



THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

BERTHIER Antoine

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Lille

École Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement
et de l'Environnement

Discipline : Énergétique, thermique, combustion

Impact de la composition du carburant sur les émissions aéronautiques, une approche multi-échelles

Soutenue le 11 mai 2022 devant la commission d'examen

Rapporteurs :	Barbara D'Anna	Directrice de Recherche, CNRS, LCE, Marseille
	Fabrice Foucher	Professeur, Université d'Orléans
Examineurs :	Pascale Desgroux	Directrice de Recherche, CNRS, PC2A, Villeneuve d'Ascq
	Prem Lobo	Research Officer, NRC, Ottawa, Canada
	Patrick Duchaine	Ingénieur de Recherche, SHE, Bordes
Directeur de thèse :	Cristian Focsa	Professeur, Université de Lille
Co-encadrant :	David Delhaye	Ingénieur de Recherche, ONERA, Palaiseau
	Ismael K. Ortega	Ingénieur de Recherche, ONERA, Palaiseau

Impact de la composition du carburant sur les émissions aéronautiques, une approche multi-échelles

Résumé

Le secteur économique lié au transport est responsable de près de 25,8 % des émissions de gaz à effet de serre en Europe (2019), dont 2 % sont dus au transport aérien. Les moteurs à combustion interne représentent la majorité des sources de propulsion et génèrent des émissions polluantes de gaz et de particules. Ces émissions ont un impact important sur la qualité de l'air, la santé humaine et le bilan radiatif terrestre. De nombreux efforts de réduction des émissions polluantes et de la consommation en carburant ont été concrétisés au cours des dernières décennies par les constructeurs, notamment grâce au déploiement de nouveaux carburants, dits alternatifs, et de nouvelles technologies, afin de répondre aux normes d'émissions de gaz (CO_2 , NO_x) et de particules non-volatiles.

L'objectif principal de ces travaux de thèse a été de comprendre le lien entre les émissions de particules et de gaz d'un turboréacteur en fonction de la composition chimique du carburant, de la configuration du moteur et de sa puissance. Cette étude s'est démarquée par son approche multi-technique et multi-échelle. La caractérisation des particules non-volatiles a été réalisée par une ligne de mesure développée selon les recommandations de la SAE (Society of Automotive Engineers) et la caractérisation chimique des émissions notamment par l'intermédiaire de prélèvements d'échantillons sur filtres et leur analyse par spectrométrie de masse. Les caractérisations ont été déployées de l'échelle du laboratoire, sur un brûleur mini-CAST « liquide », à l'échelle de la turbomachine, sur un moteur d'hélicoptère de Safran Helicopter Engines, en passant par l'échelle du banc de combustion, sur les installations M1 et MICADO de l'ONERA à Palaiseau.

Le brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide » et le banc de combustion M1 ont été employés dans le cadre du projet européen JetScreen pour réaliser la combustion de carburants usuels (Jet-A1) et alternatifs. Une réduction des émissions de particules non-volatiles a pu être mise en évidence sur certains carburants alternatifs, et un lien a été établi avec le taux de composés aromatiques présents dans le carburant. L'analyse par spectrométrie de masse a montré une réduction de la concentration relative des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à la surface des particules et en phase gazeuse lors de l'utilisation de carburants alternatifs. La réduction de ces émissions organiques volatiles par un procédé catalytique a été étudiée sur le banc d'essai MICADO de l'ONERA, mettant en évidence la suppression efficace de la couche organique de surface des particules de suie. Finalement, nos études ont visé les émissions d'un moteur d'hélicoptère en différentes configurations de fonctionnement (rejet des huiles de lubrification, niveau d'usure de l'injecteur) et en fonction de sa puissance. La caractérisation chimique par spectrométrie de masse a permis de mettre en évidence la présence d'HAP, de molécules hydrocarbonées pouvant posséder un ou deux atomes d'oxygène, de composés soufrés et azotés à la surface des particules de suie, ainsi que celle de composés métalliques provenant de l'usure des pièces en rotation dans le moteur. Des corrélations entre des caractéristiques physiques (concentration massique des particules non-volatiles) ou chimiques (intensité relative des signaux des HAP) et la puissance du moteur ont été mises en évidence.

Mots-clés : Emissions aéronautiques, Particules non-volatiles, Caractérisation physico-chimique, banc de combustion, turboréacteur

Impact of fuel composition on aeronautic emissions, a multi-scale approach

Abstract

The transportation-related economic sector is responsible for nearly 25,8 % of greenhouse gas emissions in Europe (2019), of which up to 2% is due to air transport. Internal combustion engines represent the majority of propulsion sources and generate gaseous and particulate matter (PM) emissions. The emitted particles (commonly called soot) are complex, mainly consisting of carbon, and may have numerous compounds adsorbed on their surface, such as sulfates, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and metals. These emissions have a significant impact on air quality, human health and the Earth's radiative balance. Numerous efforts to reduce pollutant emissions and fuel consumption have been implemented in recent decades by engine manufacturers, in particular through the deployment of new fuels, so-called alternative fuels, and new technologies, to meet the emission standards for gases (CO₂, NO_x) and non-volatile particulate matter (nvPM).

The main objective of this thesis work was to understand the link between the particulate and gas emissions of a turbojet engine and the fuel chemical composition, the engine configuration and its power. To achieve this, this work aimed to characterize the emissions of different aerosol sources burning aircraft fuels. This study stood out for its multi-technical and multi-scale approach. The characterization of the different combustion sources was done by coupling "physical" nvPM measurements, on a line developed according to the SAE (Society of Automotive Engineers) recommendations, and "chemical" ones via sample collection on filters and subsequent analysis by mass spectrometry. Emissions characterization techniques were deployed from the laboratory scale on a mini-CAST burner adapted for liquid fuel combustion, to the turbomachine scale on a helicopter engine from Safran Helicopter Engines (SHE), after passing through the combustion bench scale on ONERA's installations.

The mini-CAST laboratory burner adapted to burn liquid fuels and the M1 combustion bench were used as a part of the European JetScreen project to achieve the combustion of common and alternative fuels to link the fuel composition to nvPM emissions and the chemical composition of emissions. It was possible to observe a reduction in nvPM emissions (number concentration, mass concentration, size distribution) according to the level of aromatic compounds present in the fuel. In addition, mass spectrometry analysis showed a reduction in the PAH relative intensity when using alternative fuels. Using ONERA's MICADO test bench as a source of representative aerosols, allowed the analyses of the impact of a catalytic stripper on the chemical composition of emissions, this device being commonly used to isolate nvPM in the emissions. The suppression of the organic layer on the surface of soot particles was so evidenced. Finally, characterization techniques were deployed at the exit of a helicopter engine, allowing the characterization on the emissions in various engine configurations (release of lubricating oils, used or new injectors...) and as a function of its power. Filters sampling made possible to highlight the presence of PAHs, oxygenated hydrocarbons, sulfur and nitrogen compounds, as well as metal compounds resulting from the wear of rotating parts in the engine. By applying semi-quantitative approaches, it was possible to link the relative chemical (PAH relative intensity) and physical (nvPM mass concentration) with the power regime of the engine.

Keywords: Aeronautic emissions, Non-volatile particulate matter, Physico-chemical characterization, test bench, turbojet engine

Remerciements

Une thèse de doctorat est tout sauf une expérience individuelle. Que ce soit de près ou de loin, chaque personne qui au cours de ces trois dernières années a su m'aider, m'aiguiller, me soutenir ou simplement me changer les idées mérite mes remerciements les plus sincères. Rien de tout cela n'aurait pu se réaliser sans cet accompagnement.

- Ma première pensée va à mon encadrement. Je voudrais ainsi remercier mon directeur de thèse M. Cristian Focsa d'avoir accepté de diriger cette thèse. Sa pédagogie, son expérience et son recul ont permis de canaliser et de mener à bien ces travaux. Je voudrais également remercier mes encadrants. M. David Delhay, pour sa bienveillance et pour sa rigueur, et M. Ismaël Ortega, qui semble tout simplement incollable sur tous les sujets. Terminer une discussion scientifique sur des recommandations culinaires aura toujours été le signe d'une réunion réussie. Merci à tous les trois de m'avoir fait confiance à l'issue de mon stage de Master 2 pour me lancer dans cette aventure, et de m'avoir accompagné jusqu'au bout. J'en suis et j'en resterai toujours honoré et reconnaissant.

C'est également pour moi l'occasion de saluer la complémentarité de mes encadrants de thèse. Vos qualités respectives ont permis un encadrement que de nombreux étudiants peuvent envier et j'espère avoir l'occasion de retravailler avec vous dans le futur.

- Ces travaux de recherches ont été financés par l'Université de Lille, et sont déroulés entre deux entités, l'équipe ANATRAC du laboratoire PhLAM de l'Université de Lille, et l'unité CMEI de l'ONERA.

Je souhaite donc remercier dans un premier temps l'intégralité du groupe de recherche ANATRAC du laboratoire PhLAM pour leur accueil et leur disponibilité. Apprendre de nouvelles techniques expérimentales, aussi complexes que la spectrométrie de masse, ne peut se faire sans des conseils avisés. Pour cela un grand merci particulièrement à M. Dumitru Duca et à M. Marin Vojkovic qui ont su m'accompagner et me guider, que ce soit sur la technique d'analyse ou la méthodologie de traitement des données.

Mes pensées vont dans un second temps à l'unité CMEI de l'ONERA au sein de laquelle j'ai passé la majorité de mon temps. Bénéficier de bonnes conditions de travail m'a stimulé tout au long de mes travaux et je tiens à vous exprimer mes sincères remerciements. Merci à M. Frédéric Ser, chef de l'unité, pour son accueil et sa gentillesse. Merci à Bruno, Albert, Yanis et Matthieu pour les nombreuses pauses déjeuners passées dans votre bureau. Merci à Lucie, Louise, Ségolène, Mickaël, Alaric, Mathieu et Rafael pour votre présence quotidienne, pour les discussions sérieuses (ou non) et pour cette ambiance amicale qu'ils ont su créer. Je tiens également à remercier une dernière personne, ma coloc de bureau Soraya. Merci pour ta gentillesse et ta sincérité, tu as toujours été à l'écoute et de bons conseils. J'espère que ta bonne humeur continuera d'égayer les couloirs de l'ONERA ! Merci également à tous les membres de l'ONERA non cités ici et qui m'ont accompagné au cours de ces trois années.

- J'adresse également mes remerciements à tous les membres du comité de défense de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail : Mme Barbara D'Anna, M. Fabrice Foucher, Mme Pascale Desgroux, M. Prem Lobo et M. Patrick Duchaine. Je souhaiterais exprimer un remerciement tout particulier à M. Patrick Duchaine pour m'avoir donné l'opportunité de participer à une campagne expérimentale au sein du centre de Bordes de Safran Helicopter Engines.

- Et pour finir, car rien de tout cela n'aurait été possible sans eux, je souhaiterais remercier tous ceux qui m'ont soutenu dans la vie de tous les jours. Il faudrait plus que quelques lignes pour véritablement vous exprimer ma reconnaissance, alors j'espère vous le rendre au quotidien !

Un grand merci à mes amis. Vous êtes les plus atypiques, les plus honnêtes et les plus parfaitement imparfaits qu'on puisse avoir. Ne changez rien. Une pensée particulière à mon colocataire, toujours présent, qui m'a accompagné pendant une grande partie de ces trois années de thèse.

