tableau 4. 1 : Processus de dimérisation [59] à l'origine des particules de suies naissantes.

$HAP_{i\,(j)}$: Hydrocarbure aromatique polycyclique

$HAP_{i\,(j)}_1$: Radical du $HAP_{i\,(j)}$

$Dimère_{ij}^*$: Dimère physique

$Dimère_{ij}^*_1$: Dimère physique radicalaire

$Dimère_{ij}$: Dimère stable

La substitution de l'hydrogène augmente la vitesse de propagation de la flamme entraînant une augmentation des espèces actives OH et O. La substitution de l'hydrogène devrait donc favoriser la réaction de déshydrogénation (4). Les produits de cette réaction sont $Dimère_{ij}$*_1 et H_2O, elle n'est donc pas inhibée par la molécule H_2 ou les atomes supplémentaires H dans la flamme. La substitution de l'hydrogène diminue les atomes H disponibles dans la flamme comme discutée dans le chapitre 4. Ainsi, la réaction (7) de formation de liaison covalente carbone-carbone intermoléculaire dans le dimère pourrait être

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

favorisée parce que cette réaction conduit à l'élimination de l'atome H. La vitesse du processus de nucléation des suies naissantes dans le cas de la substitution de l'hydrogène augmente, alors que la quantité des HAPs diminue par cet effet entraînant la diminution du nombre des particules de suies naissantes.

La substitution de l'hydrogène favorise la réaction de déshydrogénation à la surface de suies et des HAPs par les espèces oxydantes OH, O. Cela laisse à penser que la substitution de l'hydrogène pourrait activer les processus de croissance en taille tels que le mécanisme HACA et/ou la condensation des HAPs sur la surface de suies naissantes en réalisant les liaisons covalentes carbone (HAP) – carbone (suies).

5.2. Impact de l'ajout de l'hydrogène

5.2.1. Température

Comme on peut le voir sur la *Figure 5. 13*, à la différence du cas précédent (substitution), l'ajout d'hydrogène ne change pas la position du profil de température non corrigée des pertes radiatives dans la flamme suitée. Cette figure montre en effet clairement que, ni la forme du profil ni la température maximale non corrigée des pertes radiatives, ne sont pas impactées par l'ajout de l'hydrogène. Cette température maximale est de 1552 K pour la flamme Φ-1.91 et de 1543 K pour la flamme Φ-1.91_H_2-A. Les températures adiabatiques calculées en utilisant le logiciel Gaseq (1806 K et 1787 K pour la flamme Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-A, respectivement) confirment que la température de la flamme Φ-1.91 n'est pas impactée par l'ajout de l'hydrogène.

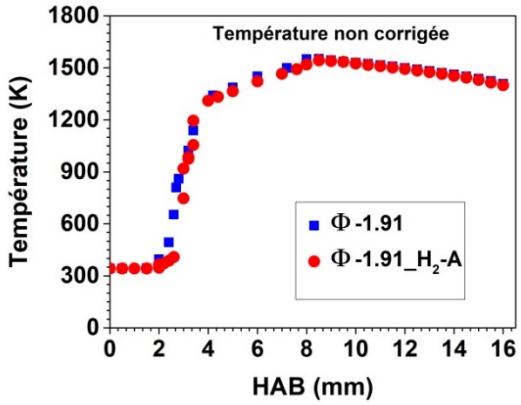


Figure 5. 13 : Impact d'ajout de l'hydrogène sur le profil de température dans la flamme suitée Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

5.2.2. Espèces aromatiques

La *Figure 5. 14* présente les profils de fraction molaires mesurés des espèces aromatiques (benzène, naphtalène, pyrène) et de leurs précurseurs aliphatiques (acétylène, propyne, propène) dans les flammes suitées Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-A.

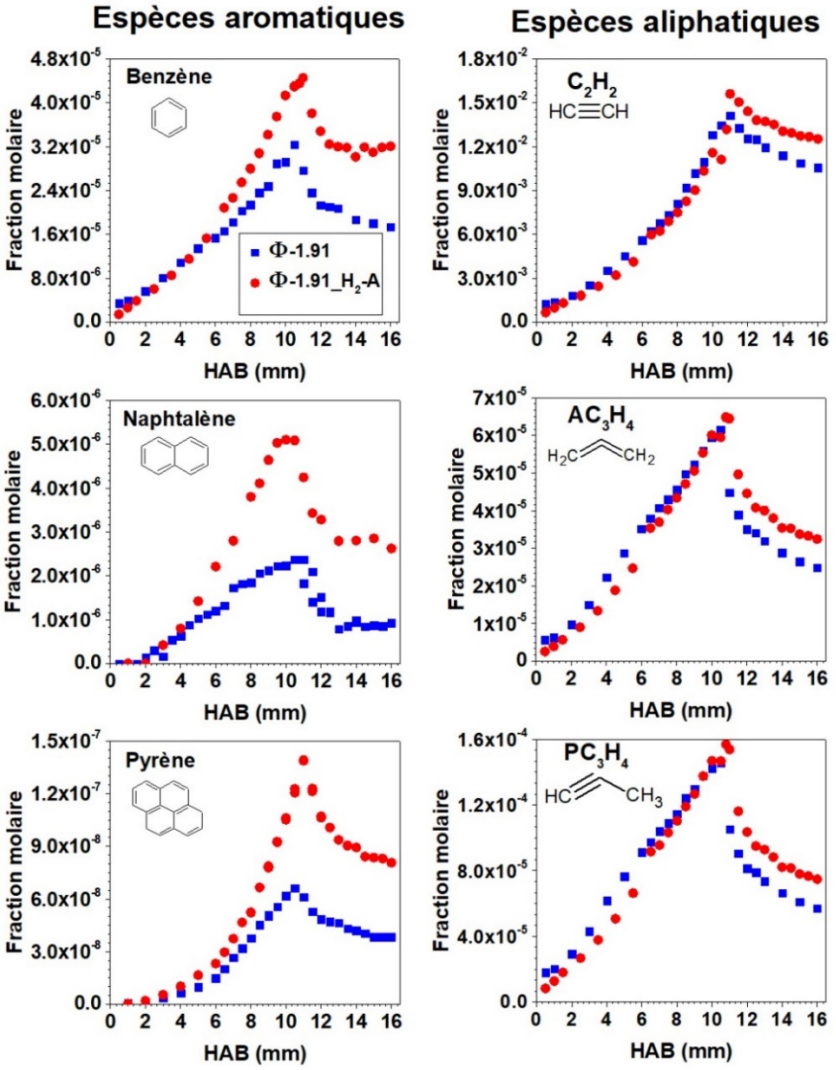


Figure 5. 14 : Profils de fraction molaire des espèces aromatiques (benzène, naphtalène, pyrène) à gauche et de leurs précurseurs (acétylène, allène, propyne) à droite dans les flammes suitées Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-A.

A la différence de la substitution, la position des profils de toutes les espèces analysées n'est pas affectée par l'ajout d'hydrogène. Comme discuté dans le chapitre 4, la vitesse de propagation de la flamme n'est pas influencée dans ces conditions. Sur le plan quantitatif, la formation des espèces aliphatiques n'est quasiment pas influencée par l'ajout d'hydrogène

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

tandis que les fractions molaires des espèces aromatiques augmentent fortement. Cette augmentation est liée aux processus de terminaison impliquant les atomes H et des radicaux aromatiques. Rappelons que la formation des précurseurs des espèces aromatiques comme l'acétylène, le propyne et l'allène n'est impactée que très légèrement dans la zone des gaz brûlés par l'ajout de l'hydrogène. Les processus de croissance en tailles des espèces aromatiques impliquant ces précurseurs aliphatiques ne sont donc quasiment pas affectés par l'ajout d'hydrogène.

La *Figure 5. 15* montre l'évolution des profils de fraction molaire d'hydrogène mesurés dans les flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-A. On remarque sur cette figure, que le profil mesuré dans la flamme Φ-1.91_H_2-A caractérisé par des fractions molaires initiales supérieures à celles de la flamme de référence, tend à se rapprocher du profil de la flamme Φ-1.91 à partir de 8 mm (zone en vert sur la figure) jusqu'à finalement se confondre avec ce dernier au-delà de 12 mm. D'après la *Figure 5. 14*, la fraction molaire maximale des espèces aromatiques augmente fortement du fait de l'ajout d'hydrogène. Cette consommation d'hydrogène, observée dans la flamme Φ-1.91_H_2-A entre 8 et 12 mm par rapport à la flamme de référence, est probablement liée à des réactions de terminaison conduisant à la formation plus importante des espèces aromatiques mesurées dans la flamme Φ-1.91_H_2-A.

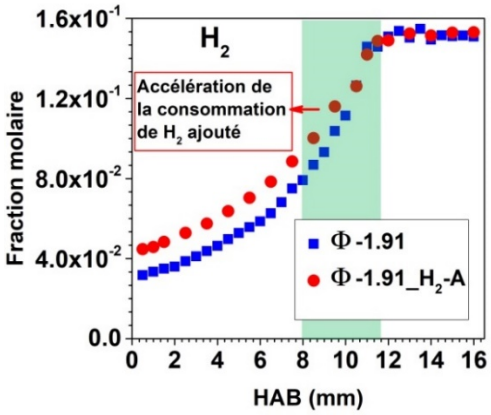


Figure 5. 15 : Profils de fraction molaire de l'hydrogène dans les flammes Φ-1.91 et Φ - 1.91_H_2-A.

5.2.3. Etudes des distributions en taille des particules de suies

Comme pour le cas précédent, nous avons reporté sur la *Figure 5. 16*, l'évolution des décroissances temporelles mesurées par LII et les distributions en taille associées obtenues par SMPS en fonction de la hauteur au brûleur. Comme on peut le voir sur cette figure, l'évolution

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

des signaux de LII ne montrent pas de différences très marquées entre les 2 flammes. On note cependant un élargissement plus important des signaux mesurés dans la flamme Φ-1.91_H_2-A dans la zone des gaz brûlés par rapport au signaux mesurés dans la flamme de référence. Cette augmentation est caractérisée plus clairement sur la *Figure 5. 17* qui montre l'évolution des temps de décroissance mesurés à 1/*e* du pic du signal de LII dans les deux flammes. On observe ainsi des temps de décroissance caractéristiques de la taille des particules très similaires jusqu'à 13.5 mm et une augmentation plus importante à partir de 14 mm dans la flamme Φ-1.91_H_2-A. Cette différence entre les deux flammes est confirmée par les mesures SMPS reportées sur la *Figure 5. 16* qui montre des évolutions très distinctes entre les distributions en taille des particules de suies au-delà de 14 mm entre les 2 flammes.

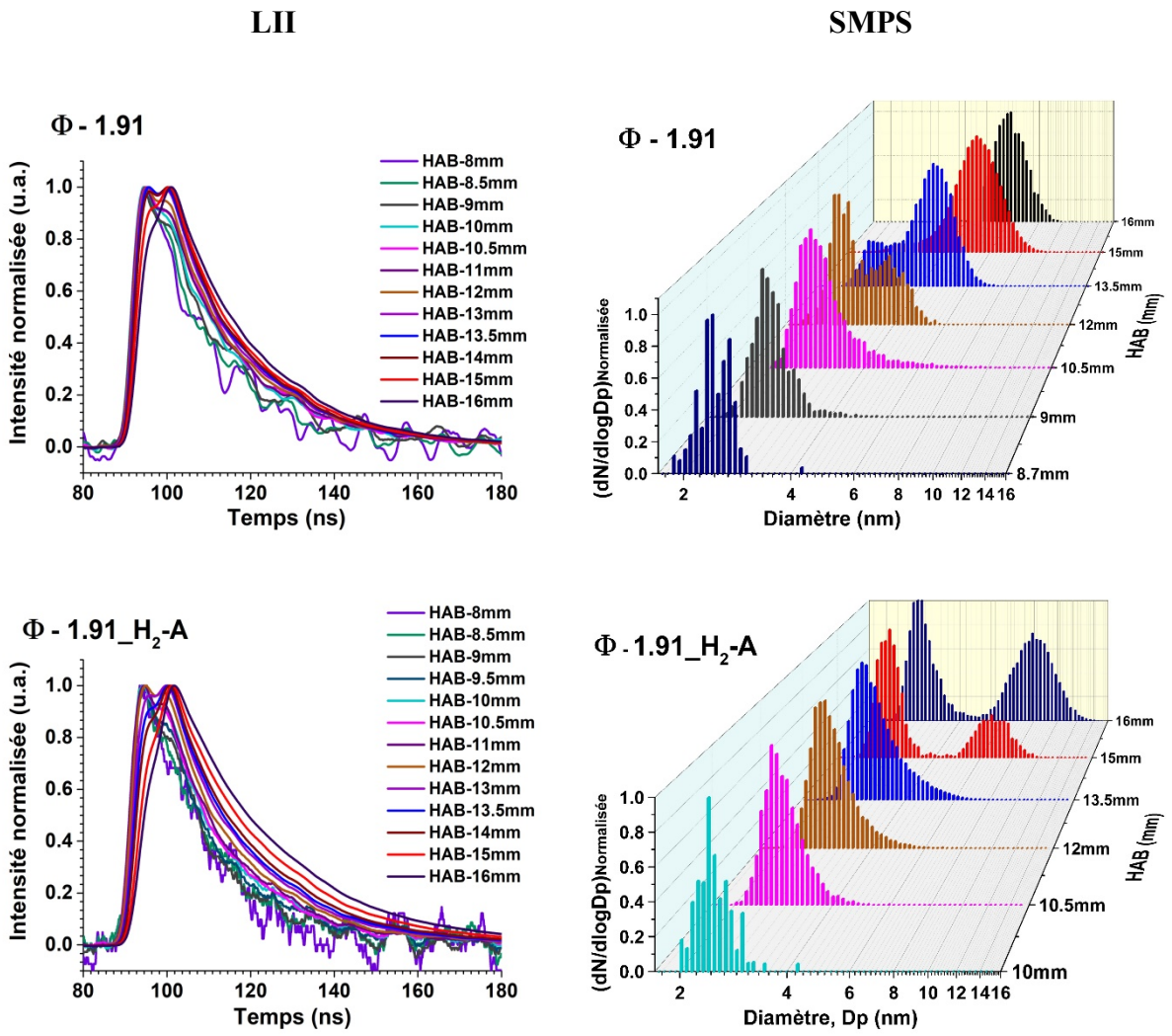


Figure 5. 16 : Impact de l'ajout d'hydrogène sur les décroissances temporelles des signaux LII avec la hauteur (gauche) et sur la distribution normalisée en taille des particules de suies obtenue par SMPS (droite) dans la flamme suitée Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

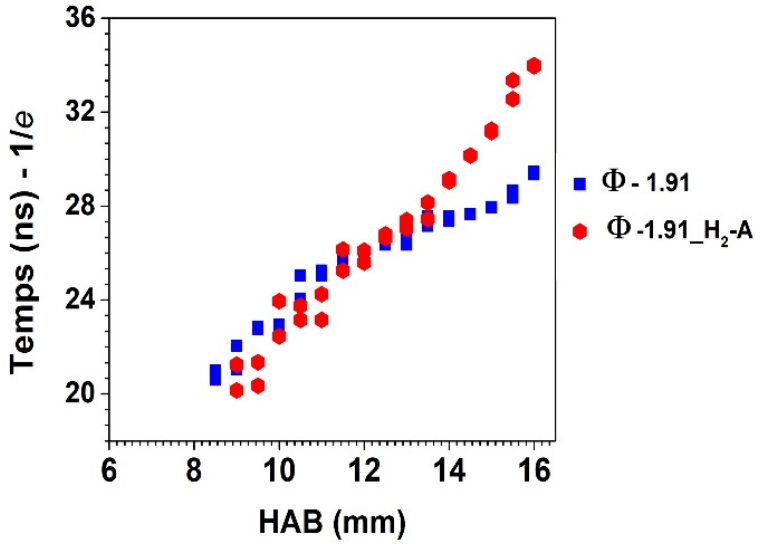


Figure 5. 17 : Temps de décroissance mesurés à 1/e du pic temporel de la flamme suitée Φ-1.91 (bleu) et Φ-1.91_H_2-A (rouge).

Dans la flamme Φ-1.91 on observe ainsi l'apparition progressive d'un second mode et la disparition concomitante du premier mode de nucléation. En revanche, on observe dans la flamme Φ-1.91_H_2-A que ce même mode de nucléation reste bien présent tout le long de la hauteur de la flamme et qu'un deuxième mode bien distinct apparaît à partir de 15 mm. On a donc à faire dans la flamme Φ-1.91_H_2-A à un processus de croissance en taille des particules de suies très différent de celui à l'œuvre dans la flamme Φ-1.91. Ainsi, l'ajout d'hydrogène dans cette flamme impacte non seulement la quantité des HAPs (*Figure 5. 14*) et particules de suie (discutée plus loin, voir *Figure 5. 22*) formées mais également la nature des processus de croissance des particules et leur distribution de manière très sensible.

Comme dans le cas de la substitution, la distribution en taille des particules de suies a été analysée au moyen de la procédure de fit déjà utilisée dans ce mémoire en considérant à nouveaux deux fonctions log normales. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la *Figure 5. 18*. On observe ainsi que le diamètre moyen des particules de mode 1 n'est pas impacté par l'ajout de l'hydrogène quelle que soit la hauteur de la flamme. Ce diamètre reste constant pour les deux flammes étudiées autour de la valeur 2.6 ± 0.2 nm. Dans la flamme Φ-1.91, on observe un processus de croissance en taille continue des particules, déjà discuté plus haut, caractéristique des processus de croissance par réaction de surface.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Dans la flamme Φ-1.91_H_2-A, on observe l'apparition d'un deuxième mode, tout d'abord accolé au mode de nucléation à partir de 10.5 mm et présentant un diamètre moyen passant de 3.3 à 4.1 nm entre les hauteurs 10.5 et 13.5 mm. Ce deuxième mode est ainsi similaire au mode 2 observé dans la flamme de référence. Mais à la différence de la flamme Φ-1.91, ce mode disparaît ensuite pour laisser place à un nouveau mode de diamètre moyen égal à 6.7 nm à la hauteur de 15 mm et croît encore légèrement en taille jusqu'à atteindre un diamètre moyen de 8 nm à 16 mm dans la flamme. Le mode 1 caractéristique des particules de suie naissante, contrairement à la flamme Φ-1.91, reste lui inchangé et présent tout le long de la hauteur de la flamme. La présence de ce mode indique donc l'activation du processus de nucléation tout le long de la hauteur de la flamme.