Un grand merci à celle que je considère comme mon véritable binôme. Ces années auront été difficiles et sans ton soutien je n'y serai pas parvenu. Merci de m'avoir soutenu et d'avoir été toujours présente quand j'en avais besoin. Tu es une source inépuisable d'inspiration et de motivation.

Un grand merci à ma famille, qui a toujours cru en moi, même dans les moments difficiles. Merci pour votre soutien et cette stabilité constante. Et je souhaiterai adresser une pensée particulière à mes parents qui ont toujours été là pour moi.

Table des Matières

Table des Matières	vi
Glossaire	ix
Liste des Figures	xi
Liste des Tableaux	xviii
Chapitre I Introduction	1
<i>I.1. Aviation et environnement</i>	<i>1</i>
I.1.1. Le secteur aéronautique post-COVID	2
I.1.2. Emissions liées au trafic aérien	3
I.1.2.1. Emission de particules	4
I.1.2.2. Impact sur l'environnement	7
I.1.3. Evolution des normes	8
<i>I.2. Carburants aéronautiques</i>	<i>13</i>
I.2.1. Carburants fossiles	13
I.2.2. Carburants non fossiles	14
<i>I.3. Déroulement de la thèse et ses objectifs</i>	<i>17</i>
I.3.1. Cadre des travaux de thèse	17
I.3.2. Objectifs	19
I.3.3. Structure du manuscrit	19
Chapitre II Matériels et méthodes	21
<i>II.1. Sources d'aérosols de combustion</i>	<i>21</i>
II.1.1. Brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide »	21
II.1.2. Banc moteur M1	23
II.1.3. Chambre de combustion MICADO	25
II.1.4. Banc moteur hélicoptère	26
II.1.5. Récapitulatif des sources de combustion	26
<i>II.2. Ligne de mesure et de prélèvement</i>	<i>27</i>
II.2.1. Description de la ligne d'étude des particules	28
II.2.2. Dilution	29
II.2.2.1. DI-1000	29
II.2.2.2. VKL	30
II.2.2.3. Dekati Engine Exhaust Diluter	30
II.2.3. Sélection et conditionnement des particules	31
II.2.4. Mesure de gaz	32
<i>II.3. Méthodes de caractérisation des particules non-volatiles</i>	<i>33</i>
II.3.1. Mesure de la distribution en taille	33
II.3.2. Mesure de la concentration en nombre	35
II.3.2.1. Condensation Particle Counter	35
II.3.2.2. Pegasor PPS-M	36

II.3.3.	Mesure de la concentration en masse.....	37
II.4.	Caractérisation chimique des particules.....	38
II.4.1.	Prélèvement des échantillons.....	38
II.4.2.	Spectrométrie de masse	39
II.4.2.1.	Two-Step Laser Mass Spectrometry (L2MS).....	39
II.4.2.2.	Spectromètre de masse hybride à haute résolution (HR-L2MS)	43
II.4.3.	Méthodologie d'analyse d'un spectre de masse	45
II.4.3.1.	Alignement des spectres et calibration de l'échelle m/z	45
II.4.3.2.	Attribution des pics détectés.....	46
II.4.3.3.	Analyse statistique en composantes principales.....	47
II.5.	Bilan des techniques expérimentales.....	49
Chapitre III	Caractérisation des émissions du mini-CAST « liquide »	51
III.1.	Présentation générale et qualification du mini-CAST « liquide ».....	51
III.1.1.	Stabilité du débit de carburant	53
III.1.2.	Limites du brûleur.....	54
III.1.3.	Impact des différents débits sur les émissions de particules non-volatiles.....	56
III.1.3.1.	Influence du débit carburant.....	56
III.1.3.2.	Influence du débit d'oxydation et du débit de propane.....	58
III.1.4.	Stabilité du brûleur	61
III.1.5.	Analyse de la composition chimique des émissions	62
III.2.	Relation entre la composition du carburant et les émissions du mini-CAST « liquide »	67
III.2.1.	Description expérimentale.....	67
III.2.2.	Influence de la composition du carburant sur les émissions de particules non-volatiles	69
III.2.2.1.	Concentration massique de nvPM	69
III.2.2.2.	Concentration en nombre des nvPM	71
III.2.2.3.	Distribution en taille.....	72
III.2.2.4.	Concentration de SO ₂	74
III.2.3.	Impact de la composition du carburant sur les caractéristiques chimiques des émissions	75
III.2.3.1.	Spectres de masse	76
III.2.3.2.	Identification des espèces chimiques.....	77
III.2.3.3.	Approche semi-quantitative.....	79
III.3.	Conclusion.....	81
Chapitre IV	Caractérisation des émissions à l'échelle du banc de combustion	83
IV.1.	Impact de la composition du carburant.....	83
IV.1.1.	Description expérimentale.....	83
IV.1.1.1.	Installation utilisée	83
IV.1.1.2.	Déroulement de la campagne et les problèmes rencontrés.....	85
IV.1.2.	Impact de la composition du carburant sur les émissions de particules non-volatiles	86
IV.1.2.1.	Concentration massique	87
IV.1.2.2.	Concentration en nombre	88
IV.1.2.3.	Distribution en taille.....	89
IV.1.3.	Emissions de SO ₂ et CO ₂	90
IV.1.3.1.	SO ₂	90
IV.1.3.2.	CO ₂	91
IV.1.4.	Impact de la composition du carburant sur les caractéristiques chimiques des émissions	93

IV.1.4.1.	Spectres de masse.....	93
IV.1.4.2.	Identification des espèces chimiques	94
IV.1.4.3.	Approche semi-quantitative	97
IV.2.	<i>Impact du traitement catalytique des émissions sur leur composition chimique</i>	100
IV.2.1.	Spectres de masse	102
IV.2.2.	Approche statistique.....	105
IV.2.3.	Approche semi-quantitative	109
IV.3.	<i>Conclusion</i>	112
Chapitre V	Caractérisation des émissions d'un moteur d'hélicoptère	113
V.1.	<i>Description de la campagne de mesures</i>	113
V.1.1.	Configurations et régimes moteurs	113
V.1.2.	Ligne de prélèvement et mesure	115
V.2.	<i>Caractérisation des émissions de particules</i>	117
V.2.1.	Concentration massique des nvPM	117
V.2.2.	Concentration en nombre des particules	119
V.2.3.	Distribution en taille des particules	121
V.3.	<i>Caractérisation chimique</i>	123
V.3.1.	Vue d'ensemble des spectres de masse	124
V.3.1.1.	Polarité positive	124
V.3.1.2.	Polarité négative.....	125
V.3.2.	Identification des principaux composés dans les spectres de masse	126
V.3.2.1.	Analyse des ions positifs.....	126
V.3.2.2.	Analyse des ions négatifs.....	131
V.3.3.	Approche statistique.....	134
V.3.4.	Approche semi-quantitative	138
V.4.	<i>Conclusions</i>	139
Chapitre VI	Conclusions et perspectives	141
Références	146

Glossaire

AtJ-SPK	Alcohol to jet - Kérosène paraffinique de synthèse <i>Alcohol to jet - Synthetic paraffinic kerosen</i>
HACA	H-abstraction C ₂ H ₂ -addition
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HC	Hydrocarbures imbrulés
NO_x	Oxydes d'azote
NTI	Nombre total d'ions
nvPM	Matières particulaires non-volatile <i>Non-volatile particulate matter</i>
PM	Matières particulaires <i>Particulate matter</i>
RF	Forçage radiative <i>Radiative forcing</i>
SAF	Carburant pour l'aviation durable <i>Sustainable aviation Fuel</i>
SO_x	Oxyde de soufre
vPM	Matières particulaires volatile <i>Volatile particulate matter</i>
-	
ANATRAC	Trace Analysis
CAEP	Conseil de l'OACI sur la protection environnementale de l'aviation <i>Committee on Aviation Environmental Protection</i>
CMEI	Chimie des matériaux, émissions et impact environnemental
CNRS	Centre national de la recherche
DMPE	Département multi-physique pour l'énergétique
IATA	Association internationale du transport aérien <i>International Air Transport Association</i>

LTO	Cycle décollage-atterrissage <i>Landing take-off</i>
ICAO	Organisation de l'aviation civile internationale <i>International civil aviation organization</i>
PhLAM	Physique des Lasers, Atomes et Molécules
	-
aDBD	Décharge à barrière diélectrique annulaire <i>Annular dielectric barrier discharge</i>
CAST	Générateur d'aérosols de combustion standard <i>Combustion aerosol standard</i>
CPC	Compteur de particules à noyaux de condensation <i>Condensation particle counter</i>
CS	Lit catalytique <i>Catalytic stripper</i>
DEED	Dilueur d'échappement de moteur Dekati <i>Dekati engine exhaust diluter</i>
DMA	Analyseur de mobilité différentielle <i>Differential mobility analyser</i>
HR-L2MS	Spectromètre de masse hybride à haute résolution <i>High-resolution two-step laser mass spectrometry</i>
LII	Incandescence induite par laser <i>Laser induced incandescence</i>
PPS	Analyseur de particules Pegasor <i>Pegasor particle sensor</i>
SMPS	Spectromètre de mobilité électrique <i>Scanning mobility particle sizer</i>
TD	Thermodénudeur

Liste des Figures

Figure I-1 Croissance continue du trafic aérien, de la fin de la Seconde Guerre mondiale à aujourd'hui, en RPK (« Kilomètres de Passager de Revenu »). Il s'agit d'une unité de mesure correspondant au nombre de passagers payants transportés multiplié par la distance (en km) parcourue. Source ICAO.	2
Figure I-2 Nombre de passagers des vols commerciaux dans le monde par région pour l'année 2019 et pour l'année 2020, correspondant à une diminution de plus de 33 % du trafic aérien sur un an. Source ICAO.	3
Figure I-3 Emissions d'un avion à réaction bimoteur typique pendant un vol d'une heure avec 150 passagers [EASA, 2019].	4
Figure I-4 Images par microscopie électronique à transmission de particules de suies générées par un générateur d'aérosols mini-CAST 5201 [Ess et al., 2021].	5
Figure I-5 Processus de formation des particules de suies le long de la flamme [Wang and Chung, 2019].	6
Figure I-6 Diamètres équivalents employés pour la mesure des agrégats de suies [Ouf, 2006]	7
Figure I-7 Représentation schématique de l'ensemble des processus par lesquels les émissions en sortie d'un moteur d'avion impactent, de façon directe ou indirecte (formation de nuages), le bilan radiatif terrestre. Ces contributions impliquent un nombre important de processus chimiques, microphysiques et de transport dans l'atmosphère [Lee et al., 2021].	8
Figure I-8 Mesure de l'indice de fumée (« smoke number ») comme régulation des émissions de particules d'un aéronef. Cette représentation montre l'évolution des émissions, rendant nécessaire la mise en place de nouvelles mesures pour les émissions de particules fines et ultrafines [ICAO, 2016].	10
Figure I-9 Système de standardisation du prélèvement et de la mesure des particules non volatiles émises par un turboréacteur [ICAO, 2017].	11
Figure I-10 Concentration massique maximale de nvPM en fonction de la puissance du moteur établie lors de la réunion du CAEP/10 [ICAO, 2016]	12
Figure I-11 Limites réglementaires de concentration en masse (haut) et de concentration en nombre (bas) des nvPM en fonction de la puissance du moteur pour ceux en production (InP, violet) et les nouveaux types de moteurs (NT, vert) d'une poussée nominale supérieure à 26,7 kN [ICAO, 2017].	12
Figure I-11 Diagramme représentant la composition du carburant Jet A-1 (Aminane, 2021).	14
Figure I-12 Mesure normalisée des émissions de noir de carbone (concentration en masse à gauche et concentration en nombre à droite) en fonction du contenu en aromatiques du carburant et du type de moteur [Speth et al., 2015].	17
Figure II-1 Indice d'émissions de particules (Total PM) et de particules non volatiles (nvPM) d'avions (gauche) [Moore et al., 2017] et du mini-CAST liquide (droite).	22
Figure II-2 Distribution en taille des particules non volatiles émises par le mini-CAST liquide et par un turboréacteur SaM 146 pour différents réglages [Delhaye et al., 2017].	22