L'évolution du mode 2, très différente de celle observée dans la flamme de référence, indique donc la mise en œuvre de processus de croissance supplémentaires à ceux établis dans la flamme Φ-1.91. Comme nous allons le montrer un peu plus loin dans ce chapitre, la formation de ce mode implique en effet l'action de processus de coagulation (et/ou de coalescence) des particules de suie formées. L'activation de ce processus de croissance supplémentaires peut certainement être corrélée au nombre plus important de particules de suies formées dans la flamme Φ-1.91_H_2-A du fait l'ajout d'hydrogène et donc à la plus grande probabilité de collisions des particules dans ces conditions.

Comme on peut le voir sur la *Figure 5. 19*, le diamètre moyen de 6.5 nm des particules de ce deuxième mode à 15 mm est en effet cohérent avec la coagulation/coalescence de particules du première mode de diamètre 2.7 nm. Puis ces particules croissent légèrement en taille de 15 à 16 mm par réaction de surface comme pour les flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-S.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

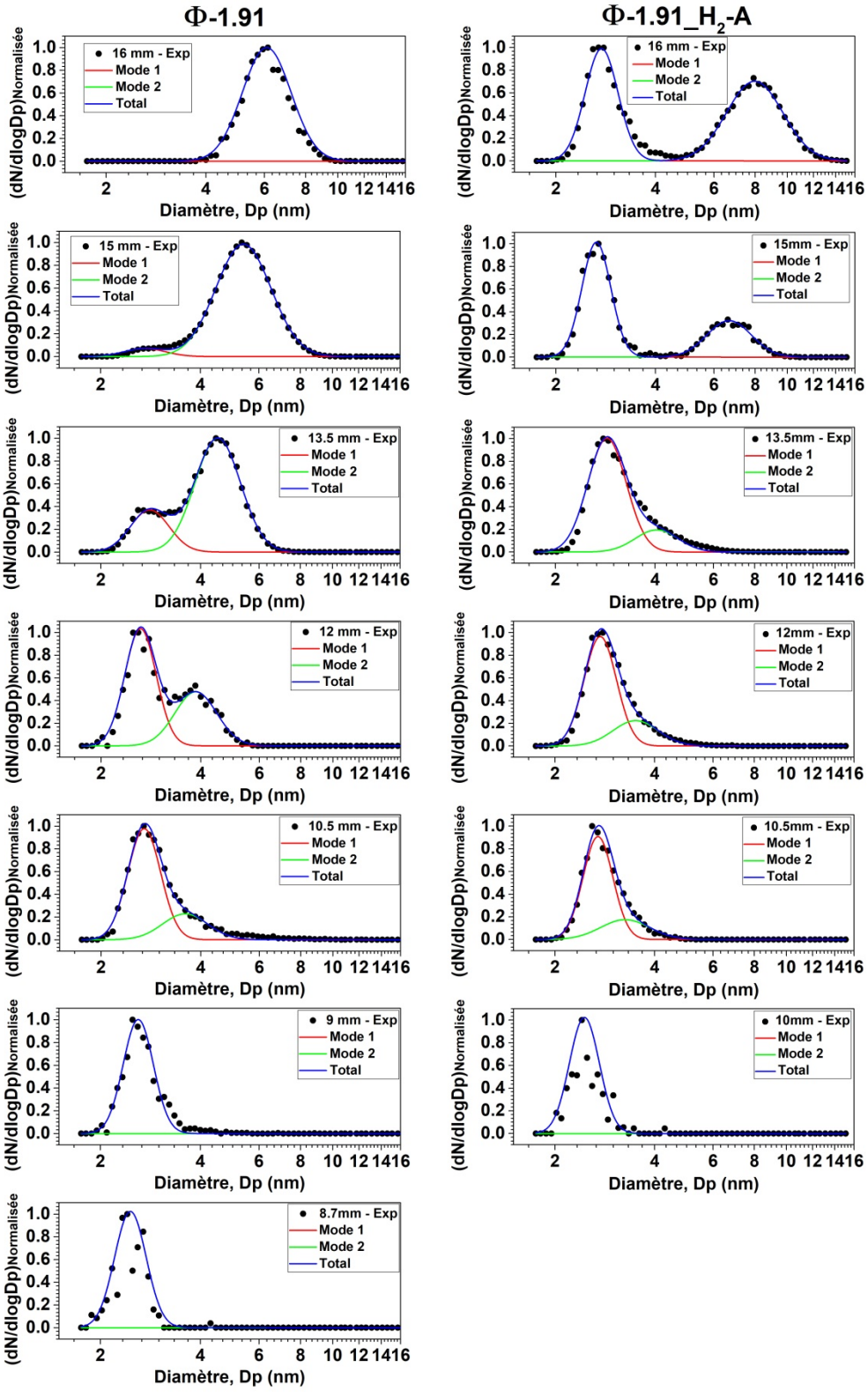


Figure 5. 18 : Distribution normalisée en taille des particules de suies en fonction de la hauteur au brûleur dans les 2 flammes Φ-1.91, Φ-1.91_H_2-A. Symbole : résultats expérimentaux, ligne rouge : mode 1, ligne verte : mode 2 et ligne bleue : somme de mode 1 et 2.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

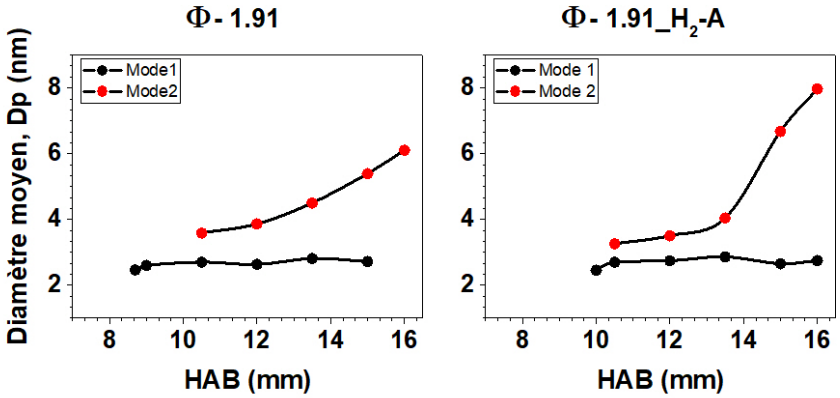


Figure 5. 19 : Impact d'ajout de l'hydrogène sur le diamètre moyen dans la flamme suitée Φ-1.91.

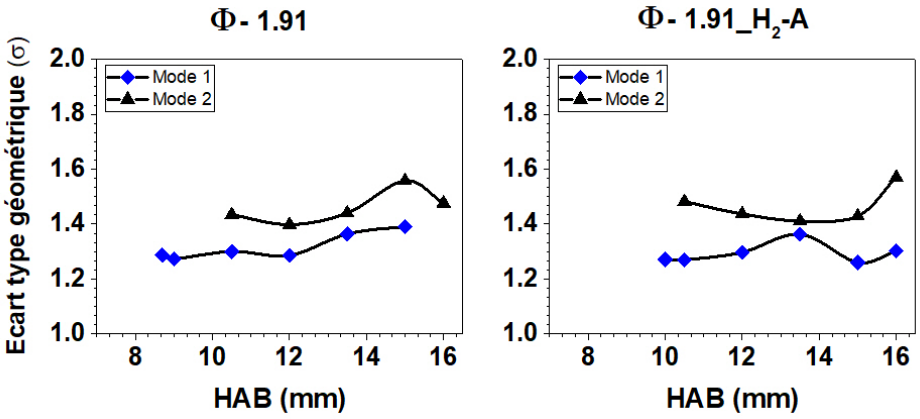


Figure 5. 20 : Impact d'ajout de l'hydrogène sur l'écart type géométrique dans la flamme suitée Φ-1.91.

On peut noter ici que l'écart type géométrique des distributions en taille des particules de suies mesurés dans ces flammes (*Figure 5. 20*) est de l'ordre de grandeur de celles présentées dans la littérature pour des conditions de flammes très diverses (1.10 – 1.65) [156,157].

5.2.4. Détermination du nombre de particules de suies

De même que pour les flammes précédentes, nous avons déterminé l'évolution du nombre de particules des différents modes formés en fonction de la hauteur dans la flamme Φ-1.91_H_2-A. La *Figure 5. 21* présente les distributions en taille des particules de suies dans les 2 flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-A obtenues suivant la procédure de calcul expliquée dans le chapitre 3. A partir de ces distributions, l'évolution du nombre de particules des différents modes est reportée sur la *Figure 5. 22.*

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

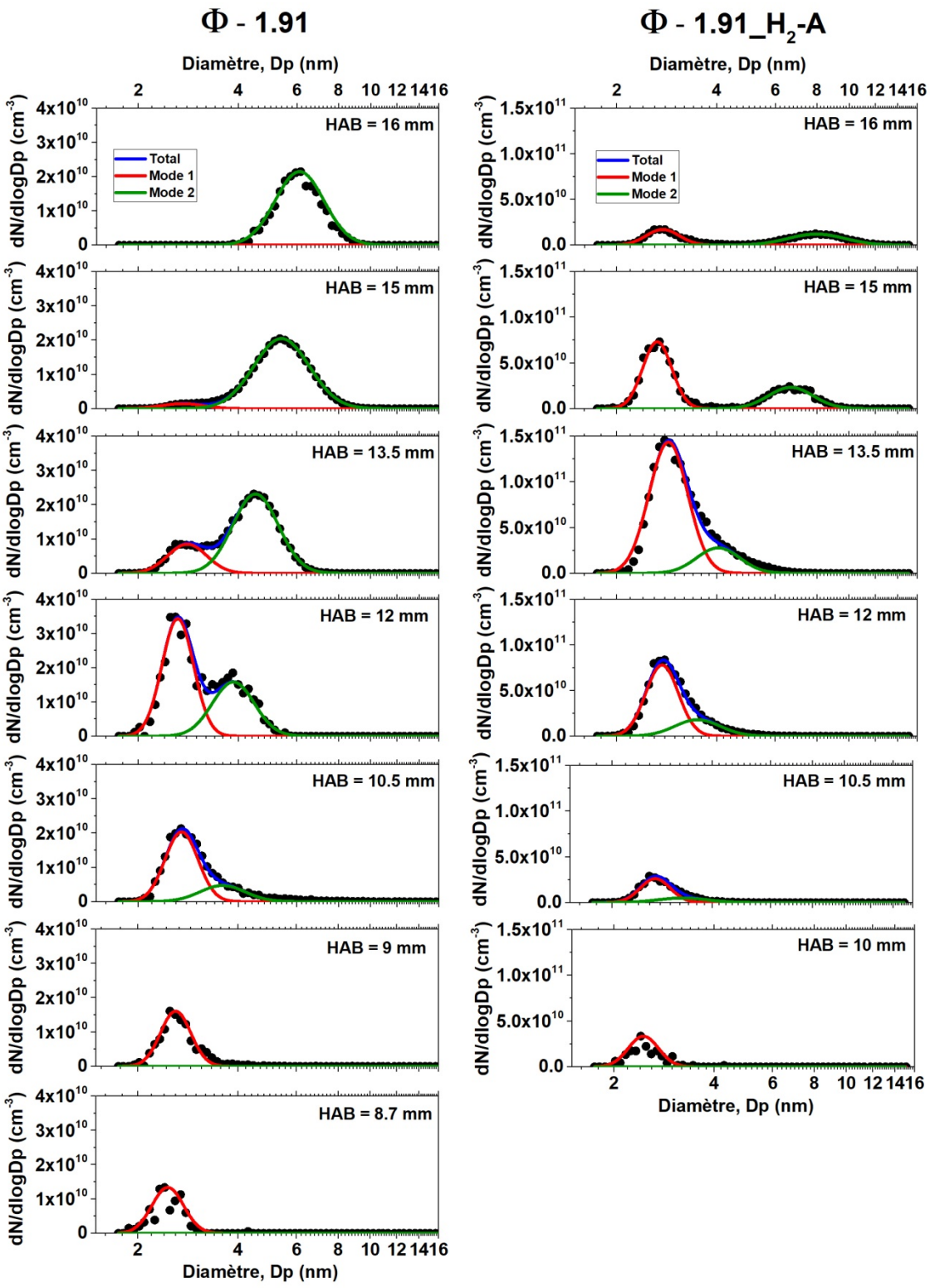


Figure 5. 21 : Distribution réelle en taille des particules de suies en fonction de la hauteur dans les flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-A. Ligne rouge : mode 1, ligne verte: mode 2 et ligne bleue : somme de mode 1 et 2.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

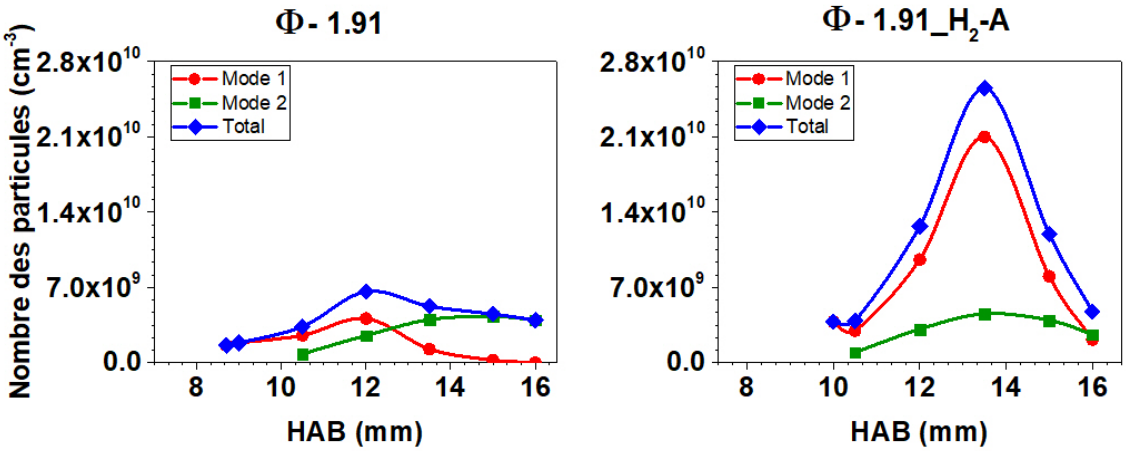


Figure 5. 22 : Profils des nombres de particules en fonction de la hauteur déterminés dans les flammes suitées Φ -1.91 et Φ -1.91_H_2-A.

Comme on peut le voir sur cette figure, l'ajout de l'hydrogène dans la flamme modifie de manière importante le nombre de particules formées du mode 1 (particules de suies naissantes). On observe ainsi une augmentation très importante du nombre de particules du mode 1 par rapport à la flamme Φ-1.91, mettant clairement en évidence le rôle majeur de l'hydrogène dans le processus de nucléation. Cette augmentation stoppe à 13.5 mm et une diminution drastique des particules de mode 1 est alors observée entre 13.5 et 15 mm, caractéristique des processus de coagulation/coalescence qui s'ensuivent. Il est intéressant de noter que ce type de processus n'apparaît que dans cette flamme dans laquelle la quantité des particules de suie naissante est jusqu'à 5 fois plus élevée que dans la flamme Φ-1.91. Cette observation indique donc qu'il existe probablement un seuil (en nombre de particules) au-dessus duquel les processus de coagulation/coalescence deviennent efficaces du fait d'une probabilité de rencontre plus importante des particules.

5.2.5. Zone de nucléation

La *Figure 5. 23* présente l'impact de l'ajout de l'hydrogène sur le profil de fraction volumique des suies mesurée dans la flamme suitée Φ-1.91. Il est à noter que la fraction volumique des suies à la hauteur 8 mm dans les 2 flammes n'est pas la valeur au point de démarrage des suies. En effet, les signaux LII mesurés à la hauteur 8 mm de ces deux flammes présentent un rapport signal sur bruit plus élevé que celui caractérisant la mesure du point démarrage de suies dans les flammes de nucléation. Cependant, nous n'avons pas,

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

malheureusement, pris le soin de caractériser finement le point de démarrage de la formation des suies dans les flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-A. Il est probable donc que ce point de démarrage se situe légèrement avant 8 mm. Ceci étant, la fraction volumique de suies à 8 mm déterminée dans les deux flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-A présente tout de même des valeurs très proches de celle mesurée au point de démarrage des suies dans les trois flammes de nucléation décrites au chapitre 4, soit environ 2.10^{-12}.

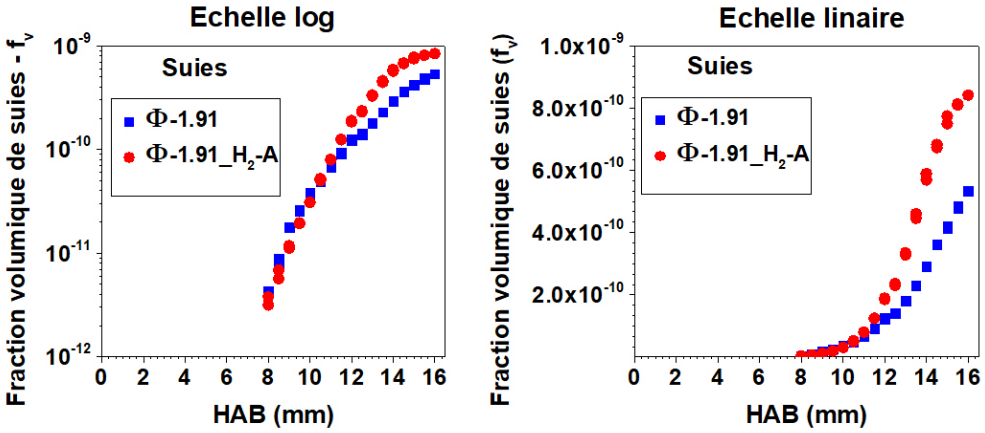


Figure 5. 23 : Impact d'ajout de l'hydrogène sur la fraction volumique de suie dans la flamme suitée Φ-1.91.