Figure II-3 Le brûleur de laboratoire mini-CAST adapté pour la combustion de carburant liquide (gauche), schéma de fonctionnement du brûleur de laboratoire mini-CAST liquide (droite).	23
Figure II-4 Le banc de combustion M1 du centre Palaiseau de l'ONERA.	24
Figure II-5 Le banc de combustion MICADO du centre Palaiseau de l'ONERA.	25
Figure II-6 Le moteur hélicoptère sur banc du centre SHE de Bordes.	26
Figure II-7 Résumé des sources de combustion utilisées et de la méthodologie de progression du brûleur de laboratoire au moteur hélicoptère.	27
Figure II-8 Ligne de mesure mobile pour l'analyse des gaz, le prélèvement et la caractérisation physico-chimique des particules.	28
Figure II-9 Schéma du principe de fonctionnement du système de dilution DI-1000.	30
Figure II-10 Schéma du principe de fonctionnement du système de conditionnement DEED.	30
Figure II-11 Schéma du principe de fonctionnement du thermodénudeur.	31
Figure II-12 Schéma du principe de fonctionnement du lit catalytique et de son impact sur un échantillon de particules [Melas et al., 2020].	32
Figure II-13 Schéma du principe de fonctionnement d'un SMPS.	33
Figure II-14 Schéma du principe de fonctionnement de la colonne DMA [Ortega et al., 2016].	34
Figure II-15 Schéma du principe de fonctionnement du CPC [Grimm-Aerosol, 2012].	35
Figure II-16 Schéma du principe de fonctionnement du PPS-M [Rostedt et al., 2014].	36
Figure II-17 Schéma du principe de fonctionnement de la détection par LII (gauche) ; Illustration des processus influençant la température des agrégats (droite) [Michelsen et al., 2015]	37
Figure II-18 Représentation schématique du système de prélèvement à deux filtres utilisé pour la séparation et la collecte de la phase particulaire et de la phase gazeuse des émissions [Ngo et al., 2020].	38
Figure II-19 Les trois étapes impliquées dans la technique L2MS (gauche) ; Représentation schématique de l'instrument L2MS Jordan TOF Products (droite) [Duca, 2020].	40
Figure II-20 Mécanismes de photo-ionisation des molécules hydrocarbonées pour quelques longueurs d'onde communément employées en spectrométrie de masse. L'énergie d'ionisation est représentée en fonction du nombre d'atomes de carbone [Desgroux et al., 2013]. Single Photon ionization (SPI) ; Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization (REMPI) ; Multi-Photon Ionization (MPI).	41
Figure II-21 Parcours des ions dans l'analyseur à temps de vol Jordan ToF-MS, de leur génération à leur détection [Duca, 2020].	42
Figure II-22 (haut) Représentation schématique du trajet des ions (orange) dans l'instrument HR-L2MS et l'évolution de la forme des paquets d'ions (bleu) au cours de leur passage dans le piège à ions. (bas) Représentation schématique des lentilles d'injection (L_1 et L_2), du piège à ions RF segmenté (S_{1-7}), de la lentille de transfert (L_3) et du guide des ions hexapolaire. Adapté de [Duca et al., 2020].	44

Figure II-23 Détection du pyrène pour des spectres de masse calibrés (droite) et non calibrés (gauche) obtenue lors de l'analyse d'échantillons par la technique HR-L2MS.....	46
Figure II-24 Exemple de graphique de défaut de masse. Les points représentent les masses exactes des pics identifiés. Adapté de [Duca et al., 2019].	47
Figure II-25 (gauche) Exemple de répartition des scores sur les composantes principales. (droite) Exemple du graphique de coefficients lié à la première composante principale.	48
Figure II-26 Exemple de graphique de score, montrant la séparation des trois cas sélectionnés en fonction des deux premières composantes principales.....	49
Figure II-27 Représentation schématique de la démarche expérimentale.....	50
Figure III-1 Diamètre géométrique moyen (gauche) et concentration massique (droite) des particules non volatiles émises lors de la combustion de propane dans le mini-CAST « gaz » (Jing, modèle 4202) en fonction du débit d'oxydation et du débit de dilution [Moore et al., 2014]. La ligne verticale représente le ratio de débit stœchiométrique, et les contours insérés représentent une région de bimodalité dans la distribution en taille des nvPM (gauche).....	52
Figure III-2 Méthodologie de caractérisation du brûleur mini-CAST « liquide », visant à étudier ses limites, ses émissions de nvPM, sa stabilité et sa reproductibilité, pour finir sur une première application des techniques de caractérisation chimique des émissions sur un point de fonctionnement.....	52
Figure III-3 Le débitmètre massique déployé pour fournir un débit en carburant continu de l'ordre de grandeur de la centaine de microlitres par minutes (Jing).	53
Figure III-4 Mesure ex-situ du débit carburant par l'intermédiaire d'une balance de précision en fonction du débit carburant annoncé par le débitmètre massique.....	54
Figure III-5 Gamme de fonctionnement du mini-CAST liquide pour un débit de carburant de 100 µL/min. La zone verte indique le fonctionnement normal du brûleur avec la présence d'une seule flamme de kérosène en section supérieure de la chambre de combustion ; la section orange présente l'apparition d'une seconde flamme de kérosène au niveau de la section inférieure ; la section blanche représente une extinction de la flamme, causée par un débit d'oxydation trop important.	55
Figure III-6 Représentation schématique de la ligne de mesure utilisée pour la caractérisation des émissions de nvPM du mini-CAST « liquide ».	56
Figure III-7 Concentration en nombre (droite) et concentration massique (gauche) des nvPM en fonction du débit de Jet A-1 injecté dans le brûleur mini-CAST « liquide », à un débit d'oxydation de 2 L/min et de propane de 30 mL/min. Les valeurs obtenus sont comparées aux émissions d'un moteur SaM146-1S17 [Delhay et al., 2017] (zones hachurées sur les figures) afin de mieux situer les gammes d'émissions du brûleur.	57
Figure III-8 Emissions de dioxyde de carbone (gauche) et de dioxyde de soufre (droite) en fonction du débit carburant.....	58
Figure III-9 Distribution en taille des nvPM en fonction du débit d'oxydation en L/min pour un débit de kérosène fixé à 100 µL/min et un débit de propane fixé à 30 mL/min. La transition d'une distribution monomodale à bimodale lors de la réduction du débit d'oxydation coïncide avec l'apparition de la seconde flamme de kérosène au niveau de la flamme de propane.	59

Figure III-10 Diamètre et concentration en nombre correspondant au maximum d'intensité du mode principal, en fonction du débit d'oxydation pour un débit carburant de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ et de propane de 30 mL/min .	60
Figure III-11 Concentration en nombre de nVPM en fonction du débit de propane et du débit d'oxydation pour un débit kérosène de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.	61
Figure III-12 Distribution en taille des particules non volatiles émises par le mini-CAST liquide à deux semaines d'intervalle (cas a) et en continu sur une heure (cas b) pour un débit de carburant de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, de propane de 30 mL/min et d'oxydation de 2 L/min .	62
Figure III-13 Spectre de masse d'un couple de filtres laissé à l'air libre, pour le filtre avant (gauche) et pour le filtre arrière recouvert de noir de carbone (droite) à différentes fluences du laser de désorption.	63
Figure III-14 Spectres de masse obtenus lors de l'analyse du filtre avant (noir) et du filtre arrière (bleu) collectés lors de la combustion de Jet A-1 par le mini-CAST liquide (débits 100/30/2, voir texte).	64
Figure III-15 Graphique des défauts de masse pour la phase particulaire (bas) et la phase gazeuse (haut).	65
Figure III-16 Représentation schématique de l'installation instrumentale.	68
Figure III-17 Mesure de la concentration massique des particules non volatiles en fonction des carburants (bas) et du contenu en hydrogène (haut). Cette dernière représentation est comparée à la courbe de tendance établie sur un APU en condition non chargé [Lobo et al., 2015].	70
Figure III-18 Mesure de la concentration en nombre des particules non volatiles en fonction des carburants (bas) et du contenu en hydrogène (haut). Cette dernière représentation est mise en parallèle de la courbe de tendance établie sur un APU en condition non chargé [Lobo et al., 2015].	71
Figure III-19 Distributions en taille des particules non volatiles en fonction des carburants.	73
Figure III-20 Concentrations en SO_2 mesurées dans les émissions des différents carburants utilisés.	74
Figure III-21 Concentrations en SO_2 mesurées pour chacun des carburants, en fonction du taux de soufre qu'ils contiennent. La ligne pointillée représente la limite théorique de détection de l'instrument.	74
Figure III-22 Photos des filtres avant récoltés lors de la combustion de Jet A-1, d'Alcool to Jet et de carburant mélange pour un temps de prélèvement de 1 min.	76
Figure III-23 Spectre de masse de la phase particulaire des émissions résultant de la combustion de Jet A-1 (noir), d'AtJ (rouge) et du carburant mélange (bleu) par le mini-CAST liquide (100/30/2).	77
Figure III-24 Graphique de défaut de masse pour la phase particulaire des émissions liées à la combustion de Jet A-1 et d'AtJ, établis suite à une première calibration grossière (haut) puis par une calibration plus fine (bas).	78
Figure III-25 Sommes des intensités des HAP, regroupées selon leur ratio m/z , normalisées par le nombre total d'ions détectés sur chacun des spectres de masse.	80