Comme nous l'avons fait pour la flamme Φ-1.91_H_2-S, nous avons également reporté sur la *Figure 5. 24* l'évolution de la fraction volumique des suies en fonction du carré de la concentration de pyrène dans la zone précédent le pic de pyrène (zone de nucléation des suies naissantes) dans les 2 flammes Φ-1.91 et Φ-1.91_H_2-A. Comme pour le cas précédent (substitution de H_2), nous n'observons pas de relation de linéarité entre la fraction volumique et le carré de la concentration de pyrène. Cet écart à la linéarité, déjà discuté pour le cas de la substitution de H_2, est également ici imputable à la croissance des particules de suies formées dans ces deux flammes et l'impact de cette croissance sur les valeurs mesurées de fraction volumique de suie.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

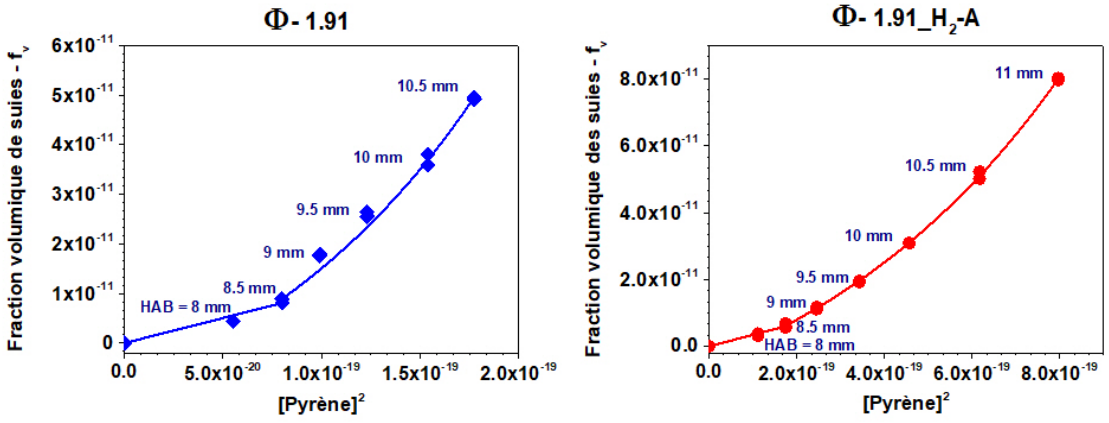


Figure 5. 24 : Relation entre la fraction volumique des suies et la concentration de pyrène [Pyrène]^2 au carré dans la zone avant le pic de pyrène dans la flamme Φ-1.91 (à gauche) et dans la flamme Φ-1.91_H$_2$-A (à droite).

Comme nous avons montré dans le chapitre 4, l'ajout d'hydrogène diminue la vitesse de formation des premières particules de suies dans la zone située avant le pic de pyrène dans la flamme nucléation. Les remarques que nous avons formulées dans le cas des flammes de nucléation sur l'effet de l'hydrogène sur les processus de dimérisation peuvent également s'appliquer dans les conditions de la flamme suitée Φ-1.91_H$_2$-A. En effet, les réactions de déshydrogénation de dimères physiques des HAPs et les réactions de formation de liaisons covalentes entre deux monomères de dimère dans le processus de nucléation des suies naissantes s'accompagnent de l'élimination d'atomes H. Il est donc fort probable que les atomes d'hydrogène provenant du dihydrogène ajouté réduisent l'efficacité de ces réactions. On observe sur la *Figure 5. 25* que l'augmentation de f_v avec le carré de la concentration du pyrène est beaucoup moins importante dans la zone avant le pic de pyrène dans la flamme Φ-1.91_H$_2$-A. Ceci est lié au fait que l'ajout d'hydrogène défavorise les processus de croissance en taille par réactions de surface dans cette zone (f_v étant proportionnelle au nombre de particules et à leurs diamètres au cube). En effet, la réaction des atomes H, provenant de l'hydrogène ajouté, avec les sites actifs de carbone à la surface de suies naissantes empêche les processus de croissance en taille par réactions chimiques (mécanisme HACA) ou par les processus de condensations chimiques des HAPs (liaison covalente entre HAPs et surface de suies naissantes). Il en résulte une accumulation des HAPs dans la zone avant le pic de pyrène quand l'hydrogène est ajouté.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

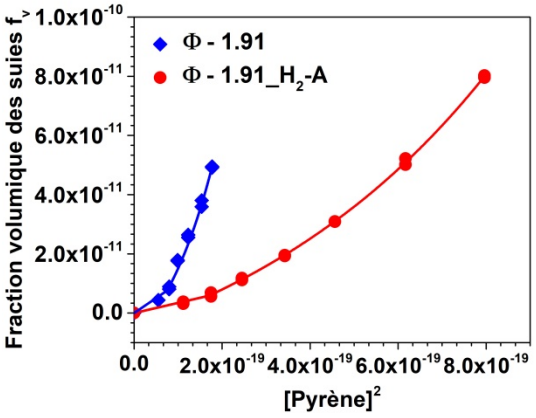


Figure 5. 25 : Impact d'ajout de l'hydrogène sur la relation entre la fraction volumique des suies et la concentration de pyrène [Pyrène]^2 au carrée dans la zone avant le pic des HAPs dans flamme suitée Φ-1.91.

On observe sur la *Figure 5. 15* que la fraction molaire d'hydrogène dans la flamme Φ-1.91_H_2-A est similaire à celle de la flamme de référence à partir du pic de pyrène jusqu'à la fin de la zone des gaz brûlés. Par ailleurs, la température dans la zone située après le pic de pyrène dans les 2 flammes est similaire. On peut donc penser que le processus de nucléation des suies naissantes après le pic de pyrène est impacté essentiellement par une quantité plus élevée des HAPs entraînant la formation d'un grand nombre des particules de suies naissantes dans la zone après le pic de pyrène (10.5 – 13.5 mm) dans la flamme Φ-1.91_H_2-A.

5.3. Rôle de pyrène dans le déclenchement du processus de nucléation

La *Figure 5. 26* présente la relation entre la fraction volumique des suies et le carré de la concentration de pyrène dans la zone avant le pic de pyrène dans les trois flammes suitées Φ-1.91, Φ-1.91_H_2-S, Φ-1.91_H_2-A et les deux flammes de nucléation Φ-1.82, Φ-1.82_H_2-A. On observe que :

- Une relation de linéarité entre l'évolution des fractions volumiques des suies et la concentration au carré de pyrène dans les deux flammes de nucléation dans la zone délimitée par le point de démarrage des suies et le pic de pyrène. Cette observation est ainsi cohérente avec l'hypothèse de modélisation reposant sur un processus de dimérisation homomoléculaire de deux molécules de pyrène utilisées dans de nombreux modèle de formation des suies.
- Les évolutions graphiques des fractions molaires des composés aromatiques et la fraction volumique des suies en fonction de la distance au brûleur ont permis

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

d'identifier une zone spécifique d'initiation des processus de nucléation des particules de suies naissantes, caractérisée par une même fraction volumique des suies et une même fraction molaire de pyrène pour l'ensemble des flammes étudiées.

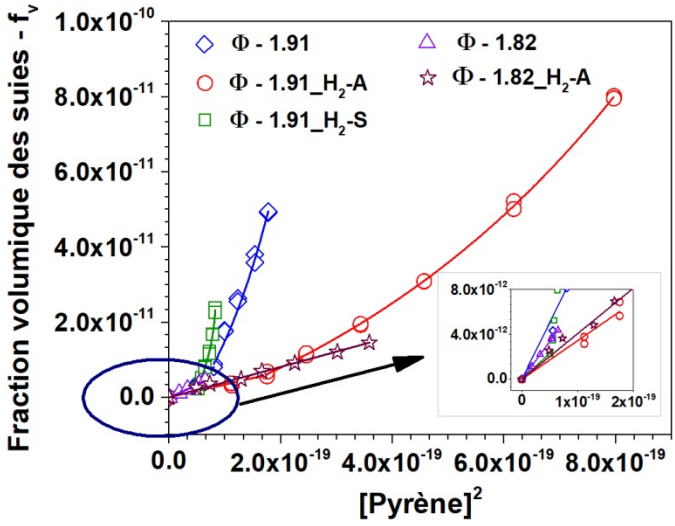


Figure 5. 26 : Evolution des fractions volumique des suies et de la concentration de pyrène au carré [Pyrène]^2 dans la zone située avant le pic de pyrène dans les 5 flammes étudiées.

5.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'impact de la substitution et de l'ajout de l'hydrogène sur la formation des suies et leurs précurseurs dans la flamme suitée Φ-1.91.

Dans le cas de la substitution de l'hydrogène, nous avons observé une réduction de la quantité des HAPs dans la flamme entraînant la diminution du nombre de particules de suies naissantes. En revanche, la substitution favorise les processus de croissance en taille des particules de suies par réactions de surface comme la condensation des HAPs à la surface des particules de suies. La substitution de l'hydrogène augmente en effet la teneur des espèces actives OH et O, ce qui accélère le processus d'oxydation des espèces aromatiques. Il est toutefois important de noter que ces mêmes espèces favorisent aussi les réactions de déshydrogénation des HAPs et potentiellement des dimères physiques. Ces dernières réactions favorisent le processus de nucléation des suies et de condensation des HAPs à la surface des particules de suies naissantes.

L'ajout d'hydrogène favorise l'accumulation des HAPs dans la zone précédent le pic de pyrène par des réactions de terminaison impliquant les atomes H et les radicaux de ces HAPs. L'atome H défavorise les réactions de déshydrogénation à partir du dimère physique ou de la

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

surface des suies naissantes dans la zone avant le pic de pyrène affaiblissant ainsi le processus de nucléation des suies et de leur croissance en taille dans cette zone. L'accumulation des espèces aromatiques avant le pic de pyrène constitue un grand réservoir de précurseurs des suies naissantes entraînant une augmentation forte du nombre ces particules après le pic de pyrène. Cette grande augmentation du nombre des particules de suies naissantes dans la flamme Φ-1.91_H_2-A accélère le processus de coagulation de ces particules favorisant ainsi l'augmentation de leur la taille dans la zone des gaz brûlés.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Conclusion générale

Au cours ce travail de thèse, nous avons mis en œuvre un large panel de techniques expérimentales (GC, JCLIF, CRDS, LII, SMPS, IRTF) pour étudier l'impact de l'hydrogène sur la formation des particules de suies et de leurs précurseurs dans des flammes de prémélange de méthane stabilisées à pression atmosphérique. Pour ce faire, trois type de flammes, présentant des caractéristiques différentes en terme d'émission de particules de suies, ont été définies au moyen de la technique LII par ajustement de la richesse de mélange :

- Deux flammes de richesse Φ-1.73 et Φ-1.74 ne générant pas de particules de suie
- Deux flammes de nucléation Φ-1.81 et Φ-1.82 dans lesquelles les particules de suies formées ne subissent pas de croissance en taille (particules de suie naissantes uniquement)
- Une flamme suitée dite standard Φ-1.91 dans laquelle les particules de suies formées dans la zone de nucléation croissent en taille le long de la hauteur de la flamme.

Pour étudier plus spécifiquement le rôle de l'hydrogène dans le processus de formation des suies, nous avons stabilisé plusieurs flammes supplémentaires, en introduisant une faible quantité d'hydrogène au mélange de gaz initial (1.8 % par rapport au débit total), soit par substitution soit par addition, pour la flamme de nucléation Φ-1.82 et pour la flamme suitée standard Φ-1.91. Nous avons fait le choix d'introduire une faible quantité d'hydrogène afin de perturber le moins possible le profil de température de ces flammes de référence de manière à pouvoir observer et caractériser sans équivoque l'impact de l'hydrogène sur le processus de nucléation et les processus de croissance en taille des particules de suies.

Pour mener à bien ce travail, nous avons caractérisé l'évolution des profils de température de l'ensemble des flammes étudiées par des mesures thermocouple Pt-30%Rh/Pt-6%Rh. Les profils de fraction molaire des réactifs (CH_4, O_2), des produits finals (H_2, CO), des espèces aliphatiques (C2, C3, C4) et du benzène ont été déterminés par la technique GC. Les profils des espèces CO_2, H_2O ont été mesurés par la technique IRTF. Nous avons par ailleurs mis en œuvre la technique JCLIF pour la détermination des profils du naphtalène et du pyrène. Enfin, la caractérisation des particules de suies (profils de fraction volumique, nombre de particules et distribution en taille) a été réalisée grâce au couplage des techniques LII, CRDS et SMPS.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La flamme de nucléation Φ-1.82 était un excellent support pour l'étude spécifique de l'impact de l'hydrogène sur le processus de nucléation. Le travail réalisé autour de cette flamme en présence ou non d'hydrogène supplémentaire a permis de mettre en évidence que l'ajout d'hydrogène au mélange de gaz initial n'avait quasiment pas d'incidence sur la température de flamme, la consommation du méthane, la formation des espèces aliphatique (C1-C5) et celle des produits de combustion ainsi que sur la taille des particules de suies formées. En revanche, l'expérience a montré que l'effet de l'hydrogène était extrêmement notable sur la formation des espèces aromatiques (benzène, naphtalène et pyrène) et la quantité de suies produites (fraction volumique ou nombre de particules de suies). En outre, nous avons montré que cet effet était très dépendant du mode d'ajout utilisé pour l'introduction de l'hydrogène. Ainsi, il a été observé que la substitution de l'hydrogène défavorisait la formation des espèces aromatiques, du fait de l'accélération du processus d'oxydation de ces espèces et de la diminution des atomes H disponibles pour le processus de croissance en taille HACA. Cette diminution des espèces aromatiques entraînant ainsi une diminution de la quantité de suies produites. En revanche, il a été mis en évidence que l'ajout d'hydrogène au mélange réactif augmentait la formation des espèces aromatiques, à cause cette fois des réactions impliquant les atomes H et les radicaux des espèces aromatiques, entraînant ainsi une augmentation de la quantité de suies produites. Ces résultats montrent donc que les espèces aromatiques, bien plus que les composés aliphatiques étudiés comme l'acétylène par exemple, sont clairement déterminantes quant à l'efficacité du processus de nucléation des particules de suies.

Par ailleurs, nous avons également mis en évidence dans ce travail autour de ces flammes de nucléation que la fraction molaire des espèces aromatiques et la fraction volumique de suies mesurées au point de démarrage des particules de suie étaient systématiquement du même ordre de grandeur quelle que soit la quantité de suie produite *in fine*. Cette donnée semble ainsi indiquer l'existence d'un seuil de concentration limite en espèces aromatiques (dont le caractère d'unicité notamment vis-à-vis du combustible utilisé reste à vérifier) permettant le déclenchement du processus de formation des suies.

Enfin, sur la base des profils expérimentaux mesurés pour les espèces aromatiques, nous avons pu mettre en évidence une relation de proportionnalité entre la fraction volumique des suies et le carré de la concentration du pyrène dans la flamme de nucléation Φ-1.82. Ces données soutiennent ainsi l'hypothèse d'un processus de nucléation qui pourrait reposer sur un processus de dimérisation de deux molécules de HAPs dont le pyrène pourrait être un excellent représentant.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Dans le cadre du travail réalisé autour de la flamme suitée standards Φ-1.91, nous avons notamment pu mettre en évidence une influence supplémentaire de l'hydrogène sur la formation des suies, en lien avec les mécanismes impliqués dans les processus de croissance des particules de suie. Ces travaux ont ainsi montré que la substitution de l'hydrogène augmentait le processus de déshydrogénation de la surface des particules de suies par le biais de la formation d'espèces actives oxydantes (O, OH), entraînant une augmentation de l'efficacité des processus de croissance en taille par condensation des espèces aromatiques à la surface de suies. Par ailleurs, il a été observé de manière très spectaculaire, notamment grâce aux mesures SMPS, que le processus d'ajout d'hydrogène, qui augmente fortement la quantité de HAPs et de particules de suies produits dans la flamme, favorisait l'efficacité des processus de coagulation de ces particules.

Tous ces résultats démontrent clairement l'influence de l'hydrogène comme additif de carburant sur la formation des espèces précurseuses aromatiques et des premières particules de suie. Par ailleurs, nous avons également mis en évidence que l'influence de l'hydrogène sur la formation des HAPs et des suies (inhibition ou augmentation) était très sensible au mode d'introduction de celui-ci dans le mélange de gaz initial. En revanche, aucune modification significative n'a été observée en ce qui concerne les profils de fraction molaire des espèces aliphatiques que nous avons mesurées, alors même que ces espèces, comme l'acétylène par exemple, sont généralement considérées également comme des précurseurs des suie. Ces observations démontrent donc clairement l'influence majeure des espèces aromatiques dans le processus de formation des suies.

En outre, les données obtenues au cours de ce travail semblent suggérer que le démarrage de la formation des suies pourrait être assujetti à des valeurs seuils de concentrations spécifiques des précurseurs aromatiques, au-dessus desquelles seulement le processus de nucléation pourrait être initié. Ces valeurs permettant potentiellement le déclenchement du processus de formation des suies ont été déterminées autour de 16 ppm, 1 ppm et 22 ppb respectivement pour le benzène, le naphtalène et le pyrène. Bien que des expériences approfondies soient nécessaires pour tirer des conclusions sur ces valeurs seuils hypothétiques, nous avons déjà pu confirmer que ces valeurs étaient cohérentes avec celles mesurées dans des expériences précédentes réalisées au PC2A dans une flamme de nucléation de méthane basse pression. La validation de cette hypothèse fera l'objet de travaux à venir dans lesquels nous envisageons d'étudier si l'existence de ces seuils de concentration en aromatiques est

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

dépendante ou non des conditions de fonctionnement de la flamme et de la nature du combustible.

Enfin, ces travaux démontrent également l'existence d'une relation linéaire de proportionnalité entre le carré des concentrations de pyrène et les fractions volumiques de suie mesurées dans la zone de démarrage des particules de suie. Cette observation se montre ainsi cohérente avec l'hypothèse, souvent utilisée par les modèles cinétiques, de la dimérisation du pyrène pour décrire le processus de nucléation des particules de suie. Il est à noter que la possibilité d'une dimérisation hétérogène du pyrène avec le benzène et le naphtalène a également été vérifiée et caractérisée par des relations linéaires similaires. Ces résultats suggèrent donc fortement que des processus de dimérisation homogènes ou hétérogènes mettant en jeu des HAP de tailles modérées, pourraient être l'étape décisive régissant le processus de nucléation des particules de suies dans les flammes.

Nous pensons que toutes ces mesures constituent ainsi une base de données solides qui pourra servir de manière adéquate à la validation de modèles cinétiques de formation des HAPs/suies dans les flammes. Les travaux expérimentaux réalisés dans le cadre de cette thèse ouvrent ainsi la voie à de futures études cinétiques qui seront entreprises prochainement au laboratoire de manière approfondie, afin d'élucider le rôle des espèces clés identifiées et des réactions associées impliquées dans le processus de formation des suies.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Annexes

Annexe du chapitre 2

Incertitudes

Les incertitudes sont calculées pour la flamme de nucléation Φ-1.82 et la flamme suitée Φ-1.91. Comme nous l'avons vu, l'impact de l'hydrogène induit soit une augmentation soit une réduction des HAPs et des suies dans les flammes d'environ un facteur 2. L'incertitude sur la mesure des espèces formées dans les flammes avec ou sans d'hydrogène peut être considéré comme identique.