Figure III-26 Intensité relative de l'ensemble des HAP détectés par L2MS (signaux normalisés par le NTI), en fonction du contenu en hydrogène du carburant (noir) ; Concentration massique des nvPM mesurées par LII pour chacun des carburants, en fonction du contenu en hydrogène (rouge).	81
Figure IV-1 Chambre de combustion tubulaire, banc M1, ONERA Palaiseau (Rapport JetScreen, 2020).	84
Figure IV-2 Représentation schématique de l'installation expérimentale.....	84
Figure IV-3 Mesure des émissions de CO ₂ par la baie d'analyse des gaz du banc M1 en fonction des mesures réalisées par la ligne de particules (gauche). Facteur de dilution appliqué aux mesures des nvPM en fonction de la pression d'entrée dans la ligne de mesure des particules (droite) (rapport JetScreen).	87
Figure IV-4 Concentrations massique en particules non volatiles (mg/m ³) mesurées aux trois régimes moteurs en fonction de la nature du carburant utilisé sur le banc de combustion M1.	87
Figure IV-5 Concentrations en nombre de particules non volatiles mesurées aux trois régimes moteurs en fonction de la nature du carburant utilisé sur le banc de combustion M1.	89
Figure IV-6 Distributions en taille des particules non volatiles mesurées à un régime de 30% (gauche) et de 85% (droite) en fonction de la nature du carburant utilisé sur le banc de combustion M1.....	90
Figure IV-7 Mesure des concentrations de SO ₂ émises en fonction du taux de soufre contenu pour chacun des carburants au régime 30% OACI, croisière et 85% OACI.....	91
Figure IV-8 Concentrations de CO ₂ mesurées en fonction du contenu en hydrogène pour chacun des carburants aux régimes 30% OACI, croisière et 85% OACI.	92
Figure IV-9 Spectres de masse de la phase particulaire et de la phase gazeuse des émissions résultant de la combustion du Jet A-1 (noir), du Jet A-1 hydrotraité (rouge), du carburant mélange (vert) et du carburant alternatif (bleu) aux régimes moteurs 30% et 85%.	94
Figure IV-10 Graphique de défaut de masse pour la phase particulaire des émissions liées à la combustion de Jet A-1 et d'AtJ dans le banc M1 à un régime de 30 % (haut) et de 85 % (bas).	95
Figure IV-11 Graphique de défaut de masse pour la phase gazeuse des émissions liées à la combustion de Jet A-1 et d'AtJ dans le banc M1 à un régime de 30 % (droite) et de 85 % (gauche)...	97
Figure IV-12 Somme des intensités des pics liés aux composés oxygénés (gauche) et aux HAP (droite), normalisée par le nombre total d'ions des pics détectés sur les spectres de masse.	98
Figure IV-13 Pourcentage de réduction du signal lié aux HAP, normalisé par le nombre total d'ions des pics détectés sur chacun des spectres de masse. Ces données sont présentés en fonction du contenu en hydrogène des carburants, pour le cas du miniCAST « liquide » et du banc M1 aux deux régimes moteurs 30% et 85%.	99
Figure IV-14 Concentrations massiques des émissions maritimes en composés organiques, en SO ₄ et en carbone noir lors de leur traitement par un lit catalytique ou par un thermodénudeur. Ces mesures sont représentées lors de la combustion de deux carburants possédant deux taux de soufre distincts [Amanatidis et al., 2018].	101
Figure IV-15 Représentation schématique de l'installation expérimentale.....	101

Figure IV-16 Spectres de masses obtenus pour le cas brut, le cas avec lit catalytique et le cas avec thermodénudeur pour la phase particulaire des émissions lors de l'analyse par spectrométrie de masse haute résolution en polarité positive.....	103
Figure IV-17 Spectres de masse obtenus pour le cas brut, le cas avec lit catalytique et le cas avec thermodénudeur pour la phase particulaire des émissions lors de l'analyse par spectrométrie de masse haute résolution en polarité négative.....	104
Figure IV-18 Graphique de défaut de masse de la phase particulaire en polarité positive (haut) et en polarité négative (bas).....	105
Figure IV-19 Graphique de coefficient de l'analyse ACP en polarité positive, montrant qu'un coefficient PC1 positif indique une présence majoritaire de cluster de carbone dans le spectre de masse, contre une présence majoritaire d'HAP pour un coefficient PC1 négatif.....	107
Figure IV-20 Graphique de coefficient en polarité négative, montrant qu'un coefficient PC1 positif indique une présence majoritaire de composés soufrés dans le spectre de masse, contre une présence majoritaire de cluster de carbone pour un coefficient PC1 négatif.	108
Figure IV-21 Analyse statistique PCA pour la polarité positive (droite) et négative (gauche).	109
Figure IV-22 Intensité de chaque famille de composés identifiés, normalisée par le nombre total d'ions (NTI) pour chacun des spectres de masse. Ces valeurs sont représentées dans le cas de l'analyse en polarité négative (gauche) et positive (droite) pour chacun des dispositifs de traitement de l'échantillon.	110
Figure IV-23 Intensité normalisée liée aux composés soufrés identifiés lors de l'analyse en polarité négative en fonction de l'intensité normalisée liée aux agrégats de carbone C_n^-	111
Figure V-1 Banc moteur hélicoptère, SHE, Bordes.....	113
Figure V-2 Sonde de prélèvement localisée dans la tuyère d'échappement du moteur et alimentant les deux lignes de mesure SHE et ONERA (voir texte).....	115
Figure V-3 Représentation schématique de l'installation instrumentale, séparée entre les mesures des gaz par SHE, la ligne de mesure des particules par l'ONERA, et les prélèvements sur filtres.	116
Figure V-4 Evolution de la concentration massique des émissions de nvPM avec la puissance moteur : a) configuration A, valeurs normalisées (voir Tableau V-3) par la valeur maximale mesurée ; b) configurations B ; c) configuration Cbis et E ; d) configurations D et F. Les panels b-d) présentent l'augmentation relative des valeurs normalisées par rapport aux valeurs correspondantes (même point de fonctionnement) de la configuration A (représentées par la ligne horizontale à 0%).	118
Figure V-5 Mesure de la concentration normalisée en nombre des particules totales (nvPM et vPM) en fonction de la puissance du moteur pour les différentes configurations disponibles.....	120
Figure V-6 Distributions en taille des particules totales à un régime moteur de 100 % pour les configurations A, Cbis et E. Ces trois configurations correspondent notamment aux conditions de prélèvement de filtres dans le but de caractériser chimiquement les émissions.....	122
Figure V-7 Spectre de masse correspondant à une analyse en polarité positive sur l'instrument HR-L2MS de la configuration A à un régime de 50% du moteur hélicoptère, pour la phase particulaire des émissions (bas) et pour la phase gazeuse (haut).	124

Figure V-8 Spectres de masse enregistrés par HR-L2MS en polarité négative pour la phase particulaire (bas) et pour la phase gazeuse (haut) des émissions du moteur d'hélicoptère en configuration A à un régime de 50%.	125
Figure V-9 Graphique de défaut de masse correspondant à l'analyse en polarité positive de la phase particulaire des émissions en sortie du moteur hélicoptère en configuration de référence A à un régime moteur de 50%.	126
Figure V-10 Pics caractéristiques des composés oxygénés sur le spectre de masse correspondant à la phase particulaire des émissions liées à la configuration A à une puissance de 50%.	127
Figure V-11 Processus d'identification d'un composé métallique sur le spectre de masse correspondant à la phase particulaire des émissions lors de l'utilisation du moteur en configuration A à un régime de 50%. Exemple des pics principaux liés au cuivre et au zinc (rouge) et de leurs isotopes caractéristiques (bleu).	128
Figure V-12 Graphique de défaut de masse correspondant à l'analyse de la phase particulaire des émissions en sortie du moteur hélicoptère en configuration de référence A à un régime moteur de 50% en polarité négative.	132
Figure V-13 Identification de la molécule NO_3^- (a) et de la molécule HSO_4^- (b), dissociées des molécules C_nH_m possédant la même masse nominale par l'utilisation de l'HR-L2MS.	132
Figure V-14 Graphique de score de l'analyse en composante principale (ACP) relative à l'analyse de la phase particulaire des émissions en polarité positive (gauche) et négative (droite) résultant de l'utilisation du moteur pour les configurations A, Cbis et E aux régimes 50 et 100 %.	135
Figure V-15 Graphiques de coefficients liés à la première et à la deuxième composante principale de l'ACP relative à l'analyse HR-L2MS en polarité positive.	136
Figure V-16 Graphiques de coefficients liés à la première et à la deuxième composante principale de l'ACP relative à l'analyse HR-L2MS en polarité négative.	137
Figure V-17 Somme des intensités liées aux HAP, normalisée par le nombre total d'ions de chaque spectre, en fonction de la configuration et de la puissance du moteur pour la phase gazeuse (rempli) et la phase particulaire (à moitié) des émissions du moteur hélicoptère.	138

Liste des Tableaux

Tableau I-1 Description du cycle LTO (« Landing and Take-Off »).....	9
Tableau I-2 Voies de carburants non conventionnels « drop-in » approuvées par les normes de l'annexe ATSM D75566. Source : Status of Technical Certification of Aviation Alternative Fuels 2017.	15
Tableau I-3 Expériences présentes dans la littérature étudiant l'impact de la combustion de divers carburants non conventionnels sur moteurs réels sur les émissions de nvPM.	16
Tableau II-1 Conditions expérimentales en entrée du brûleur mini-CAST liquide.....	23
Tableau II-2 Conditions expérimentales limites du banc moteur M1.....	24
Tableau II-3 Conditions expérimentales limites de la chambre de combustion MICADO.	25
Tableau II-4 Exemple de masses atomiques exactes et des défauts de masse correspondant pour différents atomes.	46
Tableau III-1 Mesure ex-situ du débit carburant par l'intermédiaire d'une balance de précision en fonction du débit carburant annoncé par le débitmètre massique.....	54
Tableau III-2 Représentation schématique de l'ensemble des molécules hydrocarbonées identifiées pour la phase gazeuse (bleu) ou la phase particulaire (noir) des émissions en sortie du brûleur mini-CAST liquide.....	66
Tableau III-3 Liste des molécules oxygénées identifiées dans la phase particulaire et la phase gazeuse des émissions.	66
Tableau III-4 Liste des carburants utilisés dans cette étape du projet JetScreen	68
Tableau III-5 Concentrations massiques en particules non volatiles mesurées en fonction du carburant, ainsi que les écarts types respectifs.	70
Tableau III-6 Concentrations en nombre de particules non volatiles mesurées en fonction du carburant, ainsi que les écarts types respectifs.	72
Tableau III-7 Concentrations en dioxyde de soufre mesurées en fonction du carburant.	75
Tableau III-8 Représentation schématique de l'ensemble des molécules hydrocarbonées identifiées pour le carburant Jet A-1 (noir) et l'AtJ (rouge) ainsi que les molécules communes aux deux (orange) en sortie du brûleur mini-CAST liquide.	79
Tableau IV-1 Points de fonctionnement de la campagne JetScreen. Les débits d'air et de carburant sont normalisés par rapport aux débits maximums délivrés au point de fonctionnement 85% OACI.	86
Tableau IV-2 Concentrations massiques en particules non volatiles (mg/m ³) mesurées aux trois régimes moteurs en fonction de la nature du carburant utilisé sur le banc de combustion M1.	88
Tableau IV-3 Concentrations en nombre de particules non volatiles mesurées aux trois régimes moteurs pour les différents carburants.	89

Tableau IV-4 Concentrations en dioxyde de soufre et écarts-types correspondants, pour les quatre carburants et trois régimes moteurs étudiés.....	91
Tableau IV-5 Concentrations en dioxyde de carbone (%) mesurées aux trois régimes moteurs pour les différents carburants, ainsi que leurs écarts-types respectifs.	92
Tableau IV-6 Résumé de l'ensemble des composés chimiques identifiés à la surface des filtres avant collectés pour les différents carburants, répartis entre les différentes familles de molécules identifiées.....	96
Tableau V-1 Configurations moteur utilisées dans le cadre de la campagne expérimentale.....	114
Tableau V-2 Puissances moteur normalisées utilisées pour chacune des configurations moteur (Tableau V-1) étudiées dans le cadre de la campagne expérimentale.	114
Tableau V-3 Concentrations massiques des particules normalisées par la valeur maximale mesurée (point de fonctionnement 9, configuration B). « - » correspond aux points non mesurés.	117
Tableau V-4 Résumé des configurations et points de fonctionnement pour lesquelles ont eu lieu des mesures de la concentration en nombre des particules émises (x) et des prélèvements sur filtre (v).	119
Tableau V-5 Résumé des configurations et puissances moteurs pour lesquelles ont eu lieu des mesures de la distribution en taille des PM émises (x) et des prélèvements sur filtres (v).	121
Tableau V-6 Représentation des 7 filtres avant collectés aux différentes puissances et aux différentes configurations du moteur hélicoptère.	123
Tableau V-7 Composés identifiés dans les spectres de masse HR-L2MS en polarité positive enregistrés pour les échantillons collectés sur les filtres avant lors de l'utilisation du moteur en configuration A aux régimes de 50% et de 100%.....	129
Tableau V-8 Composés identifiés dans les spectres de masse HR-L2MS en polarité positive enregistrés pour les échantillons collectés sur les filtres arrière lors de l'utilisation du moteur en configuration A aux régimes de 50% et de 100%.....	130
Tableau V-9 Résumé des composés chimiques présents sur les filtres collectés pour chacune des configurations et des puissances du moteur d'hélicoptère et analysés en polarité positive.	130
Tableau V-10 Listes des molécules présentes uniquement lors de l'utilisation de la configuration E, c'est-à-dire lors de l'ajout du rejet des huiles de lubrification dans les émissions du moteur hélicoptère.	131
Tableau V-11 Molécules présentes sur la phase particulaire pour la configuration de référence A..	133
Tableau V-12 Molécules présentes sur la phase gazeuse pour la configuration de référence A	133
Tableau V-13 Résumé des composés chimiques présents sur les filtres collectés pour chacune des configurations et des puissances du moteur d'hélicoptère et analysés en polarité négative.....	134

Chapitre I Introduction

I.1. Aviation et environnement

L'impact des activités anthropiques sur l'environnement, sur le changement climatique et sur la dégradation de la qualité de l'air est un phénomène aujourd'hui bien connu, mettant la réduction des émissions polluantes au cœur des principaux enjeux du XXI^{ème} siècle.