1.Incertitude sur le débit des gaz

Le débit des gaz est mesuré par un débitmètre Bronkhorst présentant une incertitude de mesure de 0.5 %

2. Incertitude sur la température

L'incertitude de mesure de température au moyen du thermocouple Pt-30%Rh/Pt-6%Rh est estimée à ± 100 K.

3. Incertitude sur la fraction volumique des suies

La fraction volumique de suies a été déterminée par la technique LII et CRDS. L'incertitude de mesure de cette grandeur correspond à la somme des incertitudes liées aux techniques LII et CRDS.

- ***Technique CRDS***

- *Ajustement du signal CRDS*

La détermination du temps de vie du signal CRDS est réalisé au moyen d'une routine Labiview de fit de ce signal assimilé à une exponentielle décroissante. L'incertitude associée à cette procédure est présenté sur l'exemple d'ajustement du signal CRDS réalisé 16 mm dans la flamme Φ-1.91 reporté sur la *Figure II_S 1.*

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

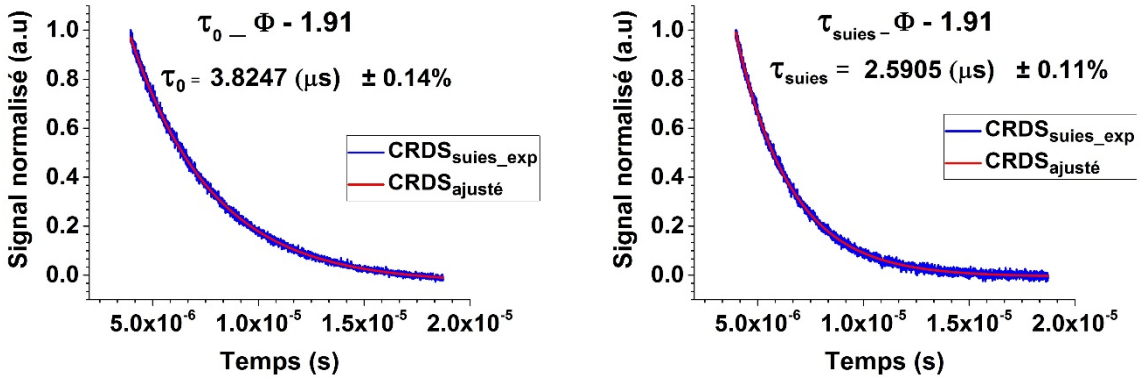


Figure II_S 1 : Ajustement du signal expérimental CRDS mesurée à 16mm dans la flamme Φ-1.91.

Par ailleurs, nous avons également considéré une incertitude de mesure supplémentaire associée la stabilité du signal CRDS dans le temps reporté dans le chapitre 2 sur la *Figure 2. 11*. Ainsi, l'incertitude totale sur la mesure des temps de vies est la suivante :

- ✓ Flamme Φ-1.91 :

$\Delta\tau = \Delta\tau_0 + \Delta\tau_{suies} = 0.14 + 0.11 + 0.64 + 0.11 = 1.00$ %

- ✓ Flamme Φ-1.82 :

$\Delta\tau = \Delta\tau_0 + \Delta\tau_{suies} = 0.11 + 0.11 + 0.18 + 0.52 = 0.92$ %

- *Incertitude sur la valeur de la fonction d'absorption E(m) des suies*

Dans cette thèse, la fonction d'absorption *E(m)* des suies n'a pas été détectée et nous avons utilisé des valeurs de la littérature pour déterminer les fractions volumique des suies. Nous avons donc estimé l'incertitude sur *E(m)* sur la base des données issues de la littérature en fonction des différentes flammes et du caractére de maturation des particules estimé des particules mesurées :

- ✓ Flamme Φ-1.91

Dans la zone suitée de flamme Φ-1.91 :

$E(m) = 0.3 \pm 0.025$ donc $\Delta E(m) = 10$ %

Dans la zone de nucléation de flamme Φ-1.91 :

$E(m) = 0.25 \pm 0.01$ donc $\Delta E(m) = 4$ %

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

✓ Flamme Φ-1.82 :

$E(m) = 0.25 \pm 0.01$ donc $\Delta E(m) = 4$ %

- *Incertitude totale des mesures de fraction volumique par CRDS*

L'incertitude totale de mesure des fractions volumiques associé à la technique CRDS correspond ainsi à la somme des incertitudes de mesure du temps de vie et de la fonction d'absorption *E(m)*.

✓ Flamme Φ-1.91 :

Dans la zone suitée : Δ CRDS = 11 %

Dans la zone de nucléation : Δ CRDS = 5 %

✓ Flamme Φ-1.82 :

Δ CRDS = 4.92 %

➢ ***Technique LII***

L'incertitude liée aux mesures LII est principalement calculée en se basant sur la variation du signal LII avec la ligne de base. L'incertitude imputée à la technique LII dépend donc directement du rapport signal sur bruit de la mesure La *Figure II_S 2* présente les signaux LII mesurés dans des zones différentes des flammes Φ-1.91 et Φ-1.82. Dans la zone de démarrage des suies, la quantité de suie est encore faible et le rapport signal sur bruit aussi. L'incertitude de mesure du signal LII dans cette zone est donc plus élevée. En augmentant la hauteur de la flamme, le rapport signal sur bruit s'améliore et donc l'incertitude de LII diminue.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

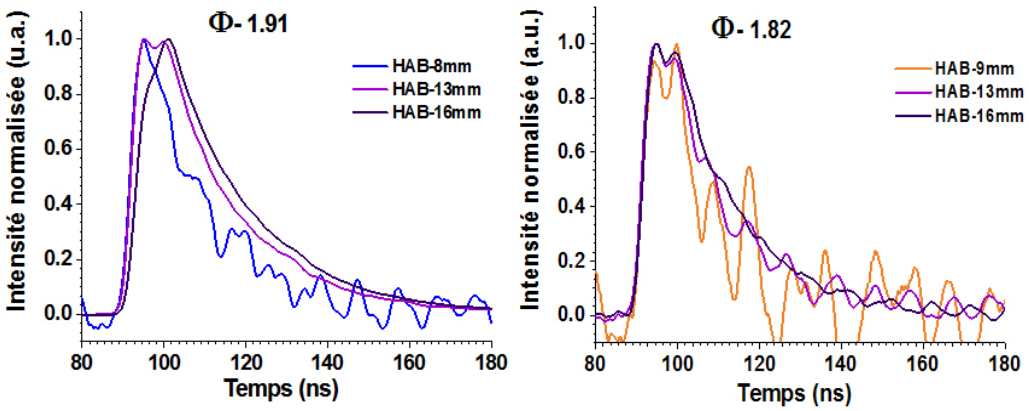


Figure II_S 2 : Signal LII normalisé des zones différentes dans deux flammes Φ-1.91 et Φ-1.82

L'incertitude de mesure des profils obtenus par LII dans ces deux flammes ont été estimées. Cette incertitude impacte ainsi l'incertitude de mesure des profils de fraction volumique de suie. En effet, les profils de fraction volumique présentés dans cette thèse correspondent aux profils LII qui ont été calibrés par une mesure d'extinction par CDRS. Aussi, l'incertitude de mesure globale caractérisant les profils de fraction volumique peut être estimée en associant les incertitudes de mesure des profils LII et des mesures d'extinction par CRDS en fonction de la hauteur dans les deux flammes.

- ✓ Flamme Φ-1.91

$\Delta\ LII_{HAB\,=\,8\ mm} = 6.9\ \%$, donc $\Delta\ f_{vHAB\,=\,9\ mm} = 6.9 + 5 \approx 12\ \%$

$\Delta\ LII_{HAB\,=\,13mm} = 1.8\ \%$, donc $\Delta\ f_{vHAB\,=\,13\ mm} = 1.8 + 11 \approx 13\ \%$

$\Delta\ LII_{HAB\,=\,16mm} = 0.9\ \%$, donc $\Delta\ f_{vHAB\,=\,13\ mm} = 0.9 + 11 \approx 12\ \%$

- ✓ Flamme Φ-1.82

$\Delta\ LII_{HAB\,=\,9\ mm} = 15.5\ \%$, donc $\Delta\ f_{vHAB\,=\,9\ mm} = 15.5 + 4.92 \approx 21\ \%$

$\Delta\ LII_{HAB\,=\,13mm} = 6.7\ \%$, donc $\Delta\ f_{vHAB\,=\,13\ mm} = 6.7 + 4.92 \approx 11\ \%$

$\Delta\ LII_{HAB\,=\,16mm} = 3.0\ \%$, donc $\Delta\ f_{vHAB\,=\,13\ mm} = 3.0 + 4.92 \approx 8\ \%$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4. Incertitude de mesure du naphtalène et du pyrène au moyen de la technique JCLIF

Pour estimer cette incertitude, il est nécessaire de considérer les différents paramètres suivants:

- ✓ Le rapport signal sur bruit du signal JCLIF :

Flamme Φ-1.82 : 3 %

Flamme Φ-1.91 : 3 %

- ✓ Température de la cellule contenant les HAPs pour le calibrage :

L'incertitude sur la mesure de cette température associée à cette cellule a été estimée de l'ordre de ± 0.5 K.

Pour naphtalène : à 0°C : $P_{satt} = 5.56.10^{-3}$ (Torr)

A 0.5K : $P_{satt} = 5.90.10^{-3}$ (Torr)

Ainsi, l'incertitude de mesure de la fraction molaire de naphtalène causée par la température a été estimée à 5.75 %.

Pour pyrène : à 45 °C : $P_{satt} = 4.82 \times 10^{-5}$ (Torr)

à 45.5 K : $P_{satt} = 5.11 \times 10^{-5}$ (Torr)

De même, l'incertitude de mesure de la faction molaire de pyrène causée par la température a été estimée à 5.64 %

- ✓ L'incertitude de la courbe de calibrage des profils de fraction molaire des HAPs est donnée par la procédure de fit utilisé pour la détermination de la pente :

Pour le naphtalène

Pente de la courbe de calibrage : 28.80 ± 0.49

Soit, une incertitude sur la pente de la droite de calibrage de 1.71 %

Pour le pyrène

Pente de courbe de calibrage : 1448.83 ± 25.00

Soit, une incertitude sur la pente de la droite de calibrage de calibrage = 1.73 %

- ✓ Incertitude de deux débitmètre utilisé pour la procédure de calibrage = 1 %
- ✓ Incertitude des thermocouples = 1.25 %

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

D'où, on peut en déduire une incertitude globale associée aux mesures de fractions molaires des HAPs pour les deux flammes :

Flamme Φ-1.82 :

Δ Naphtalène = 3+5.75 + 1.71+1 +1.25 ≈ 13 %, Δ Pyrène = 3+5.64 + 1.73 +1+1.25 ≈ 13 %

Flamme Φ -1.91 :

Δ Naphtalène = 2+5.75 + 1.71+1 +1.25 ≈ 12 %, Δ Pyrène = 2+5.64 + 1.73 +1+1.25 ≈ 13 %

5. Incertitude de GC

L'incertitude de mesures GC est liée:

- ✓ La calibration
- ✓ Le rapport de signal sur bruit de chromatogramme
- ✓ Les détecteurs de TCD et FID

L'incertitude de technique GC estimée dans cette thèse :

Pour les espèces majoritaires : 5 %

Pour les espèces minoritaires : 10 %

6. Incertitude de mesures associée aux mesures réalisées par IRTF

L'incertitude de mesures IRTF est liée à :

- ✓ La courbe de calibrage :

CO_2 : 8 %

H_2O : 2 %

- ✓ La procédure de préparation du mélange utilisé pour la procédure de calibrage. Pour ce faire, des mélanges de CO_2 de différentes concentrations connues sont préparés en diluant le CO_2 dans une bouteille d'étalonnage. Des mélanges d'eau de concentration différentes sont préparés en diluant la vapeur d'eau provenant dans la cellule (handmade). La tension de vapeur d'eau est directement dépendante de la température de salle de manip. L'incertitude de mesure de ces composés est ainsi estimée à :

CO_2 : 1 %

H_2O : 6 %

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

- ✓ Incertitude lié au rapport signal sur bruit des spectres d'absorption infrarouge :

CO_2 : 3 %

H_2O : 3 %

Ainsi, l'incertitude gloable de mesure des composés H_2O et CO_2 au moyen de la technique IRTF est estimée à :

ΔCO_2 : 8+1+3 = 12 %

ΔH_2O : 2 + 6 + 3 = 11 %

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Annexe du chapitre 3

Auteur Année	Fuel	Richesse Φ	Pression	Technique	Fonction de correction *Eq 2. 64* de la taille des particules de suies	Diamètre moyen du mode principal	Mode principale	Nombre de particules Np (cm^{-3}) à la première hauteur détectée par SMPS	Fraction volumique (f_v) dans la zone de démarrage de suies
Notre flamme	CH_4	1.82	1atm	Nano – SMPS LII & CRDS	Non	2.6 nm	unimodale	3.6×10^{8}	2.69×10^{-12}
Gu [151] 2016	C_2H_4	1.80	1atm	2.5 nm SMPS	Oui	2.5 nm	unimodale	1.5×10^{8}	2.0×10^{-12}
Tang [176] 2019	C_3H_8	2.0	1atm	2.5 nm SMPS	Oui	2.5 nm	unimodale	1.5×10^{8}	-

Tableau III_S. 1 : Nombre de particules de suies mesurée dans la zone de nucléation de différentes flammes de nucléation ou assimilées à des flammes de nucléation et publiées dans la littérature.

Annexe du chapitre 4

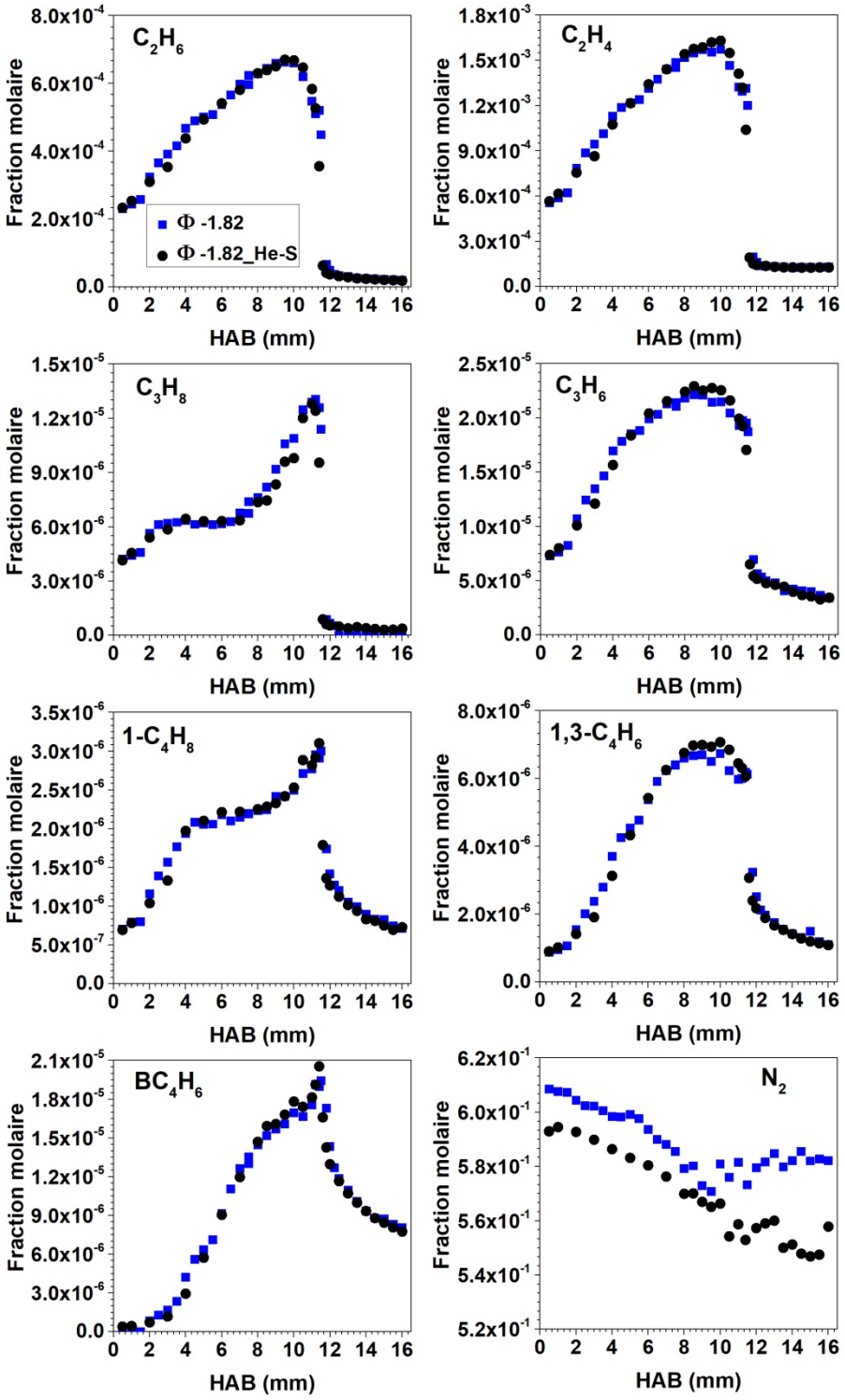


Figure IV_S 1 : Impact de la substitution de l'hélium sur le profil de fraction molaire des espèces aliphatiques (C2, C3 et C4) et N_2 dans la flamme de nucléation Φ- 1.82.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

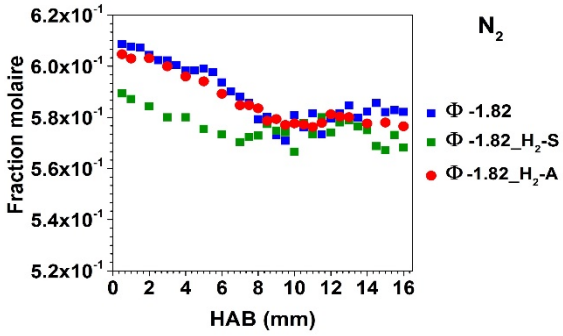


Figure IV_S 2 : Profil de fraction molaire de N_2 dans la flamme de nucléation Φ-1.82 avec ou sans hydrogène.