Chaque année, ce sont plusieurs gigatonnes de dioxyde de carbone (CO₂) à l'échelle mondiale qui sont émises dans l'atmosphère par les différents secteurs économiques. En 2019, l'Agence Internationale de l'Environnement (AIE) a estimé à 33,36 gigatonnes la quantité de CO₂ émise dans l'atmosphère, ce qui correspond à une augmentation de 50,2 % par rapport au début des années 2000. Si aujourd'hui la source principale est la production d'énergie et d'électricité (42,1 %), le secteur des transports n'en reste pas moins une source importante (24,6 %), dont 12 % sont dus au trafic aérien [OACI, 2018].

Les émissions de CO₂ ne sont pas la seule résultante de la combustion de carburant aéronautique au sein des moteurs d'avion, et par conséquent elles ne sont pas l'unique défi environnemental auquel doit faire face l'aviation. En effet, la combustion est un processus complexe entraînant la formation de composés comme les oxydes d'azote, provenant de la combustion à haute température de l'azote de l'air, ou les oxydes de soufre, provenant du soufre initialement présent dans le carburant. De plus, les carburants aéronautiques usuels possèdent une forte concentration en composés hydrocarbonés aromatiques, acceptés dans la communauté scientifique comme les principaux précurseurs de la formation des particules solides non volatiles (nvPM). Ces composés purement carbonés peuvent avoir de nombreuses dénominations dans la littérature. Carbone élémentaire, carbone noir, particules de suie sont par exemple des termes employés, dont la communauté scientifique vise aujourd'hui à standardiser leur utilisation en basant leur définition sur l'approche expérimentale correspondante [Buseck et al., 2012 ; Kumal et al., 2020]. Ces composés ont un impact significatif sur la qualité de l'air aéroportuaire [Highwood and Kinnersley, 2005] et sur la santé humaine [Kwon et al., 2020]. Les particules possédant un diamètre inférieur à 2,5 µm, connues comme PM_{2.5}, sont particulièrement dangereuses car pouvant transporter des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à leur surface jusque dans les poumons, elles peuvent entraîner cancers et difficultés respiratoires [Kim et al., 2013]. De plus, les nvPM émises peuvent servir de support à la condensation des cristaux de glaces en haute atmosphère, entraînant la formation de trainées de condensation qui modifient le bilan radiatif de la Terre [Minnis et al., 2013 ; Penner et al., 2018].

L'augmentation croissante du trafic aérien a incité les acteurs de ce secteur à s'engager dans une réduction des émissions polluantes, avec comme objectif une diminution de 50 % à l'horizon 2050 [CORSIA, 2016]. De nombreux efforts de réduction de ces émissions et de la consommation en carburant ont été concrétisés au cours des dernières décennies par les constructeurs, notamment via des améliorations dans les domaines de l'aérodynamique et de la combustion, ou pour déployer de

nouveaux carburants alternatifs [Hari et al., 2015 ; Staples et al., 2018], afin de répondre aux différentes normes d'émission fixées par les instances internationales.

Ce chapitre d'introduction vise à présenter le cadre de la thèse, l'état de l'aviation aujourd'hui, fortement impactée par la crise sanitaire causée par la pandémie de COVID-19, l'impact du secteur aéronautique sur l'environnement ainsi que les normes qui sont actuellement en vigueur. Une section sera consacrée à la description de l'aérosol de combustion et de sa formation lors de la combustion incomplète du carburant dans le moteur d'avion. S'en suivra une présentation de ce qu'est un carburéacteur, et comment l'utilisation de nouveaux carburants appelés carburants non conventionnels peut contribuer à une réduction des émissions de particules. Une dernière partie visera à présenter le déroulement de ces travaux de thèse, ainsi que ses objectifs.

I.1.1. Le secteur aéronautique post-COVID

Après la Seconde Guerre mondiale, l'aviation commerciale a profité des avancées technologiques engendrées par les progrès dans l'aviation militaire. Les chaînes de production ont alors été utilisées par les constructeurs pour concevoir des avions commerciaux de plus grand gabarit. Une nouvelle disponibilité en pilotes et appareils a engendré le développement de l'aviation civile et de nombreuses lignes aériennes, amenant au premier vol de ligne par un avion à réaction en 1952. La réduction du coût du kilomètre par passager a entraîné l'augmentation du trafic aérien de presque 9 % par an jusqu'aux années 1990 [Penner et al., 1999]. Le transport aérien s'est alors développé au fil des années, le nombre de passagers et la capacité des avions augmentant jusqu'à la mise en service du plus imposant avion de ligne encore à ce jour, l'A380, en 2007.

Le transport aérien était, avant la crise sanitaire de 2020, un secteur en croissance constante de 5 % par an après les années 2000, correspondant à une augmentation de 38 % entre 2000 et 2007 [Lee et al., 2009] (Figure I-1).

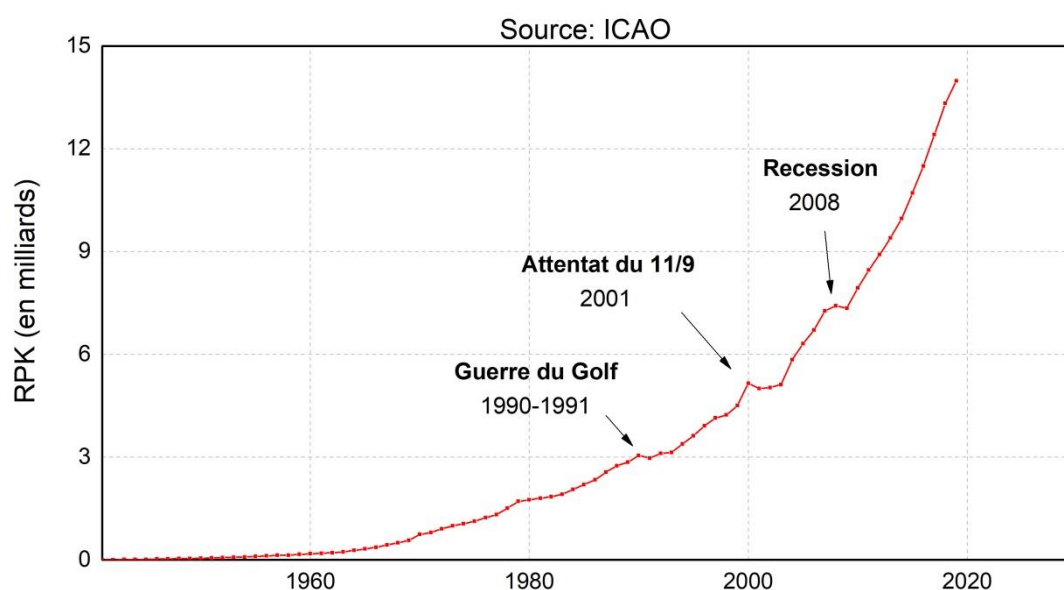


Figure I-1 Croissance continue du trafic aérien, de la fin de la Seconde Guerre mondiale à aujourd'hui, en RPK (« Kilomètres de Passager de Revenu »). Il s'agit d'une unité de mesure correspondant au nombre de passagers payants transportés multiplié par la distance (en km) parcourue. Source ICAO.

Afin de mieux appréhender l'importance économique de ce secteur, il faut avoir conscience qu'avant la pandémie, l'aviation représentait 80 000 vols commerciaux par jour, reliant 14 000 aéroports nationaux et internationaux, soit un décollage et un atterrissage chaque seconde. En 2019, le nombre de passagers a été estimé à plus de 4,5 milliards, répartis sur un ensemble de 1478 compagnies aériennes commerciales, pour un total de plus de 300 millions de tonnes de carburant consommées par an (www.aviationbenefits.org).

En revanche, ce secteur a été fortement impacté par la crise sanitaire de la COVID-19. Les restrictions de déplacements, nationaux ou internationaux, imposées localement en fonction des pays, ont engendré une chute du trafic aérien sur l'ensemble de la planète et une diminution du nombre de passagers pouvant atteindre plus de 50 % dans certaines régions entre l'année 2019 et 2020 (Figure I-2).

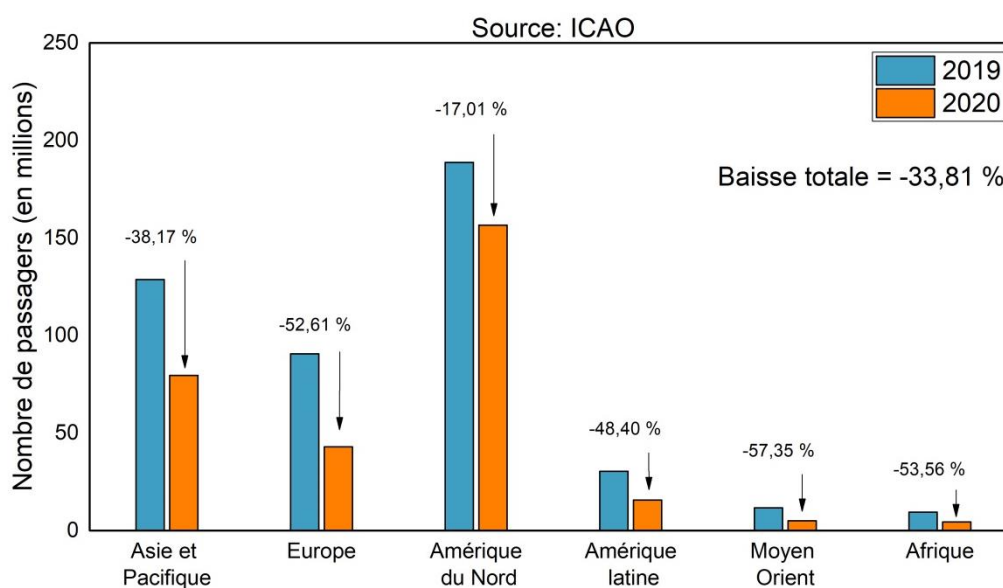


Figure I-2 Nombre de passagers des vols commerciaux dans le monde par région pour l'année 2019 et pour l'année 2020, correspondant à une diminution de plus de 33 % du trafic aérien sur un an. Source ICAO.

La reprise de la croissance sera lente. Beaucoup d'incertitudes subsistent notamment sur le contexte géopolitique ou bien encore sur les manières de déplacement de la population. Les scénarios présentés par l'Association internationale du transport aérien (IATA), représentant 290 compagnies aériennes responsables de 82 % du trafic aérien mondial, estiment une reprise de la croissance de 1,2 à 2,9 % sur 10 ans et de 3,6 à 4,2 % sur 30 ans. Un retour aux chiffres précédant l'année 2020 ne devrait alors pas avoir lieu avant 2050.

I.1.2. Emissions liées au trafic aérien

Les technologies de propulsion électrique ou hydrogène n'étant aujourd'hui pas suffisamment matures pour une utilisation commerciale [SCNAT, 2020], et bien que la production de biocarburants aériens durables (SAF - Sustainable Aviation Fuel) ait récemment vu le jour, l'aviation utilise actuellement principalement des combustibles fossiles, principalement du kérosène Jet A-1. Cette source d'énergie devrait perdurer pour encore une ou plusieurs décennies, au vu du temps de développement et d'utilisation des moteurs thermiques actuellement en fonctionnement, dont la

durée de vie peut aller de 20 à 25 ans [Pavlenko et al., 2019 ; European Aviation Environmental Report 2019].

Lorsque le carburant est injecté dans la chambre de combustion du moteur, un apport d'énergie déclenche la réaction d'oxydation avec l'oxygène de l'air prélevé en amont du moteur. En pratique, la combustion du carburant dans le turboréacteur a lieu à une richesse pauvre, c'est-à-dire qu'il y a un défaut en carburant vis-à-vis de l'oxygène [D. Vauchelles, 2004]. De plus, la réaction n'est pas homogène dans la chambre, causant des zones à richesse locale variable. Ces phénomènes engendrent alors une combustion incomplète du carburant [Maura et al., 2014] et donc une dégradation inachevée des molécules hydrocarbonées du carburant en CO_2 , amenant aux émissions de particules solides (PM) et d'hydrocarbures imbrûlés (HC) [Lee et al., 2009]. Ces variations de richesses locales de combustion entraînent également l'oxydation des autres composants présents dans l'air, comme l'azote qui est oxydé en oxydes d'azote (NO_x), et dans le carburant, comme le soufre en oxydes de soufre (SO_x). La Figure I-3 présente les émissions typiques d'un avion à réaction bimoteur transportant 150 passagers pendant une durée de vol d'une heure. Ces émissions ont lieu à la fois en zone aéroportuaire, mais également dans la troposphère, correspondant à l'altitude de croisière moyenne des avions commerciaux (10 km).

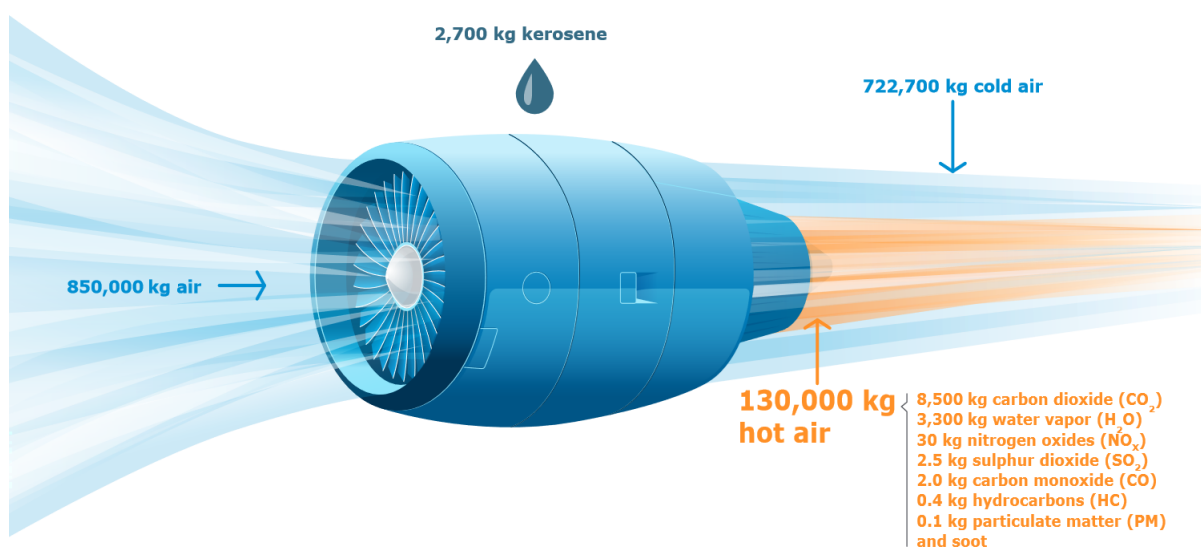


Figure I-3 Emissions d'un avion à réaction bimoteur typique pendant un vol d'une heure avec 150 passagers [EASA, 2019].

I.1.2.1. Emission de particules

De toutes les espèces présentes dans les émissions aéronautiques, cette étude s'est concentrée sur les émissions de particules. Ce choix a été motivé par leur impact sur la qualité de l'air aéroportuaire, sur la santé humaine, et par leur rôle sur la formation des traînées de condensation en haute atmosphère.

Tout au long de ce manuscrit, le terme de particules sera employé pour désigner les particules non volatiles, notée nvPM pour « *non-volatile particle matter* », et les particules totales (PM), prenant en compte les particules non volatiles et les particules volatiles (vPM). Les nvPM sont définis, dans le

but de standardiser les mesures des émissions des avions, comme des particules solides à la sortie des moteurs ne se volatilisant pas lorsque le flux est chauffé à une température supérieure à 350°C [OACI, 2018 ; SAE, 2018]. Ces particules se répartissent sur des gammes de tailles importantes et sont classées en fonction de leur diamètre aérodynamique, grandeur notamment utilisée pour décrire le comportement de la particule dans un fluide. Elles sont alors réparties entre celles possédant un diamètre inférieur à 10 μm (PM_{10}), inférieur à 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$), inférieur à 1 μm (PM_1) et inférieur à 100 nm, les particules ultrafines. Les particules les plus petites sont les plus dangereuses car elles peuvent causer des cancers du poumon ainsi que des problèmes cardiovasculaires, allergiques et respiratoires, causés par leur faible taille, leur importante surface de réactivité et leur potentiel de toxicité [Shiraiwa et al., 2012 ; Kim et al., 2013].

Le terme de particules non volatiles est utilisé pour décrire la matière particulaire résultant de la combustion incomplète du carburant dans le turboréacteur. Principalement constituées d'atomes de carbone C, elles peuvent aussi contenir à leur surface de nombreuses familles de molécules comme des composés organiques, formés d'hydrogène H et de carbone, mais également des molécules oxygénées ou des métaux pouvant provenir de l'usure des pièces du moteur [Abeggle et al., 2016], ou des huiles de lubrification des circuits auxiliaires [Kinsey et al., 2011 ; Timko et al., 2013]. Nous allons parler dans ce contexte de « suie ». L'agrégat de suie possède une morphologie tridimensionnelle fractale, plus ou moins ramifiée, composée de particules dites primaires de quelques nanomètres de diamètre (Figure I-4).

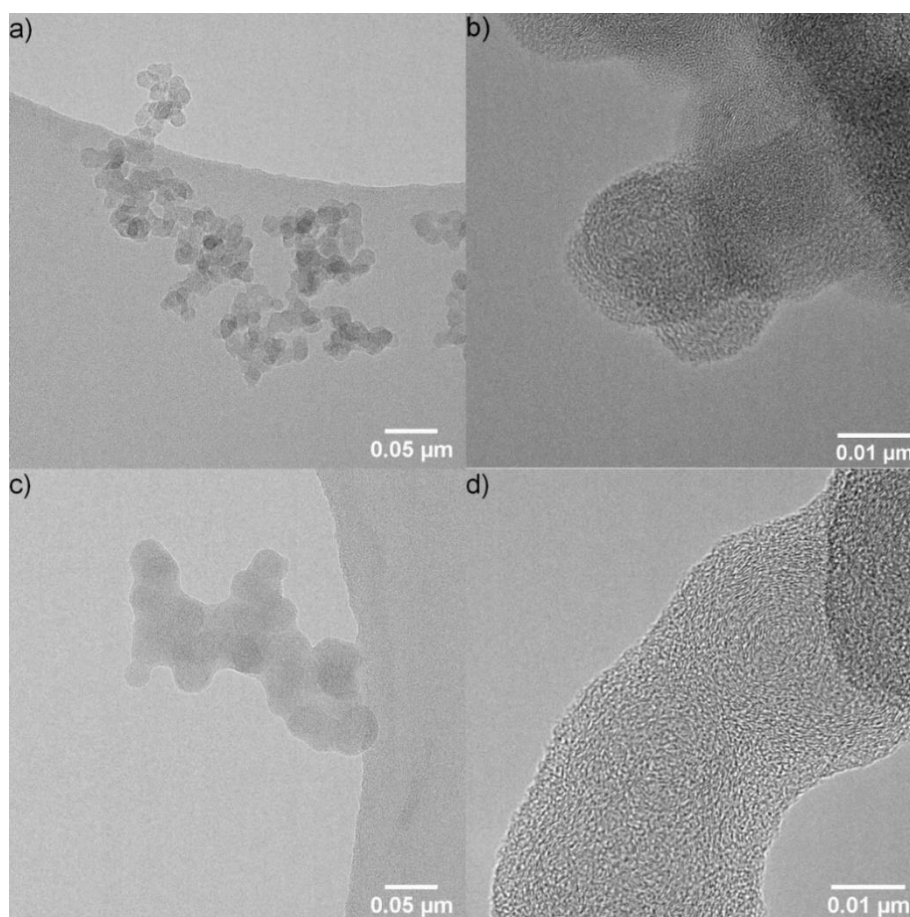


Figure I-4 Images par microscopie électronique à transmission de particules de suies générées par un générateur d'aérosols mini-CAST 5201 [Ess et al., 2021].

La formation des agrégats de suie est un processus complexe composé de différents mécanismes. Un possible processus de formation commence après la pyrolyse avec la formation du premier cycle aromatique qui serait liée au benzène C_6H_6 et au radical phényle C_6H_5 , espèces participant à la première étape de la formation d'espèces plus lourdes [Maugendre, 2009 ; D. Boufflers et al., 2014]. Plusieurs études sont présentes dans la littérature, proposant différentes voies quant à la formation de ce premier cycle aromatique, dépendant du combustible et des conditions de combustion (richesse, flamme de diffusion ou de prémélange) : voies en $C_4 + C_2$ [Frenklach et al., 1987] ; voies en $C_3 + C_3$ [Miller and Melius, 1992] ; voies en $C_5 + C_1$ [Marinov et al., 1997]. Ces premiers cycles aromatiques sont les principaux précurseurs à la formation des particules de suies. Bien que leurs mécanismes de formation soient encore aujourd'hui un sujet de débat scientifique, le processus général est connu et se compose de plusieurs étapes (Figure I-5) [Santoro et al., 1985 ; Bockhorn et al., 2011 ; Johansson et al., 2017 ; Desgroux et al., 2017 ; Wang et al., 2019 ; Irimiea et al., 2019] :

- La première est la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La formation des HAP à partir du premier cycle aromatique peut être expliquée par le mécanisme HACA (H-Abstraction C_2H_2 -Addition), décrit pour la première fois en 1991 [Frenklach and Wang, 1991], et traduisant l'abstraction d'un atome d'hydrogène et l'addition d'une molécule d'acétylène sur le cycle aromatique ;
- Ensuite vient la nucléation, c'est-à-dire la transition de la phase moléculaire à la phase particulaire. Ce processus n'est aujourd'hui pas encore bien compris [Desgroux et al., 2013]. Plusieurs propositions sont présentes dans la littérature, comme la formation de structures de type fullerène par la réaction bimoléculaire produite entre deux HAP [Homann, 1998], ou la coagulation de deux HAP lors de collisions par interactions de type Van der Waals [Frenklach, 2002]. Suite à la formation de la particule primaire, la croissance des particules de suies se produit par deux phénomènes :
 - Par la condensation des HAP présents en phase gazeuse à la surface des particules primaires ;
 - Par les réactions hétérogènes entre les particules primaires et les précurseurs en phase gazeuse par le mécanisme HACA ;
- Finalement, les particules ainsi formées coagulent entre elles par collision, augmentant la taille des agrégats de suies et réduisant le nombre de particules. Ce phénomène est accompagné par une réduction du nombre de molécules d'hydrogène, et une restructuration du corps carboné en une forme sphérique.