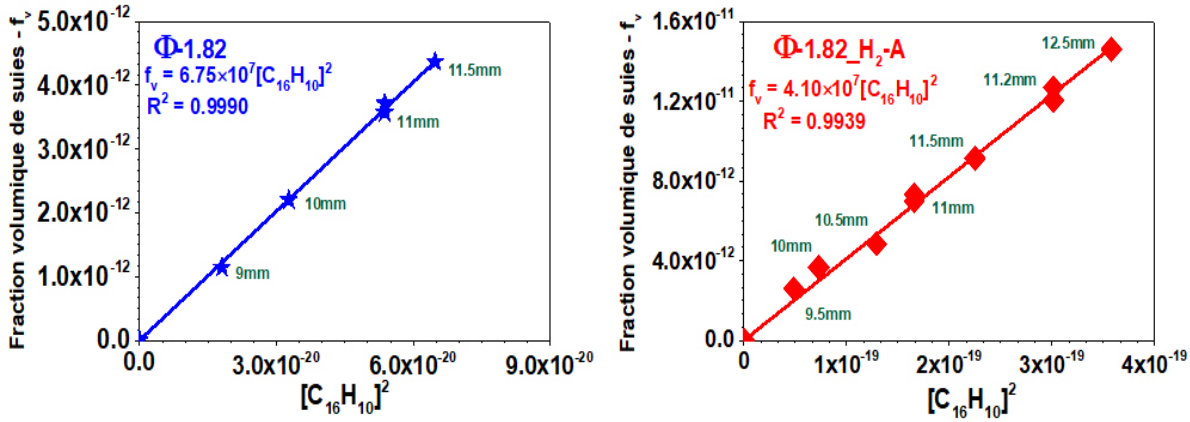


Figure IV_S 3 :Relation entre la fraction volumique des suies et la concentration au carré de pyrène $[Pyrène]^2$ dans la zone de démarrage des suies dans la flamme de méthane (a) et de méthane avec l'hydrogène ajouté.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Annexe du chapitre 5

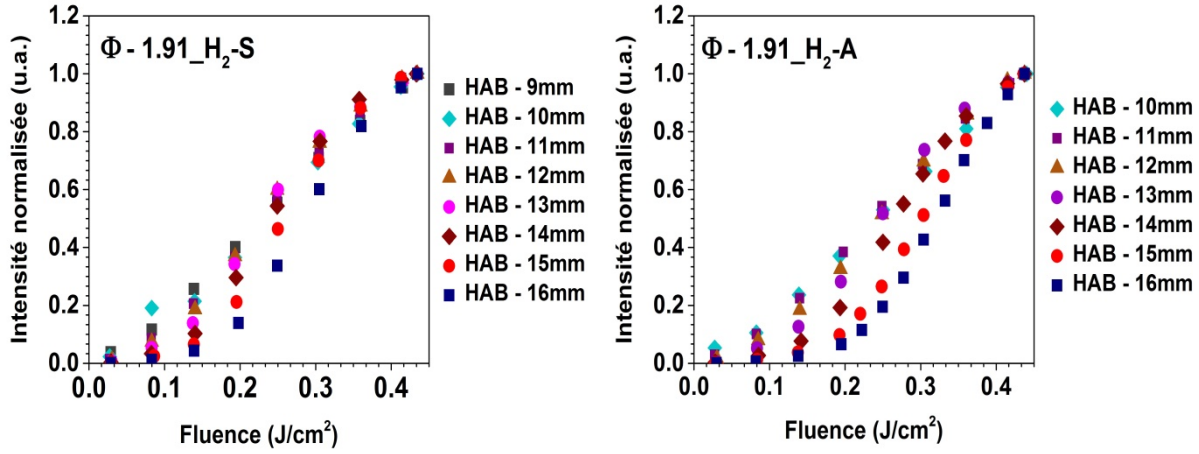


Figure V_S 1 : Courbes de fluence dans la flamme Φ-1.91_H_2-S (gauche) et Φ-1.91_H_2-A (droite)

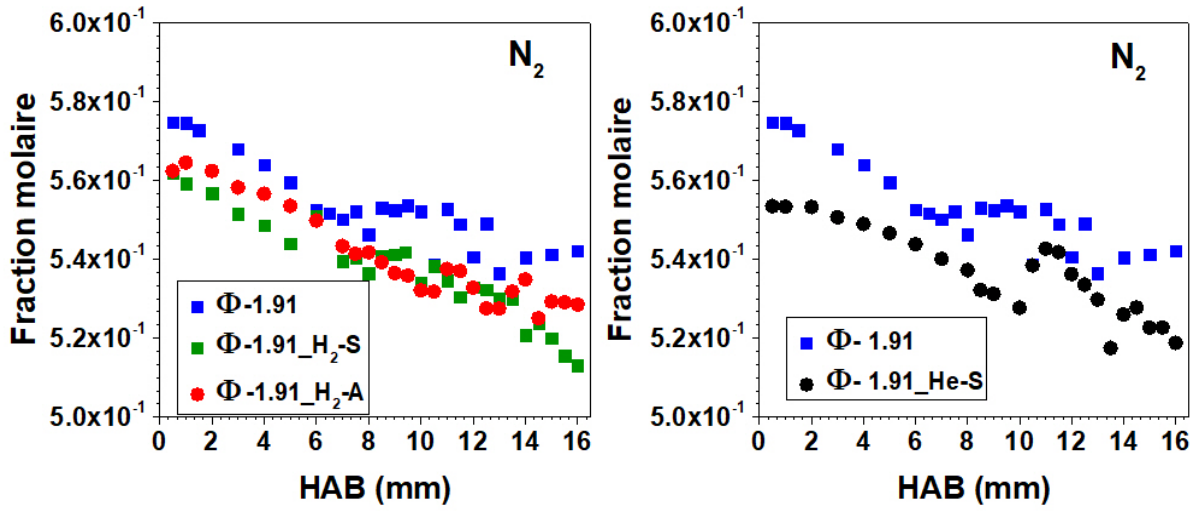


Figure V_S 2 : Profils de fraction molaire de N_2 dans les 4 flammes : Φ-1.91, Φ-1.91_H_2-S, Φ-1.91_H_2-A, Φ-1.91_He-S.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

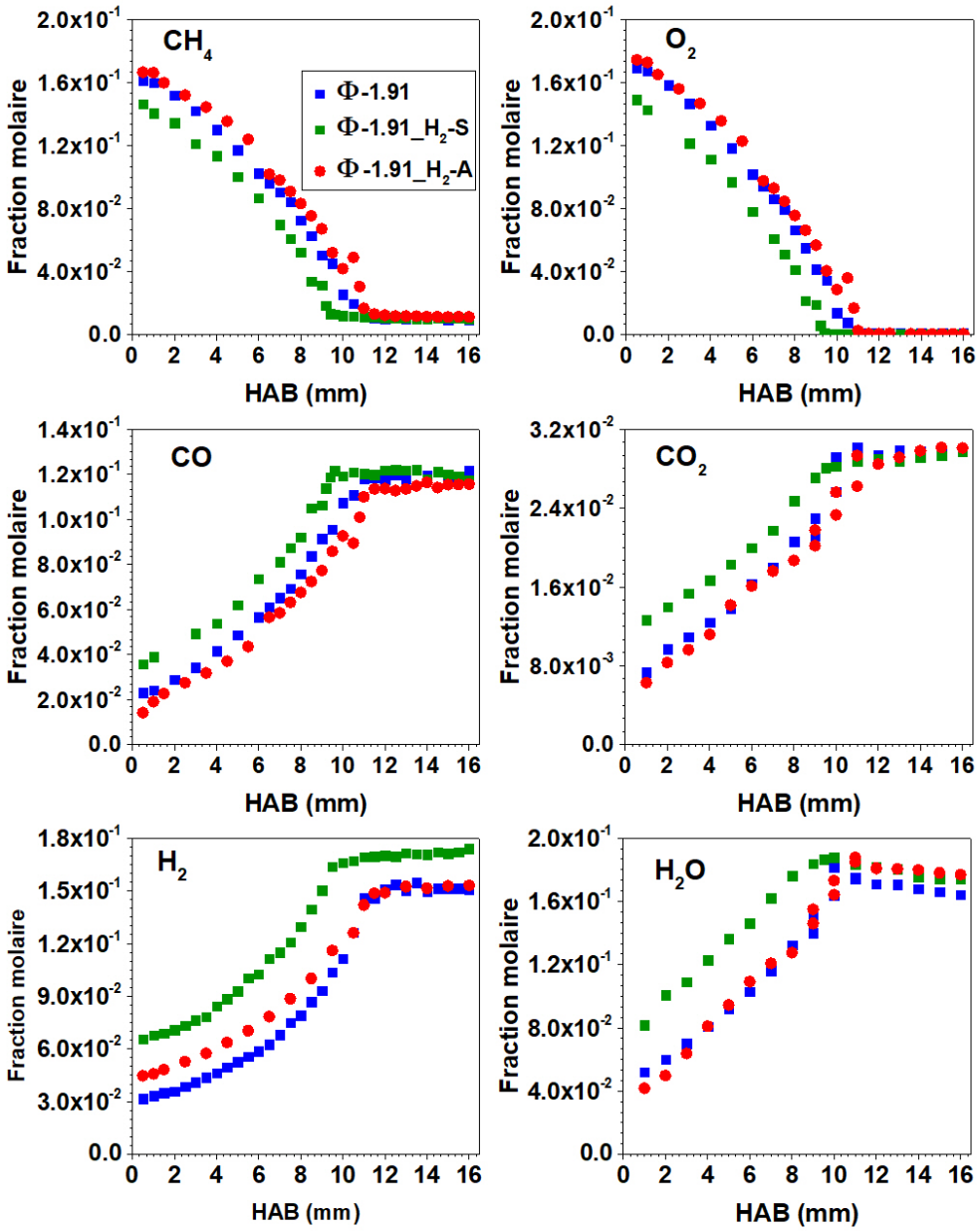


Figure V_S 3 : Impact de la substitution et de l'ajout d'hydrogène sur la consommation des réactifs (CH_4, O_2) et la formation des produits de combustion (CO, CO_2, H_2 et H_2O) dans la flamme suitée Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

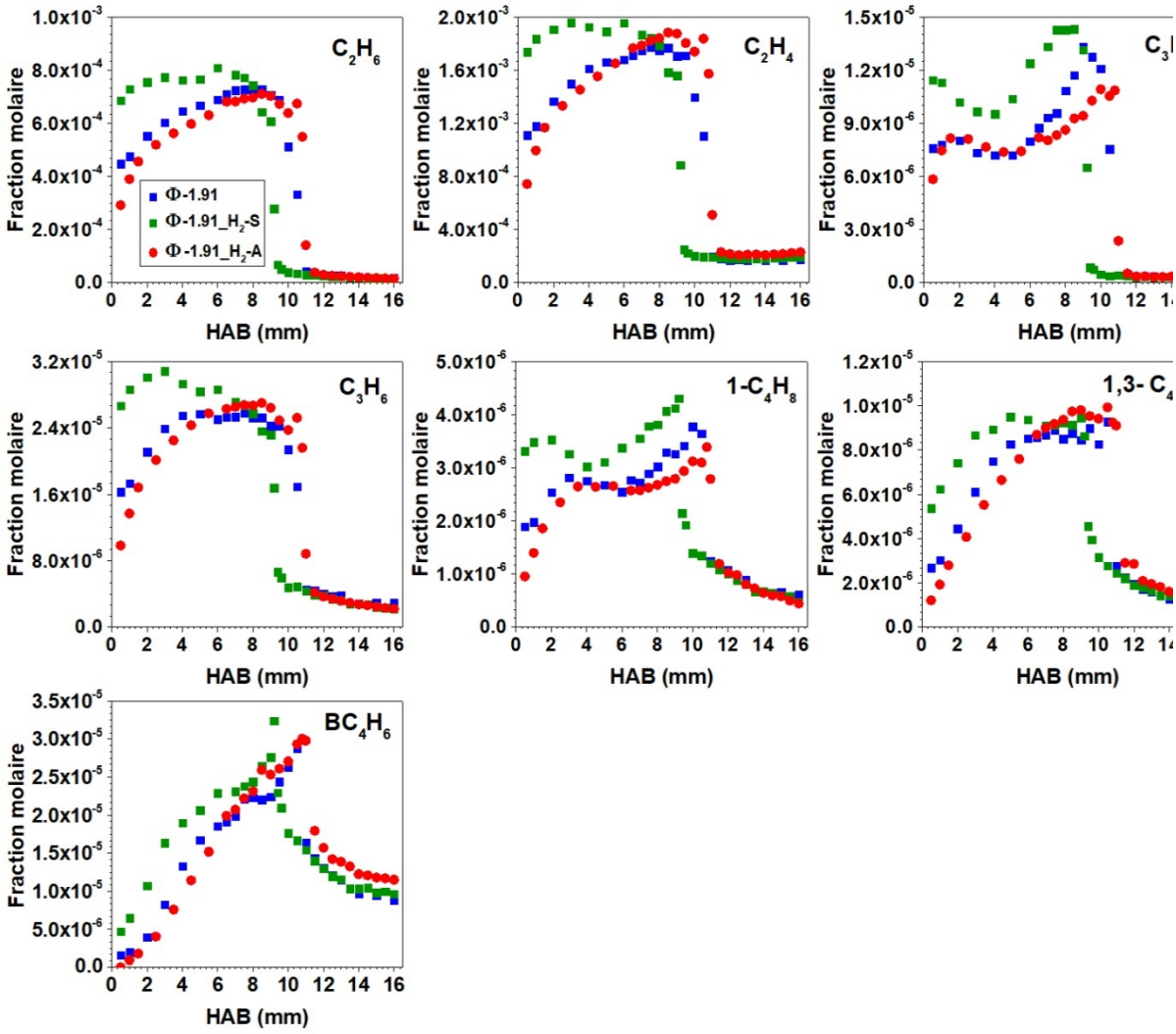


Figure V_S 4 : : Impact de la substitution et de l'ajout d'hydrogène sur la formation des espèces aliphatiques dans la flamme suitée Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

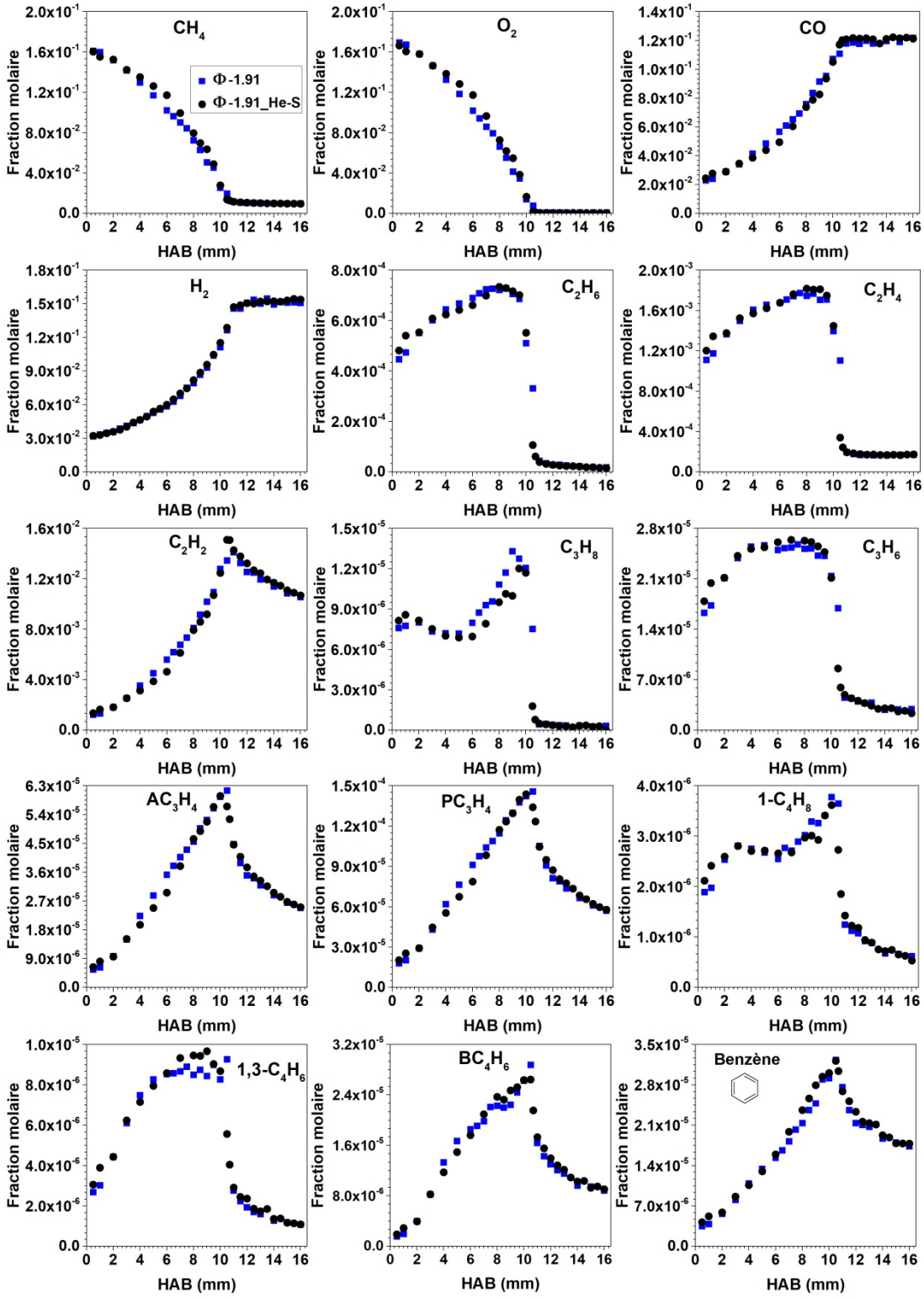


Figure V_S 5 : Impact de la substitution de l'hélium sur les espèces mesurées par la technique GC dans la flamme suitée Φ-1.91.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Référence

[1] X. Zhang, M. Zhang, H. Zhang, Z. Jiang, C. Liu, W. Cai, A review on energy, environment and economic assessment in remanufacturing based on life cycle assessment method, J. Clean. Prod. 255 (2020) 120160. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120160.