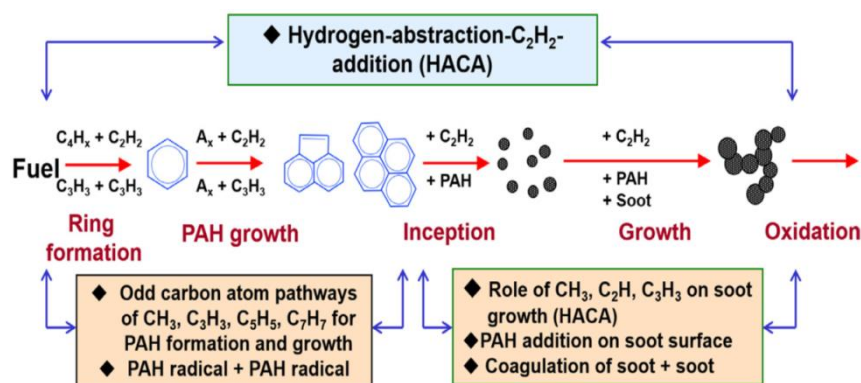


Figure I-5 Processus de formation des particules de suies le long de la flamme [Wang and Chung, 2019].

En raison de leur faible dimension, de leur forme fractale, de leur composition et de leur nature, la taille de ces composés peut être difficile à mesurer. Afin de faciliter cette mesure, un agrégat de suie peut être assimilé à une forme sphérique, permettant ainsi de la décrire par un seul paramètre, son diamètre. Le diamètre de la particule est alors rapporté à un diamètre d'équivalence lié à sa caractéristique physique et à son domaine d'étude.

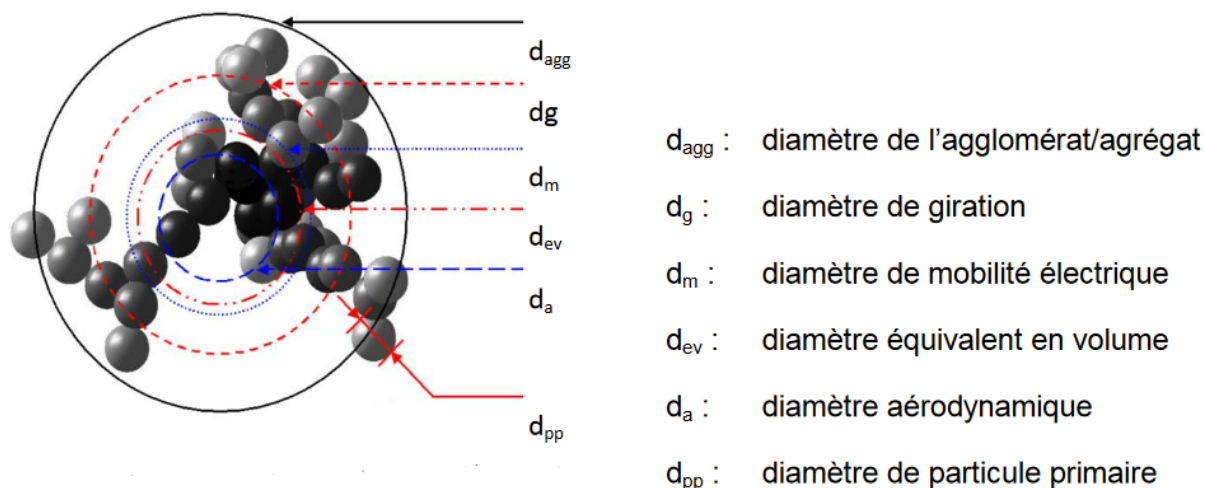


Figure I-6 Diamètres équivalents employés pour la mesure des agrégats de suies [Ouf, 2006]

Un agrégat de suie peut alors être défini par : son diamètre de giration, correspondant à une estimation de la répartition massique de l'agrégat ; son diamètre de mobilité électrique, correspondant au diamètre d'une particule monochargée ayant la même vitesse de déplacement dans un champ électrique constant que la particule considérée [Baron et al., 2001] ; son diamètre équivalent en volume, correspondant à une sphère de volume équivalent à l'agrégat de suie ; son diamètre aérodynamique, correspondant à une sphère de densité de 1000 kg/m³ et ayant une même vitesse de dépôt par gravité que l'agrégat initial ; et son diamètre de particule primaire.

I.1.2.2. Impact sur l'environnement

L'aviation émet donc des gaz et des particules, qui ont un impact sur la qualité de l'air, sur la composition de l'atmosphère et sur le bilan radiatif terrestre. Une étude réalisée en 2009 par D. S. Lee présente un bilan du forçage radiatif (RF) de l'ensemble des émissions en sortie du moteur, c'est-à-dire leur capacité à impacter l'équilibre de l'énergie terrestre perçue et relâchée par l'atmosphère :

- Le CO₂ et l'H₂O émis ont un impact positif sur le forçage radiatif terrestre (RF) en s'accumulant dans la haute atmosphère et en modifiant sa composition chimique [Lee et al., 2009]
- Les émissions de NO_x réagissent en haute atmosphère et entraînent des changements photochimiques qui augmentent la formation d'ozone (O₃), se traduisant par une augmentation du forçage radiatif terrestre, mais également par une réduction de la quantité de méthane à long terme présente en haute atmosphère (RF négatif) [Schumann, 1997 ; Lee et al., 2009] ;
- Une partie du dioxyde de soufre SO₂ émis en sortie du moteur va s'oxyder rapidement dans le moteur et dans le panache en trioxyde de soufre [Starik et al., 2002], pouvant à son tour

réagir avec l'oxygène et former l'acide sulfurique H_2SO_4 . Cet acide peut alors nucléer de manière homogène en gouttelettes, ou bien s'accumuler à la surface des particules de suie [Gysel et al., 2003 ; Wyslouzil et al., 1994]. Les particules de sulfate ainsi émises ont un impact négatif sur le forçage radiatif.

- Les particules non volatiles (nvPM), hydrophobes, peuvent absorber à leur surface l'acide sulfurique, ayant pour effet de les rendre hydrophiles [Wong and Miake-Lye, 2010]. Cette nouvelle propriété les rend alors propices à servir de support à la formation des trainées de condensation, qui ont un impact positif sur le forçage radiatif. En 1999, Penner et al. ont estimé que ces trainées de condensation couvraient entre 0,1 et 0,5 % de la surface du globe [Penner et al., 1999].

L'impact des émissions aéronautiques, classifiées en émissions CO_2 et émissions non- CO_2 , est résumé dans la Figure I-7.

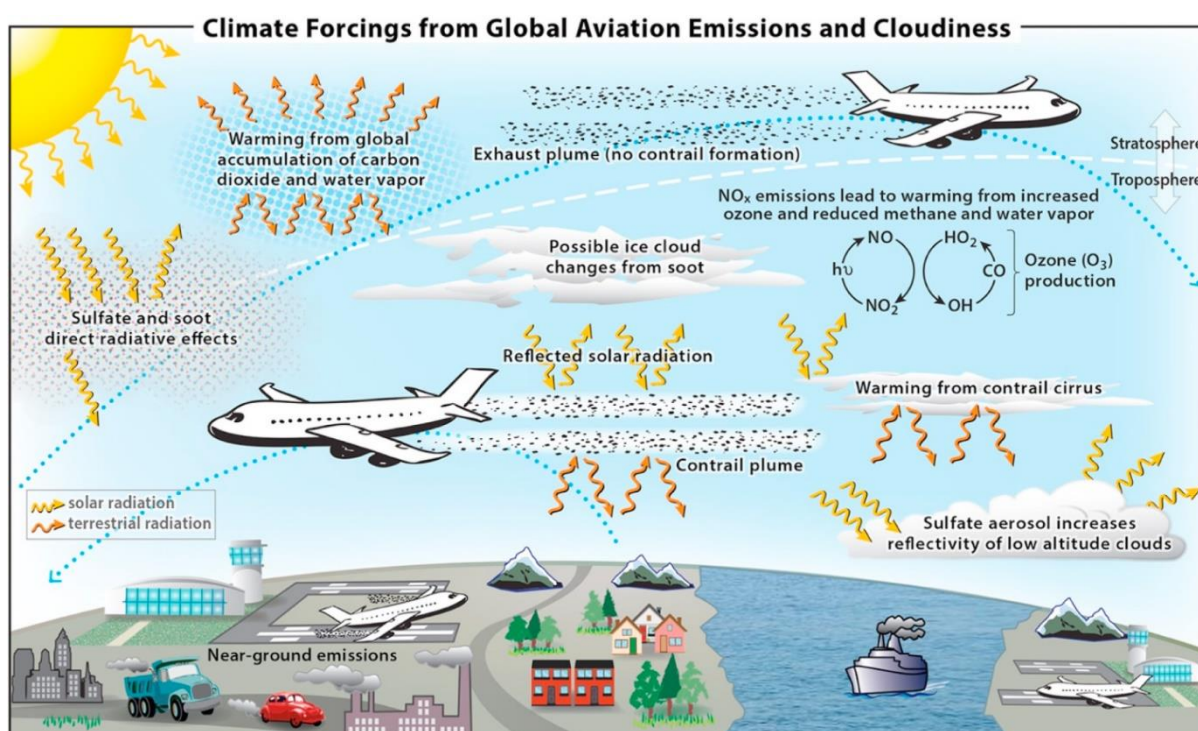


Figure I-7 Représentation schématique de l'ensemble des processus par lesquels les émissions en sortie d'un moteur d'avion impactent, de façon directe ou indirecte (formation de nuages), le bilan radiatif terrestre. Ces contributions impliquent un nombre important de processus chimiques, microphysiques et de transport dans l'atmosphère [Lee et al., 2021].

I.1.3. Evolution des normes

Dans un objectif de réduction et de régulation des émissions liées au secteur aérien, l'Organisation de l'aviation civile internationale (OACI) a développé des standards de réglementation pour les émissions de turboréacteurs. Basées sur les émissions de oxydes d'azote NO_x , en monoxyde de carbone CO , en hydrocarbures imbrûlés et sur les particules non volatiles par l'intermédiaire de l'indice de fumée (« *smoke number* »), ces normes sont décrites depuis 1981 dans l'Annexe 16, Volume II, du rapport environnemental de l'OACI. Les seuils fixés sur les émissions de NO_x ont ainsi été réduits

au fur et à mesure des années par les normes CAEP/2 en 1993 ; CAEP/4 en 1999 ; CAEP/6 en 2005 et CAEP/8 en 2011. Les valeurs imposées sont relatives à la puissance et à la taille du moteur.

Le processus de certification d'un moteur d'avion est fondé sur un cycle de fonctionnement représentatif d'une activité réelle appelé le cycle LTO (« Landing Take-Off »). Il est employé pour simuler les points de fonctionnement d'un aéronef pouvant impacter la qualité de l'air en zone aéroportuaire, c'est-à-dire à une altitude inférieure à 915 m, en testant le turboréacteur sur un banc de combustion. Ce cycle se compose de quatre phases caractéristiques représentatives du cycle d'utilisation d'un moteur en terme de poussée et de durée moyenne correspondante (Tableau I-1): la phase « taxi », à une poussée relative de 7 % (relativement à la poussée maximale du moteur), qui correspond au roulage de l'avion sur le tarmac ; l'approche, à une poussée de 30 %, retranscrit à la descente de l'avion avant atterrissage ; la montée, à une poussée de 85 %, simulant la montée en altitude de l'avion après le décollage ; et finalement le décollage, à 100 % du régime moteur, concordant à la phase d'accélération au sol de l'aéronef, et à la poussée maximale du moteur.

Phase LTO	Poussée relative (%)	Temps (min)
Décollage	100	0,7
Montée	85	2,2
Approche	30	4
Taxi	7	26

Tableau I-1 Description du cycle LTO (« Landing and Take-Off »)

Cependant, deux nouvelles normalisations des émissions ont été étudiées par le comité du Conseil de l'OACI sur la protection environnementale de l'aviation (CAEP) dans le but de mieux contrôler l'impact des émissions sur l'atmosphère. Nécessitant plus de dix années de travail et de développement, elles sont entrées en vigueur depuis le 1er janvier 2020.

La première repose sur une normalisation des émissions de CO₂, c'est-à-dire sur la consommation en carburant de l'appareil étant donné que ces deux données sont directement liées. Selon les chiffres de 2010 du commissariat général au développement durable mis en place en 2008 au sein du ministère de la transition écologique, un avion de ligne émet en moyenne 122 g de CO₂ par kilomètre et par passager, contre une moyenne de 155 g pour une voiture. Les aéronefs commerciaux sont en effet aujourd'hui déjà optimisés en termes de consommation en carburant, synonyme de coûts importants pour les compagnies aériennes. La nouvelle norme joue un rôle important puisqu'elle fixe un niveau maximum à ces émissions, ce qui n'était auparavant pas le cas. Les aéronefs déjà en fonctionnement ont jusqu'en 2028 pour régulariser leur consommation en carburant, année à partir de laquelle les avions en production devront être conformes à cette norme. Pour les avions de plus petits gabarits, inférieurs à 20 sièges, la norme s'appliquera dès 2023. Les limites d'émissions en CO₂ sont définies dans l'Annexe 16 Volume III du rapport de l'ICAO « *Aeroplane CO₂ Emissions* » [ICAO, 2017] par l'indice appelé valeur métrique de l'évaluation des émissions de CO₂ et dépend de la masse de l'aéronef au décollage. Pour un avion subsonique, trois catégories sont définies correspondant à

trois valeurs maximales, les aéronefs possédant une masse au décollage inférieure à 60 tonnes, comprises entre 60 et 70 tonnes et supérieure à 70 tonnes.

La deuxième normalisation concerne les émissions de particules non volatiles. Auparavant déterminée par l'indice de fumée (Figure I-8), l'identification des émissions de particules non volatiles a commencé à révéler ses limites dans les années 2000 avec la disparition des panaches de fumée noire visibles en sortie des moteurs d'avions, au détriment de la formation de particules ultrafines non détectables par cette méthode.

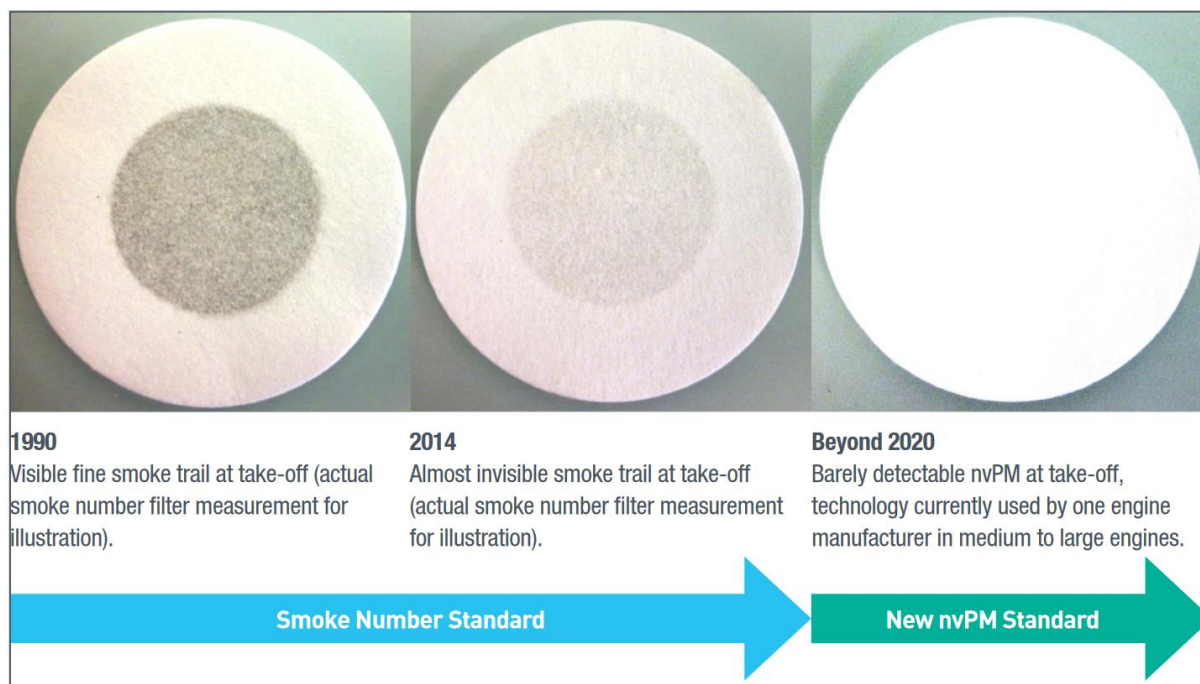


Figure I-8 Mesure de l'indice de fumée (« smoke number ») comme régulation des émissions de particules d'un aéronef. Cette représentation montre l'évolution des émissions, rendant nécessaire la mise en place de nouvelles mesures pour les émissions de particules fines et ultrafines [ICAO, 2016].

Pour palier cela, ainsi que pour aligner la normalisation des émissions de l'aviation sur celles des autres modes de transport et mieux maîtriser l'impact de ces émissions sur l'environnement et la qualité de l'air, l'assemblée des membres du CAEP a approuvé en 2019 la première normalisation des émissions de particules non volatiles des turboréacteurs, basée sur une mesure contrôlée du nombre et de la masse des particules ultrafines. Ces normes s'appliquent à tous les moteurs en production depuis le 1^{er} janvier 2020 possédant une poussée supérieure à 26,7 kN. Ceci exclut les turbopropulseurs, les hélicoptères et les groupes auxiliaires de puissance (APU, « Auxiliary Power Unit »), servant à la production énergétique alimentant au sol les différents systèmes de bord d'un avion quand les moteurs principaux sont à l'arrêt.

La mise en place d'une telle méthodologie est la concrétisation d'années de développement et d'accumulation d'expérience. Depuis le début des années 2000, des études proposées par la communauté scientifique se sont intéressées à la compréhension et la quantification des émissions de particules des aéronefs. Une norme sur les émissions de nvPM a, suite à ces travaux, été élaborée et approuvée pour la première fois lors de la 8^{ème} réunion du CAEP en 2008, avant d'être mise en œuvre lors de la 9^{ème} réunion. Il a ainsi été demandé au comité SAE International E-31 de développer une méthodologie de mesure standardisée des nvPM, dont le premier système conceptuel a été introduit en 2010, amenant à la présentation d'un premier prototype, testé en mars 2011 lors de la campagne

de mesure « Aviation Alternative Fuel Experiment-II » (AAFEX-II). Les spécificités de la standardisation des mesures des nvPM ont ensuite été publiées pour la première fois dans le rapport d'information du SAE (AIR 6241) en 2013. De nombreuses campagnes de mesures ont déployé cette nouvelle standardisation, amenant des éléments supplémentaires quant à la calibration et le choix des différents instruments de mesure. Cet apprentissage s'est finalement concrétisé lors de la 10^{ème} réunion du CAEP, amenant à la rédaction de l'appendice 7 de l'annexe 16 Vol. II de l'OACI [ICAO, 2017] sur les spécifications et la standardisation des mesures des nvPM émises par un aéronef. Les spécificités de la ligne de mesure des nvPM, se limitant aux particules ayant un diamètre supérieur à 10 nm, sont résumées dans la Figure I-9.

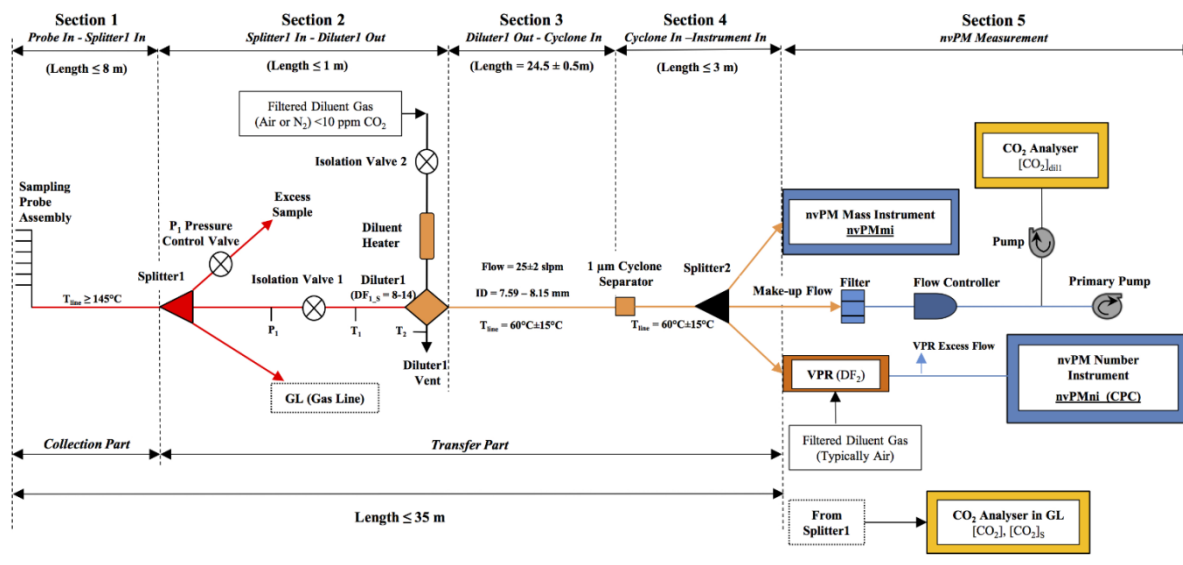


Figure I-9 Système de standardisation du prélèvement et de la mesure des particules non volatiles émises par un turboréacteur [ICAO, 2017].

Cette certification définit ainsi la longueur des lignes acheminant les émissions du moteur aux différents instruments, ainsi que les étapes de conditionnement des émissions (dilution, traitement) à respecter. Elle précise également la position sur la ligne de mesure des instruments mesurant la concentration en masse et la concentration en nombre des nvPM. De plus, elle introduit la nécessité d