[2] F. Johnsson, J. Kjärstad, J. Rootzén, The threat to climate change mitigation posed by the abundance of fossil fuels, Clim. Policy. 19 (2019) 258–274. https://doi.org/10.1080/14693062.2018.1483885.

[3] A. Ghorani-Azam, B. Riahi-Zanjani, M. Balali-Mood, Effects of air pollution on human health and practical measures for prevention in Iran, J Res Med Sci. 21 (2016). https://doi.org/10.4103/1735-1995.189646.

[4] H.I. Abdel-Shafy, M.S.M. Mansour, A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation, Egypt. J. Pet. 25 (2016) 107–123. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011.

[5] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, K.R. Khalilpour, Hydrogen as an energy vector, Renew Sustain Energy Rev. 120 (2020) 109620. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620.

[6] L.J.R. Nunes, T.P. Causer, D. Ciolkosz, Biomass for energy: A review on supply chain management models, Renew Sustain Energy Rev. 120 (2020) 109658. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109658.

[7] R.-H. Lin, Z.-Z. Ye, B.-D. Wu, A review of hydrogen station location models, Int. J. Hydrogen. Energy. (2020). https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.035.

[8] X. Shen, C. Zhang, G. Xiu, H. Zhu, Evolution of premixed stoichiometric hydrogen/air flame in a closed duct, Energy. 176 (2019) 265–271. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.193.

[9] H. Xiao, Q. Duan, J. Sun, Premixed flame propagation in hydrogen explosions, Renew Sustain Energy Rev. 81 (2018) 1988–2001. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.008.

[10] R.G. Papagiannakis, C.D. Rakopoulos, D.T. Hountalas, D.C. Rakopoulos, Emission characteristics of high speed, dual fuel, compression ignition engine operating in a wide range of natural gas/diesel fuel proportions, Fuel. 89 (2010) 1397–1406. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.001.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[11] S. Shiga, S. Ozone, H.T.C. Machacon, T. Karasawa, H. Nakamura, T. Ueda, N. Jingu, Z. Huang, M. Tsue, M. Kono, A study of the combustion and emission characteristics of compressed-natural-gas direct-injection stratified combustion using a rapid-compression-machine, Combustion and Flame. 129 (2002) 1–10. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00367-4.

[12] C. Tang, S. Zhang, Z. Si, Z. Huang, K. Zhang, Z. Jin, High methane natural gas/air explosion characteristics in confined vessel, Journal of Hazardous Materials. 278 (2014) 520–528. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.047.

[13] F. Ma, Y. Wang, H. Liu, Y. Li, J. Wang, S. Zhao, Experimental study on thermal efficiency and emission characteristics of a lean burn hydrogen enriched natural gas engine, Int. J. Hydrogen. Energy. 32 (2007) 5067–5075. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.048.

[14] S. de Ferrières, A. El Bakali, B. Lefort, M. Montero, J.F. Pauwels, Experimental and numerical investigation of low-pressure laminar premixed synthetic natural gas/O2/N2 and natural gas/H2/O2/N2 flames, Combust. Flame. 154 (2008) 601–623. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.04.018.

[15] G. Anandarajah, W. McDowall, P. Ekins, Decarbonising road transport with hydrogen and electricity: Long term global technology learning scenarios, Int. J. Hydrogen. Energy. 38 (2013) 3419–3432. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.110.

[16] D.R. Jones, W.A. Al-Masry, C.W. Dunnill, Hydrogen-enriched natural gas as a domestic fuel: an analysis based on flash-back and blow-off limits for domestic natural gas appliances within the UK, Sustain. Energy Fuels. 2 (2018) 710–723. https://doi.org/10.1039/C7SE00598A.

[17] M.U. Yangaz, M.R. Özdemir, R. Şener, Combustion performance of hydrogen-enriched fuels in a premixed burner, Environ Technol. 41 (2020) 2–13. https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1656676.

[18] L. de Santoli, G. Lo Basso, S. Barati, S. D'Ambra, C. Fasolilli, Seasonal energy and environmental characterization of a micro gas turbine fueled with H2NG blends, Energy. 193 (2020) 116678. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116678.

[19] H. Richter, J.B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways, Progress in Energy and Combustion Science. 26 (2000) 565–608. https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00009-5.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[20] M. Frenklach, Reaction mechanism of soot formation in flames, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 2028–2037. https://doi.org/10.1039/B110045A.

[21] C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap, Progress in Energy and Combustion Science. 32 (2006) 247–294. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.11.003.

[22] H. Wang, Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames, Proc. Combust. Inst. 33 (2011) 41–67. https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.09.009.

[23] M. Frenklach, D.W. Clary, W.C. Gardiner, S.E. Stein, Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, Symposium (International) on Combustion. 20 (1985) 887–901. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(85)80578-6.

[24] M. FRENKLACH, W.C. GARDINER, S.E. STEIN, D.W. CLARY, T. YUAN, Mechanism of Soot Formation in Acetylene-Oxygen Mixtures, Combustion Science and Technology. 50 (1986) 79–115. https://doi.org/10.1080/00102208608923927.

[25] M. FRENKLACH, J. WARNATZ, Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame, Combustion Science and Technology. 51 (1987) 265–283. https://doi.org/10.1080/00102208708960325.

[26] P.R. Westmoreland, A.M. Dean, J.B. Howard, J.P. Longwell, Forming benzene in flames by chemically activated isomerization, J. Phys. Chem. 93 (1989) 8171–8180. https://doi.org/10.1021/j100362a008.

[27] J.A. Miller, C.F. Melius, Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels, Combustion and Flame. 91 (1992) 21–39. https://doi.org/10.1016/0010-2180(92)90124-8.

[28] N.M. MARINOV, M.J. CASTALDI, C.F. MELIUS, W. TSANG, Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Premixed Propane Flame, Combustion Science and Technology. 128 (1997) 295–342. https://doi.org/10.1080/00102209708935714.

[29] R.D. Kern, K. Xie, Shock tube studies of gas phase reactions preceding the soot formation process, Progress in Energy and Combustion Science. 17 (1991) 191–210. https://doi.org/10.1016/0360-1285(91)90010-K.

[30] C.F. Melius, M.E. Colvin, N.M. Marinov, W.J. Pit, S.M. Senkan, Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C5H5 cyclopentadienyl

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

moiety, Symposium (International) on Combustion. 26 (1996) 685–692. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80276-1.

[31] L.V. Moskaleva, A.M. Mebel, M.C. Lin, The CH3+C5H5 reaction: A potential source of benene at high temperatures, Symposium (International) on Combustion. 26 (1996) 521–526. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80255-4.

[32] L. Dupont, H.Q. Do, G. Capriolo, A.A. Konnov, A. El Bakali, Experimental and kinetic modeling study of para-xylene chemistry in laminar premixed flames, Fuel. 239 (2019) 814–829. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.074.

[33] E. Ikeda, R.S. Tranter, J.H. Kiefer, R.D. Kern, H.J. Singh, Q. Zhang, The pyrolysis of methylcyclopentadiene: Isomerization and formation of aromatics, Proceedings of the Combustion Institute. 28 (2000) 1725–1732. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(00)80573-1.

[34] M.J. Castaldi, N.M. Marinov, C.F. Melius, J. Huang, S.M. Senkan, W.J. Pit, C.K. Westbrook, Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame, Symposium (International) on Combustion. 26 (1996) 693–702. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80277-3.

[35] A. El Bakali, X. Mercier, M. Wartel, F. Acevedo, I. Burns, L. Gasnot, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, Modeling of PAHs in low pressure sooting premixed methane flame, Energy. 43 (2012) 73–84. https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.12.026.

[36] M. Frenklach, H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, Symposium (International) on Combustion. 23 (1991) 1559–1566. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80426-1.

[37] H. Wang, M. Frenklach, A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames, Combustion and Flame. 110 (1997) 173–221. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00068-0.

[38] M. Frenklach, On the driving force of PAH production, Symposium (International) on Combustion. 22 (1989) 1075–1082. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80117-1.

[39] M. Frenklach, N.W. Moriarty, N.J. Brown, Hydrogen migration in polyaromatic growth, Symposium (International) on Combustion. 27 (1998) 1655–1661. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(98)80004-0.

[40] M. Frenklach, D.W. Clary, W.C. Gardiner, S.E. Stein, Effect of fuel structure on pathways to soot, Symposium (International) on Combustion. 21 (1988) 1067–1076. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(88)80337-0.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[41] B. Shukla, A. Miyoshi, M. Koshi, Role of Methyl Radicals in the Growth of PAHs, Journal of the American Society for Mass Spectrometry. 21 (2010) 534–544. https://doi.org/10.1016/j.jasms.2009.12.019.

[42] B. Shukla, M. Koshi, A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 2427–2437. https://doi.org/10.1039/B919644G.

[43] H.F. Calcote, Mechanisms of soot nucleation in flames—A critical review, Combustion and Flame. 42 (1981) 215–242. https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90159-0.

[44] H. Sabbah, L. Biennier, S.J. Klippenstein, I.R. Sims, B.R. Rowe, Exploring the Role of PAHs in the Formation of Soot: Pyrene Dimerization, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 2962–2967. https://doi.org/10.1021/jz101033t.

[45] T.S. Totton, A.J. Misquitta, M. Kraft, A quantitative study of the clustering of polycyclic aromatic hydrocarbons at high temperatures, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 4081–4094. https://doi.org/10.1039/C2CP23008A.

[46] M. Frenklach, H. Wang, Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation, in: H. Bockhorn (Ed.), Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994: pp. 165–192. https://doi.org/10.1007/978-3-642-85167-4_10.

[47] J.H. Miller, The kinetics of polynuclear aromatic hydrocarbon agglomeration in flames, Symposium (International) on Combustion. 23 (1991) 91–98. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80246-8.

[48] J.D. Herdman, J.H. Miller, Intermolecular Potential Calculations for Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Clusters, J. Phys. Chem. A. 112 (2008) 6249–6256. https://doi.org/10.1021/jp800483h.

[49] A. D'Anna, M. Sirignano, J. Kent, A model of particle nucleation in premixed ethylene flames, Combustion and Flame. 157 (2010) 2106–2115. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.04.019.

[50] S.E. Stein, A. Fahr, High-temperature stabilities of hydrocarbons, J. Phys. Chem. 89 (1985) 3714–3725. https://doi.org/10.1021/j100263a027.

[51] P. Desgroux, A. Faccinetto, X. Mercier, T. Mouton, D. Aubagnac Karkar, A. El Bakali, Comparative study of the soot formation process in a "nucleation" and a "sooting"

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

low pressure premixed methane flame, Combust. Flame. 184 (2017) 153–166. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.05.034.

[52] C.A. Schuetz, M. Frenklach, Nucleation of soot: Molecular dynamics simulations of pyrene dimerization, Proc. Combust. Inst. 29 (2002) 2307–2314. https://doi.org/10.1016/S1540-7489(02)80281-4.

[53] D. Aubagnac-Karkar, A. El Bakali, P. Desgroux, Soot particles inception and PAH condensation modelling applied in a soot model utilizing a sectional method, Combust. Flame. 189 (2018) 190–206. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.10.027.

[54] R.P. Lindstedt, B.B.O. Waldheim, Modeling of soot particle size distributions in premixed stagnation flow flames, Proc. Combust. Inst. 34 (2013) 1861–1868. https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.05.047.

[55] J. Singh, M. Balthasar, M. Kraft, W. Wagner, Stochastic modeling of soot particle size and age distributions in laminar premixed flames, Proc. Combust. Inst. 30 (2005) 1457–1465. https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.120.

[56] J. Appel, H. Bockhorn, M. Wulkow, A detailed numerical study of the evolution of soot particle size distributions in laminar premixed flames, Chemosphere. 42 (2001) 635–645. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00237-X.

[57] Y. Matsukawa, K. Ono, K. Dewa, A. Watanabe, Y. Saito, Y. Matsushita, H. Aoki, K. Era, T. Aoki, T. Yamaguchi, Reaction pathway for nascent soot in ethylene pyrolysis, Combustion and Flame. 167 (2016) 248–258. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.02.008.

[58] X. Mercier, O. Carrivain, C. Irimiea, A. Faccinetto, E. Therssen, Dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons: the missing pieces in the soot formation process, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 8282–8294. https://doi.org/10.1039/C9CP00394K.

[59] M.R. Kholghy, G.A. Kelesidis, S.E. Pratsinis, Reactive polycyclic aromatic hydrocarbon dimerization drives soot nucleation, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 10926–10938. https://doi.org/10.1039/C7CP07803J.

[60] N.A. Eaves, S.B. Dworkin, M.J. Thomson, Assessing relative contributions of PAHs to soot mass by reversible heterogeneous nucleation and condensation, Proceedings of the Combustion Institute. 36 (2017) 935–945. https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.051.

[61] J.W. Martin, D. Hou, A. Menon, L. Pascazio, J. Akroyd, X. You, M. Kraft, Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbon soot precursors: implications of localized π-radicals

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

on rim-based pentagonal rings, J. Phys. Chem. C. 123 (2019) 26673–26682. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07558.

[62] R.A. Krueger, G. Blanquart, Predicting aromatic exciplex fluorescence emission energies, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 10325–10335. https://doi.org/10.1039/C9CP02027F.

[63] A. Violi, A.F. Sarofim, G.A. Voth, Kinetic Monte Carlo–Molecular Dynamics Approach to Model Soot Inception, Combustion Science and Technology. 176 (2004) 991–1005. https://doi.org/10.1080/00102200490428594.

[64] A. Violi, A. Kubota, T.N. Truong, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A.F. Sarofim, A fully integrated kinetic monte carlo/molecular dynamics approach for the simulation of soot precursor growth, Proceedings of the Combustion Institute. 29 (2002) 2343–2349. https://doi.org/10.1016/S1540-7489(02)80285-1.

[65] A. D'Alessio, A. D'Anna, A. D'Orsi, P. Minutolo, R. Barbella, A. Ciajolo, Precursor formation and soot inception in premixed ethylene flames, Symposium (International) on Combustion. 24 (1992) 973–980. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80115-3.

[66] A. D'Anna, A. D'Alessio, P. Minutolo, Spectroscopic and Chemical Characterization of Soot Inception Processes in Premixed Laminar Flames at Atmospheric Pressure, in: H. Bockhorn (Ed.), Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994: pp. 83–103. https://doi.org/10.1007/978-3-642-85167-4_6.

[67] J.P. Cain, P.L. Gassman, H. Wang, A. Laskin, Micro-FTIR study of soot chemical composition—evidence of aliphatic hydrocarbons on nascent soot surfaces, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 5206–5218. https://doi.org/10.1039/B924344E.

[68] J.P. Cain, J. Camacho, D.J. Phares, H. Wang, A. Laskin, Evidence of aliphatics in nascent soot particles in premixed ethylene flames, Proceedings of the Combustion Institute. 33 (2011) 533–540. https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.164.

[69] T.G. Benish, A.L. Lafeur, K. Taghiadeh, J.B. Howard, C2H2 and PAH as soot growth reactants in premixed C2H4-air flames, Symposium (International) on Combustion. 26 (1996) 2319–2326. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80060-9.

[70] H. Bockhorn, F. Fetting, A. Heddrich, Investigation of particle inception in sooting premixed hydrocarbon oxygen low pressure flames, Symposium (International) on Combustion. 21 (1988) 1001–1012. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(88)80331-X.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[71] M. Frenklach, On surface growth mechanism of soot particles, Symposium (International) on Combustion. 26 (1996) 2285–2293. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80056-7.

[72] N.A. Eaves, S.B. Dworkin, M.J. Thomson, The importance of reversibility in modeling soot nucleation and condensation processes, Proc. Combust. Inst. 35 (2015) 1787–1794. https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.036.

[73] A. Veshkini, N.A. Eaves, S.B. Dworkin, M.J. Thomson, Application of PAH-condensation reversibility in modeling soot growth in laminar premixed and nonpremixed flames, Combustion and Flame. 167 (2016) 335–352. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.02.024.

[74] A. D'Anna, J.H. Kent, Modeling of particulate carbon and species formation in coflowing diffusion flames of ethylene, Combustion and Flame. 144 (2006) 249–260. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.07.011.

[75] C. Russo, A. Tregrossi, A. Ciajolo, Dehydrogenation and growth of soot in premixed flames, Proceedings of the Combustion Institute. 35 (2015) 1803–1809. https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.024.

[76] M. Commodo, G. De Falco, A. Bruno, C. Borriello, P. Minutolo, A. D'Anna, Physicochemical evolution of nascent soot particles in a laminar premixed flame: from nucleation to early growth, Combustion and Flame. 162 (2015) 3854–3863. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.07.022.

[77] G. Blanquart, H. Pitsch, A joint volume-surface-hydrogen multi-variate model for soot formation, in: Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles, KIT Scientific, 2007: pp. 437–463.

[78] I. Glassman, Soot formation in combustion processes, Symposium (International) on Combustion. 22 (1989) 295–311. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80036-0.

[79] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons, Combustion and Flame. 121 (2000) 122–136. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00135-2.

[80] K.G. Neoh, J.B. Howard, A.F. Sarofim, Effect of oxidation on the physical structure of soot, Symposium (International) on Combustion. 20 (1985) 951–957. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(85)80584-1.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[81] R.L. Vander Wal, A.J. Tomasek, Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure, Combustion and Flame. 134 (2003) 1–9. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(03)00084-1.

[82] F. Migliorini, K.A. Thomson, G.J. Smallwood, Investigation of optical properties of aging soot, Appl. Phys. B. 104 (2011) 273–283. https://doi.org/10.1007/s00340-011-4396-4.

[83] T. Mouton, X. Mercier, M. Wartel, N. Lamoureux, P. Desgroux, Laser-induced incandescence technique to identify soot nucleation and very small particles in low-pressure methane flames, Appl. Phys. B. 112 (2013) 369–379. https://doi.org/10.1007/s00340-013-5446-x.

[84] P.A. Tesner, H.J. Robinovitch, I.S. Rafalkes, The formation of dispersed carbon in hydrocarbon diffusion flames, Symp. (Int.) Combust. 8 (1961) 801–806. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80575-8.

[85] Migliorini F, Study of combustion process of hydrogen - hydrocarbon mixture, Ph.D Thesis. (2008) Politechnico di Milano.

[86] C. Ezenwajiaku, M. Talibi, N.A.K. Doan, N. Swaminathan, R. Balachandran, Study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in hydrogen-enriched methane diffusion flames, Int. J. Hydrogen. Energy. 44 (2019) 7642–7655. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.253.

[87] L. Xu, F. Yan, Y. Wang, S.H. Chung, Chemical effects of hydrogen addition on soot formation in counterflow diffusion flames: Dependence on fuel type and oxidizer composition, Combust. Flame. 213 (2020) 14–25. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.11.011.

[88] H. Zhao, R. Stone, B. Williams, Investigation of the soot formation in ethylene laminar diffusion flames when diluted with helium or supplemented by hydrogen, Energ Fuel. 28 (2014) 2144–2151. https://doi.org/10.1021/ef401970q.

[89] Z. Sun, B. Dally, G. Nathan, Z. Alwahabi, Effects of hydrogen and nitrogen on soot volume fraction, primary particle diameter and temperature in laminar ethylene/air diffusion flames, Combust. Flame. 175 (2017) 270–282. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.08.031.

[90] D.X. Du, R.L. Axelbaum, C.K. Law, Soot formation in strained diffusion flames with gaseous additives, Combust. Flame. 102 (1995) 11–20. https://doi.org/10.1016/0010-2180(95)00043-6.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[91] P. Dearden, R. Long, Soot formation in ethylene and propane diffusion flames, Journal of Applied Chemistry. 18 (1968) 243–251. https://doi.org/10.1002/jctb.5010180805.

[92] H.G. Wolfhard, W.G. Parker, A New Technique for the Spectroscopic Examination of Flames at Normal Pressures, Proc. Phys. Soc. A. 62 (1949) 722–730. https://doi.org/10.1088/0370-1298/62/11/305.

[93] J.-H. Choi, C.-H. Hwang, S.K. Choi, S.M. Lee, W.J. Lee, S.H. Jang, S.-H. Park, Impacts of hydrogen addition on micro and nanostructure of soot particles formed in C2H4/air counter diffusion flames, Int. J. Hydrogen. Energy. 41 (2016) 15852–15858. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.158.

[94] Ö.L. Gülder, D.R. Snelling, R.A. Sawchuk, Influence of hydrogen addition to fuel on temperature field and soot formation in diffusion flames, Symp. (Int.) Combust. 26 (1996) 2351–2358. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80064-6.

[95] I. Glassman, Sooting laminar diffusion flames: Effect of dilution, additives, pressure, and microgravity, Symp. (Int.) Combust. 27 (1998) 1589–1596. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(98)80568-7.

[96] F. Liu, Y. Ai, W. Kong, Effect of hydrogen and helium addition to fuel on soot formation in an axisymmetric coflow laminar methane/air diffusion flame, Int. J. Hydrogen. Energy. 39 (2014) 3936–3946. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.151.

[97] A. Mze Ahmed, S. Mancarella, P. Desgroux, L. Gasnot, J.-F. Pauwels, A. El Bakali, Experimental and numerical study on rich methane/hydrogen/air laminar premixed flames at atmospheric pressure: Effect of hydrogen addition to fuel on soot gaseous precursors, Int. J. Hydrogen. Energy. 41 (2016) 6929–6942. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.148.

[98] A. Sully, S. Mancarella, M. Derudi, R. Rota, M. Creixell, C. Meléndez, S. Granata, T. Faravelli, E. Ranzi, Experimental and Modeling Study of Premixed Fuel-Rich Flat Ethylene/Hydrogen Flames, 29th Meeting on Combustion of Italian Section of the Combustion Institue. (n.d.).

[99] S. De Iuliis, S. Maffi, F. Migliorini, F. Cignoli, G. Zizak, Effect of hydrogen addition on soot formation in an ethylene/air premixed flame, Appl. Phys. B. 106 (2012) 707–715. https://doi.org/10.1007/s00340-012-4903-2.

[100] B.S. Haynes, H. Jander, H. Mätzing, H.Gg. Wagner, The influence of gaseous additives on the formation of soot in premixed flames, Symp. (Int.) Combust. 19 (1982) 1379–1385. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(82)80314-7.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[101] M. Wei, J. Liu, G. Guo, S. Li, The effects of hydrogen addition on soot particle size distribution functions in laminar premixed flame, Int. J. Hydrogen. Energy. 41 (2016) 6162–6169. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.022.

[102] S.-H. Park, K.-M. Lee, C.-H. Hwang, Effects of hydrogen addition on soot formation and oxidation in laminar premixed C2H2/air flames, Int. J. Hydrogen. Energy. 36 (2011) 9304–9311. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.031.

[103] B. Lefort, Cinétique de combustion de flammes prémélangées riches méthane/éthane/propane : étude expérimentale et modélisation, thesis, Lille 1, 2006. http://www.theses.fr/2006LIL10155 (accessed August 25, 2019).

[104] T. Mouton, Analyse des processus de nucléation et de croissance des particules de suie dans des flammes par fluorescence induite par laser en jet froid appliquée aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et par incandescence induite par laser, thesis, Lille 1, 2014. http://www.theses.fr/2014LIL10150 (accessed June 17, 2019).

[105] C. Schulz, B.F. Kock, M. Hofmann, H. Michelsen, S. Will, B. Bougie, R. Suntz, G. Smallwood, Laser-induced incandescence: recent trends and current questions, Appl. Phys. B. 83 (2006) 333. https://doi.org/10.1007/s00340-006-2260-8.

[106] L.A. Melton, Soot diagnostics based on laser heating, Appl. Opt., AO. 23 (1984) 2201–2208. https://doi.org/10.1364/AO.23.002201.

[107] W.H. Dalzell, A.F. Sarofim, Optical Constants of Soot and Their Application to Heat-Flux Calculations, J. Heat Transfer. 91 (1969) 100–104. https://doi.org/10.1115/1.3580063.

[108] H. Chang, T.T. Charalampopoulos, Determination of the wavelength dependence of refractive indices of flame soot, Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences. 430 (1990) 577–591. https://doi.org/10.1098/rspa.1990.0107.

[109] Z.G. HABIB, P. Vervisch, On The Refractive Index of Soot at Flame Temperature, Combustion Science and Technology. 59 (1988) 261–274. https://doi.org/10.1080/00102208808947100.

[110] S.C. Lee, C.L. Tien, Optical constants of soot in hydrocarbon flames, Symposium (International) on Combustion. 18 (1981) 1159–1166. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80120-8.

[111] D.R. Snelling, F. Liu, G.J. Smallwood, Ö.L. Gülder, Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low-fluence LII in a

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

laminar coflow ethylene diffusion flame, Combustion and Flame. 136 (2004) 180–190. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.09.013.

[112] S.S. Krishnan, K.-C. Lin, G.M. Faeth, Extinction and Scattering Properties of Soot Emitted From Buoyant Turbulent Diffusion Flames, J. Heat Transfer. 123 (2001) 331–339. https://doi.org/10.1115/1.1350823.

[113] J. Yon, R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux, A. Coppalle, K.F. Ren, Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements, Appl. Phys. B. 104 (2011) 253–271. https://doi.org/10.1007/s00340-011-4416-4.

[114] S. Maffi, S. De Iuliis, F. Cignoli, G. Zizak, Investigation on thermal accommodation coefficient and soot absorption function with two-color Tire-LII technique in rich premixed flames, Appl. Phys. B. 104 (2011) 357–366. https://doi.org/10.1007/s00340-011-4536-x.

[115] H.A. Michelsen, Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles, J. Chem. Phys. 118 (2003) 7012–7045. https://doi.org/10.1063/1.1559483.

[116] H.A. Michelsen, F. Liu, B.F. Kock, H. Bladh, A. Boiarciuc, M. Charwath, T. Dreier, R. Hadef, M. Hofmann, J. Reimann, S. Will, P.-E. Bengtsson, H. Bockhorn, F. Foucher, K.-P. Geigle, C. Mounaïm-Rousselle, C. Schulz, R. Stirn, B. Tribalet, R. Suntz, Modeling laser-induced incandescence of soot: a summary and comparison of LII models, Appl. Phys. B. 87 (2007) 503–521. https://doi.org/10.1007/s00340-007-2619-5.

[117] C. Betrancourt, F. Liu, P. Desgroux, X. Mercier, A. Faccinetto, M. Salamanca, L. Ruwe, K. Kohse-Höinghaus, D. Emmrich, A. Beyer, A. Gölzhäuser, T. Tritscher, Investigation of the size of the incandescent incipient soot particles in premixed sooting and nucleation flames of n-butane using LII, HIM, and 1 nm-SMPS, Aerosol. Sci. Technol. 51 (2017) 916–935. https://doi.org/10.1080/02786826.2017.1325440.

[118] H. Bladh, N.-E. Olofsson, T. Mouton, J. Simonsson, X. Mercier, A. Faccinetto, P.-E. Bengtsson, P. Desgroux, Probing the smallest soot particles in low-sooting premixed flames using laser-induced incandescence, Proc. Combust. Inst. 35 (2015) 1843–1850. https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.001.

[119] C. Schoemaecker Moreau, E. Therssen, X. Mercier, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Two-color laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy for sensitive and

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

quantitative imaging of soot and PAHs in flames, Appl. Phys. B. 78 (2004) 485–492. https://doi.org/10.1007/s00340-003-1370-9.

[120] P. Desgroux, X. Mercier, K.A. Thomson, Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics, Proceedings of the Combustion Institute. 34 (2013) 1713–1738. https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.09.004.

[121] C. Betrancourt, X. Mercier, F. Liu, P. Desgroux, Quantitative measurement of volume fraction profiles of soot of different maturities in premixed flames by extinction-calibrated laser-induced incandescence, Appl. Phys. B. 125 (2019) 16. https://doi.org/10.1007/s00340-018-7127-2.

[122] P. Desgroux, X. Mercier, B. Lefort, R. Lemaire, E. Therssen, J.F. Pauwels, Soot volume fraction measurement in low-pressure methane flames by combining laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy: Effect of pressure on soot formation, Combustion and Flame. 155 (2008) 289–301. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.05.016.

[123] C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles, New York: Wiley, 1983. (1983). http://adsabs.harvard.edu/abs/1983asls.book.....B (accessed February 3, 2020).

[124] C.M. Sorensen, Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review, Aerosol Science and Technology. 35 (2001) 648–687. https://doi.org/10.1080/02786820117868.

[125] X. Mercier, Mesure de concentrations absolues d'espèces réactives minoritaires dans les flammes par la technique d'absorption Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS), These de doctorat, Lille 1, 2000. http://www.theses.fr/fr/2000LIL10154 (accessed July 22, 2020).

[126] X. Mercier, P. Desgroux, Cavity Ring-Down Spectroscopy for Combustion Studies, in: Cavity Ring-Down Spectroscopy, John Wiley & Sons, Ltd, 2010: pp. 273–311. https://doi.org/10.1002/9781444308259.ch10.

[127] Anthony E. Siegman, OSA | Lasers, (n.d.). https://www-osapublishing-org.ressources-electroniques.univ-lille.fr/books/bookshelf/lasers.cfm (accessed September 9, 2020).

[128] X. Mercier, P. Jamette, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Absolute CH concentration measurements by cavity ring-down spectroscopy in an atmospheric diffusion flame, Chemical Physics Letters. 305 (1999) 334–342. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00416-9.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[129] A. Schocker, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, Quantitative determination of combustion intermediates with cavity ring-down spectroscopy: systematic study in propene flames near the soot-formation limit, Appl. Opt., AO. 44 (2005) 6660–6672. https://doi.org/10.1364/AO.44.006660.

[130] X. Mercier, E. Therssen, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Quantitative features and sensitivity of cavity ring-down measurements of species concentrations in flames, Combustion and Flame. 124 (2001) 656–667. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(00)00230-3.

[131] S. Bejaoui, X. Mercier, P. Desgroux, E. Therssen, Laser induced fluorescence spectroscopy of aromatic species produced in atmospheric sooting flames using UV and visible excitation wavelengths, Combustion and Flame. 161 (2014) 2479–2491. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.03.014.

[132] X. Mercier, M. Wartel, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, Implementation of a new spectroscopic method to quantify aromatic species involved in the formation of soot particles in flames, Appl. Phys. B. 91 (2008) 387–395. https://doi.org/10.1007/s00340-008-2997-3.

[133] M. Wartel, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, X. Mercier, Quantitative measurement of naphthalene in low-pressure flames by jet-cooled laser-induced fluorescence, Appl. Phys. B. 100 (2010) 933–943. https://doi.org/10.1007/s00340-010-4135-2.

[134] M. Wartel, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, X. Mercier, Pyrene measurements in sooting low pressure methane flames by jet-cooled laser-induced fluorescence, J. Phys. Chem. A. 115 (2011) 14153–14162. https://doi.org/10.1021/jp206970t.

[135] T. Mouton, X. Mercier, P. Desgroux, Isomer discrimination of PAHs formed in sooting flames by jet-cooled laser-induced fluorescence: application to the measurement of pyrene and fluoranthene, Appl. Phys. B. 122 (2016) 123. https://doi.org/10.1007/s00340-016-6397-9.

[136] N. Lamoureux, H. El Merhubi, L. Gasnot, C. Schoemaecker, P. Desgroux, Measurements and modelling of HCN and CN species profiles in laminar CH4/O2/N2 low pressure flames using LIF/CRDS techniques, Proceedings of the Combustion Institute. 35 (2015) 745–752. https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.126.

[137] X. Mercier, P. Jamette, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Absolute CH concentration measurements by cavity ring-down spectroscopy in an atmospheric diffusion flame,

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chemical Physics Letters. 305 (1999) 334–342. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00416-9.

[138] X. Mercier, L. Pillier, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, Quantitative measurement of CN radical in a low-pressure methane/air flame by cavity ring-down spectroscopy, Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences - Series IV - Physics. 2 (2001) 965–972. https://doi.org/10.1016/S1296-2147(01)01238-0.

[139] W. Koban, Photophysical characterization of toluene and 3 pentanone for quantitative imaging of fuel/air ratio and temperature in combustion systems, (2005). https://doi.org/10.11588/heidok.00005846.

[140] J.J.L. Spaanjaars, J.J. ter Meulen, G. Meijer, Relative predissociation rates of OH (A 2Σ+, v′=3) from combined cavity ring down—Laser-induced fluorescence measurements, J. Chem. Phys. 107 (1997) 2242–2248. https://doi.org/10.1063/1.474621.

[141] J.B. Birks, Photophysics of aromatic molecules /, (1970).

[142] J. WU, K.H. SONG, T. LITZINGER, S.-Y. LEE, R. SANTORO, M. LINEVSKY, Reduction of Pah and Soot in Premixed Ethylene-Air Flames by Addition of Dimethyl Ether, Combustion Science and Technology. 178 (2006) 837–863. https://doi.org/10.1080/00102200500269942.

[143] R.L. Vander Wal, K.A. Jensen, M.Y. Choi, Simultaneous laser-induced emission of soot and polycyclic aromatic hydrocarbons within a gas-jet diffusion flame, Combustion and Flame. 109 (1997) 399–414. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(96)00189-7.

[144] Y. Zhang, L. Wang, P. Liu, Y. Li, R. Zhan, Z. Huang, H. Lin, Measurement and extrapolation modeling of PAH laser-induced fluorescence spectra at elevated temperatures, Appl. Phys. B. 125 (2018) 6. https://doi.org/10.1007/s00340-018-7115-6.

[145] Y. Zhang, Y. Li, L. Wang, P. Liu, R. Zhan, Z. Huang, H. Lin, Investigation on the LIF spectrum superposition of gas-phase PAH mixtures at elevated temperatures: potential for the analysis of PAH LIF spectra in sooting flames, Appl. Phys. B. 125 (2019) 72. https://doi.org/10.1007/s00340-019-7185-0.

[146] Développement de la méthode Fluorescence Induite par Laser en jet froid pour la quantification d'espèces aromatiques impliquées dans la formation des particules de suie dans les flammes, n.d. http://www.theses.fr/156565994 (accessed October 4, 2019).

[147] X. Mercier, A. Faccinetto, P. Desgroux, Laser Diagnostics for Selective and Quantitative Measurement of PAHs and Soot, in: F. Battin-Leclerc, J.M. Simmie, E.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Blurock (Eds.), Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models, Springer, London, 2013: pp. 303–331. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5307-8_12.

[148] Combustion de mélanges gaz naturel/hydrogène dans des flammes laminaires prémélangées : étude expérimentale et modélisation, n.d. http://www.theses.fr/134221850 (accessed February 1, 2020).

[149] J.H. Kint, A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples, Combust. Flame. 14 (1970) 279–281. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(70)80040-2.

[150] Type B Thermocouple - Type B Thermocouples - B Type Thermocouple, (n.d.). https://www.thermocoupleinfo.com/type-b-thermocouple.htm (accessed February 2, 2020).

[151] C. Gu, H. Lin, J. Camacho, B. Lin, C. Shao, R. Li, H. Gu, B. Guan, Z. Huang, H. Wang, Particle size distribution of nascent soot in lightly and heavily sooting premixed ethylene flames, Combustion and Flame. 165 (2016) 177–187. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.12.002.

[152] A.D. Abid, N. Heinz, E.D. Tolmachoff, D.J. Phares, C.S. Campbell, H. Wang, On evolution of particle size distribution functions of incipient soot in premixed ethylene–oxygen–argon flames, Combustion and Flame. 154 (2008) 775–788. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.06.009.

[153] J. Camacho, C. Liu, C. Gu, H. Lin, Z. Huang, Q. Tang, X. You, C. Saggese, Y. Li, H. Jung, L. Deng, I. Wlokas, H. Wang, Mobility size and mass of nascent soot particles in a benchmark premixed ethylene flame, Combustion and Flame. 162 (2015) 3810–3822. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.07.018.

[154] B. Zhao, Z. Yang, J. Wang, M.V. Johnston, H. Wang, Analysis of Soot Nanoparticles in a Laminar Premixed Ethylene Flame by Scanning Mobility Particle Sizer, Aerosol Science and Technology. 37 (2003) 611–620. https://doi.org/10.1080/02786820300908.

[155] A.D. Abid, E.D. Tolmachoff, D.J. Phares, H. Wang, Y. Liu, A. Laskin, Size distribution and morphology of nascent soot in premixed ethylene flames with and without benzene doping, Proceedings of the Combustion Institute. 32 (2009) 681–688. https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.07.023.

[156] Q. Tang, R. Cai, X. You, J. Jiang, Nascent soot particle size distributions down to 1nm from a laminar premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame, Proceedings of the Combustion Institute. 36 (2017) 993–1000. https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.08.085.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[157] B. Zhao, Z. Yang, M.V. Johnston, H. Wang, A.S. Wexler, M. Balthasar, M. Kraft, Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame, Combustion and Flame. 133 (2003) 173–188. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00574-6.

[158] B. Zhao, Z. Yang, Z. Li, M.V. Johnston, H. Wang, Particle size distribution function of incipient soot in laminar premixed ethylene flames: effect of flame temperature, Proceedings of the Combustion Institute. 30 (2005) 1441–1448. https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.104.

[159] Q. Tang, B. Ge, Q. Ni, B. Nie, X. You, Soot formation characteristics of n-heptane/toluene mixtures in laminar premixed burner-stabilized stagnation flames, Combustion and Flame. 187 (2018) 239–246. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.08.022.

[160] M.M. Maricq, S.J. Harris, J.J. Szente, Soot size distributions in rich premixed ethylene flames, Combustion and Flame. 132 (2003) 328–342. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00502-3.

[161] M.R. Stolzenburg, P.H. McMurry, An Ultrafine Aerosol Condensation Nucleus Counter, Aerosol Science and Technology. 14 (1991) 48–65. https://doi.org/10.1080/02786829108959470.

[162] L.-E. Magnusson, J.A. Koropchak, M.P. Anislmov, V.M. Poznjakpvskly, J. Fernandez de la Mora, Correlations for Vapor Nucleating Critical Embryo Parameters, Journal of Physical and Chemical Reference Data. 32 (2003) 1387–1410. https://doi.org/10.1063/1.1555590.

[163] K. Iida, M.R. Stolzenburg, P.H. McMurry, Effect of Working Fluid on Sub-2 nm Particle Detection with a Laminar Flow Ultrafine Condensation Particle Counter, Aerosol Science and Technology. 43 (2009) 81–96. https://doi.org/10.1080/02786820802488194.

[164] B. Han, M. Shimada, K. Okuyama, M. Choi, Classification of monodisperse aerosol particles using an adjustable soft X-ray charger, Powder Technology. 135–136 (2003) 336–344. https://doi.org/10.1016/S0032-5910(03)00167-0.

[165] K.M. Yun, S.Y. Lee, F. Iskandar, K. Okuyama, N. Tajima, Effect of X-ray energy and ionization time on the charging performance and nanoparticle formation of a soft X-ray photoionization charger, Advanced Powder Technology. 20 (2009) 529–536. https://doi.org/10.1016/j.apt.2009.07.002.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[166] Z. Li, H. Wang, Thermophoretic force and velocity of nanoparticles in the free molecule regime, Phys. Rev. E. 70 (2004) 021205. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.021205.

[167] Z. Li, H. Wang, Drag force, diffusion coefficient, and electric mobility of small particles. I. Theory applicable to the free-molecule regime, Phys. Rev. E. 68 (2003) 061206. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.061206.

[168] Z. Li, H. Wang, Drag force, diffusion coefficient, and electric mobility of small particles. II. Application, Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys. 68 (2003) 061207. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.061207.

[169] J. Mei, M. Wang, D. Hou, Q. Tang, X. You, Comparative Study on Nascent Soot Formation Characteristics in Laminar Premixed Acetylene, Ethylene, and Ethane Flames, Energy Fuels. 32 (2018) 11683–11693. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02852.

[170] A.D. Abid, J. Camacho, D.A. Sheen, H. Wang, Quantitative measurement of soot particle size distribution in premixed flames – The burner-stabilized stagnation flame approach, Combustion and Flame. 156 (2009) 1862–1870. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.05.010.

[171] Q. Tang, J. Mei, X. You, Effects of CO2 addition on the evolution of particle size distribution functions in premixed ethylene flame, Combustion and Flame. 165 (2016) 424–432. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.12.026.

[172] J. Singh, R.I.A. Patterson, M. Kraft, H. Wang, Numerical simulation and sensitivity analysis of detailed soot particle size distribution in laminar premixed ethylene flames, Combustion and Flame. 145 (2006) 117–127. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.11.003.

[173] J. Mei, M. Wang, X. You, C.K. Law, Quantitative measurement of particle size distributions of carbonaceous nanoparticles during ethylene pyrolysis in a laminar flow reactor, Combustion and Flame. 200 (2019) 15–22. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.11.010.

[174] M. Wang, Q. Tang, J. Mei, X. You, On the Effective Density of Soot Particles in Premixed Ethylene Flames, Combustion and Flame. 198 (2018) 428–435. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.10.004.

[175] Q. Tang, M. Wang, X. You, Effects of fuel structure on structural characteristics of soot aggregates, Combustion and Flame. 199 (2019) 301–308. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.10.033.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[176] Q. Tang, M. Wang, X. You, Measurements of sooting limits in laminar premixed burner-stabilized stagnation ethylene, propane, and ethylene/toluene flames, Fuel. 235 (2019) 178–184. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.090.

[177] H. Lin, C. Gu, J. Camacho, B. Lin, C. Shao, R. Li, H. Gu, B. Guan, H. Wang, Z. Huang, Mobility size distributions of soot in premixed propene flames, Combustion and Flame. 172 (2016) 365–373. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.07.002.

[178] C. Shao, B. Guan, B. Lin, H. Gu, C. Gu, Z. Li, H. Lin, Z. Huang, Effect of methane doping on nascent soot formation in ethylene-based laminar premixed flames, Fuel. 186 (2016) 422–429. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.081.

[179] C. Betrancourt, Experimental study of soot formation in laminar premixed flames of fuels of interest for automobile and aeronautics : a focus on the soot nucleation process, thesis, Lille 1, 2017. http://www.theses.fr/2017LIL10203 (accessed June 15, 2019).

[180] H. Bladh, P.-E. Bengtsson, Characteristics of laser-induced incandescence from soot in studies of a time-dependent heat- and mass-transfer model, Appl Phys B. 78 (2004) 241–248. https://doi.org/10.1007/s00340-003-1362-9.

[181] J. Yon, E. Therssen, F. Liu, S. Bejaoui, D. Hebert, Influence of soot aggregate size and internal multiple scattering on LII signal and the absorption function variation with wavelength determined by the TEW-LII method, Appl. Phys. B. 119 (2015) 643–655. https://doi.org/10.1007/s00340-015-6116-y.

[182] S. Bejaoui, S. Batut, E. Therssen, N. Lamoureux, P. Desgroux, F. Liu, Measurements and modeling of laser-induced incandescence of soot at different heights in a flat premixed flame, Appl. Phys. B. 118 (2015) 449–469. https://doi.org/10.1007/s00340-015-6014-3.

[183] H. Bladh, J. Johnsson, N.-E. Olofsson, A. Bohlin, P.-E. Bengtsson, Optical soot characterization using two-color laser-induced incandescence (2C-LII) in the soot growth region of a premixed flat flame, Proc. Combust. Inst. 33 (2011) 641–648. https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.166.

[184] N.-E. Olofsson, J. Johnsson, H. Bladh, P.-E. Bengtsson, Soot sublimation studies in a premixed flat flame using laser-induced incandescence (LII) and elastic light scattering (ELS), Appl. Phys. B. 112 (2013) 333–342. https://doi.org/10.1007/s00340-013-5509-z.

[185] A.D. Abid, J. Camacho, D.A. Sheen, H. Wang, Evolution of Soot Particle Size Distribution Function in Burner-Stabilized Stagnation n-Dodecane−Oxygen−Argon Flames, Energy Fuels. 23 (2009) 4286–4294. https://doi.org/10.1021/ef900324e.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[186] B. Lin, H. Gu, B. Guan, D. Han, C. Gu, Z. Huang, H. Lin, Size evolution of soot particles from gasoline and n-heptane/toluene blend in a burner stabilized stagnation flame, Fuel. 203 (2017) 135–144. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.097.

[187] Gaseq Chemical Equilibrium Program, (n.d.). http://www.gaseq.co.uk/ (accessed February 28, 2020).

[188] A. El Bakali, D. Boufflers, C. Betrancourt, P. Desgroux, Experimental and numerical investigation of atmospheric laminar premixed n-butane flames in sooting conditions, Fuel. 211 (2018) 548–565. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.043.

[189] B. Lefort, A. El Bakali, L. Gasnot, J.F. Pauwels, Experimental and numerical investigation of low-pressure laminar premixed synthetic natural gas flames in rich conditions, Fuel. 189 (2017) 210–237. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.043.

[190] X. Zhang, M. Lailliau, C. Cao, Y. Li, P. Dagaut, W. Li, T. Li, J. Yang, F. Qi, Pyrolysis of butane-2,3-dione from low to high pressures: Implications for methyl-related growth chemistry, Combustion and Flame. 200 (2019) 69–81. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.11.003.

[191] A.M. Dmitriev, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, A.G. Tereshchenko, A.A. Paletsky, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev, Structure of CH4/O2/Ar flames at elevated pressures studied by flame sampling molecular beam mass spectrometry and numerical simulation, Combustion and Flame. 162 (2015) 3946–3959. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.07.032.

[192] S. de Ferrières, A. El Bakali, L. Gasnot, M. Montero, J.F. Pauwels, Kinetic effect of hydrogen addition on natural gas premixed flames, Fuel. 106 (2013) 88–97. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.045.

[193] M. Musick, P.J. Van Tiggelen, J. Vandooren, Experimental study of the structure of several fuel-rich premixed flames of methane, oxygen, and argon, Combustion and Flame. 105 (1996) 433–450. https://doi.org/10.1016/0010-2180(95)00228-6.

[194] H. Jin, A. Frassoldati, Y. Wang, X. Zhang, M. Zeng, Y. Li, F. Qi, A. Cuoci, T. Faravelli, Kinetic modeling study of benzene and PAH formation in laminar methane flames, Combustion and Flame. 162 (2015) 1692–1711. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.11.031.

[195] H. Jin, Y. Wang, K. Zhang, H. Guo, F. Qi, An experimental study on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in laminar coflow non-premixed methane/air flames

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

doped with four isomeric butanols, Proceedings of the Combustion Institute. 34 (2013) 779–786. https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.05.107.

[196] A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, H. Jin, Y. Wang, K. Zhang, P. Glarborg, F. Qi, Experimental and detailed kinetic modeling study of PAH formation in laminar co-flow methane diffusion flames, Proceedings of the Combustion Institute. 34 (2013) 1811–1818. https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.05.085.

[197] H. Jin, A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, Y. Wang, Y. Li, F. Qi, Experimental and kinetic modeling study of PAH formation in methane coflow diffusion flames doped with n-butanol, Combustion and Flame. 161 (2014) 657–670. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.10.020.

[198] H. Jin, G. Wang, Y. Wang, X. Zhang, Y. Li, Z. Zhou, J. Yang, F. Qi, Experimental and kinetic modeling study of laminar coflow diffusion methane flames doped with iso-butanol, Proceedings of the Combustion Institute. 36 (2017) 1259–1267. https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.111.

[199] J.D. Bittner, J.B. Howard, Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame, Symposium (International) on Combustion. 18 (1981) 1105–1116. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80115-4.

[200] H. Böhm, D. Hesse, H. Jander, B. Lüers, J. Pietscher, H.G.G. Wagner, M. Weiss, The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames, Symposium (International) on Combustion. 22 (1989) 403–411. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80047-5.

[201] Smith GP, Golden DM, Frenklach M, Moriarty NW, Eiteneer B, Goldenberg M, et al. GRI-Mech 3.0, URL: <http://www.me.berkeley.edu/gri_mech> 51; 1999 p.55, (n.d.).

[202] J. Wang, Z. Huang, C. Tang, H. Miao, X. Wang, Numerical study of the effect of hydrogen addition on methane–air mixtures combustion, International Journal of Hydrogen Energy. 34 (2009) 1084–1096. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.010.

[203] E. Hu, Z. Huang, J. He, H. Miao, Experimental and numerical study on lean premixed methane–hydrogen–air flames at elevated pressures and temperatures, International Journal of Hydrogen Energy. 34 (2009) 6951–6960. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.072.

[204] M. Gu, H. Chu, F. Liu, Effects of simultaneous hydrogen enrichment and carbon dioxide dilution of fuel on soot formation in an axisymmetric coflow laminar ethylene/air

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

diffusion flame, Combust. Flame. 166 (2016) 216–228. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.01.023.

[205] H. Guo, F. Liu, G.J. Smallwood, Ö.L. Gülder, Numerical study on the influence of hydrogen addition on soot formation in a laminar ethylene–air diffusion flame, Combust. Flame. 145 (2006) 324–338. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.10.016.

[206] Y. Ying, D. Liu, Detailed influences of chemical effects of hydrogen as fuel additive on methane flame, International Journal of Hydrogen Energy. 40 (2015) 3777–3788. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.076.

[207] V.V. Kislov, A.I. Sadovnikov, A.M. Mebel, Formation Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons beyond the Second Aromatic Ring, J. Phys. Chem. A. 117 (2013) 4794–4816. https://doi.org/10.1021/jp402481y.

[208] M. Frenklach, A.M. Mebel, On the mechanism of soot nucleation, Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 5314–5331. https://doi.org/10.1039/D0CP00116C.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Résumé

Impact de l'hydrogène sur la formation des particules de suies et leurs précurseurs gazeux dans les flammes

Nos besoins énergétiques, qui augmentent de plus de 2 % chaque année à l'échelle mondiale, sont pourvus à près de 80 % par la combustion des combustibles fossiles, potentiellement générateurs de polluants nocifs pour notre santé et notre environnement, comme les particules de suie, et de composés gazeux participant au réchauffement climatique tel que le dioxyde de carbone (CO_2).

Aussi, afin de répondre à cette demande énergétique croissante tout en essayant d'en limiter les effets négatifs, différentes sources d'énergie alternatives sont aujourd'hui à l'étude. Parmi, ces nouvelles énergies envisagées, l'association du dihydrogène (H_2) et du gaz naturel (gaz naturel enrichi par H_2-GNEH) apparaît comme une solution alternative crédible tant en terme d'efficacité énergétique que sur le plan environnemental.

Le travail qui a été réalisé durant cette thèse s'inscrit dans le cadre spécifique des études visant à caractériser ce type de combustible, c'est-à-dire son efficacité de combustion mais aussi, et plus particulièrement ici, l'impact de H_2 en tant qu'additif, sur le processus de combustion du méthane et la formation des émissions polluantes associées.

Au cours de ce travail, nous avons ainsi caractérisé l'influence de H_2 à la fois sur la formation des espèces gazeuses (aliphatiques et aromatiques) dont certaines potentiellement polluantes et, la formation des espèces particulaires (suies) dans des flammes de prémélange stabilisées à pression atmosphérique pour différentes conditions de richesses.

Pour ce faire, un arsenal conséquent de techniques expérimentales a été mis en œuvre afin de permettre notamment la mesure des profils de fractions molaires des espèces gazeuses (C1-C16) et celles des profils de fractions volumiques des particules de suies, ainsi que les distributions en taille des particules formées.

Ces mesures ont été réalisées dans des conditions de flammes judicieusement choisies (flammes de nucléation notamment) de manière à mettre à jour des informations pertinentes et novatrices sur le rôle de H_2 dans les processus de formation des suies, plus particulièrement sur le processus de nucléation caractérisant la transformation des espèces précurseuses gazeuses,

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

potentiellement des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), en particules de suies solides.

Sur la base du large panel de données expérimentales mesurées, nous proposons ainsi une discussion relative à l'impact de la richesse sur la formation des particules de suies dans les flammes de méthane et plus spécifiquement sur le processus de nucléation des particules de suie. Ce travail apparaît d'autant plus crucial que les mécanismes liés au processus de nucléation dans les flammes restent à ce jour toujours très mal connus.

Par ailleurs, une partie importante de ce mémoire est consacré à l'analyse de l'impact de l'ajout de H_2 sur le processus de formation des suies dans des flammes de méthane. Le travail réalisé dans cette thèse démontre de manière très claire l'influence déterminante de H_2 sur la formation des HAPs et des particules de suies, influence qui se révèle intimement dépendant du processus d'ajout de l'hydrogène (addition ou substitution) au mélange des réactifs initiaux $CH_4/O_2/N_2$.

Mots clés : Hydrogène, Méthane, Flammes de prémélange, HAPs, Nucléation des suies, Suies.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Abstract

Impact of hydrogen on formation of soot particles and their gaseous precursors in flames

Our energy needs, which increase by more than 2 % each year worldwide, are provided for nearly 80 % by the combustion of fossil fuels, which potentially generate pollutants harmful to our health and environment, such as soot particles, and gaseous compounds contributing to global warming, such as carbon dioxide (CO_2).

Therefore, in order to meet this growing energy demand while trying to limit its negative effects, different alternative energy sources are now being studied. Among these new energies, the combination of dihydrogen (H_2) and natural gas (Hydrogen-enriched natural gas-HENG) appears to be a credible alternative solution both in terms of energy efficiency and compatible with environmental constraints.

The work carried out during this thesis is part of the specific framework of studies aimed at characterizing this type of fuel, i.e. its combustion efficiency but also and more particularly here the impact of H_2 as an additive, on the methane combustion process and the formation of associated pollutant emissions.

During this work, we have thus characterized the influence of H_2 both on the formation of gaseous species (aliphatics and aromatics), some of which being potentially majors pollutants and, the formation of particulate species (soot) in rich premix flames stabilized at atmospheric pressure for different conditions of equivalence ratios and mixtures with H_2.

To do this, a large arsenal of experimental techniques was implemented to allow the measurement of mole fraction profiles of gaseous species (C1-C16) and those of volume fraction profiles of soot particles, as well as the size distributions of the particles formed.

These measurements were carried out under carefully chosen flame conditions (nucleation flames in particular) in order to provide relevant and innovative information on the role of H_2 in the soot formation process, more particularly on the nucleation process characterizing the transformation of gaseous precursor species, potentially polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), into solid soot particles.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

On the basis of the large panel of measured experimental data, we thus propose a discussion on the impact of equivalence ratio on the formation of soot particles in methane flames and more specifically on the nucleation process of soot particles. This work appears all the more crucial as the mechanisms related to the nucleation process in flames are still very poorly known.

In addition, an important part of this thesis is devoted to the analysis of the impact of the addition of H_2 on the process of soot formation in methane flames. The work carried out in this thesis demonstrates very clearly the decisive influence of H_2 on the formation of PAHs and soot particles, an influence that proves to be intimately dependent on the process of introducing hydrogen (addition or substitution) to the mixture of the initial $CH_4/O_2/N_2$ reagents.

Key Words : Hydrogen, Methane, Premix Flames, PAHs, Soot Nucleation, Soot.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr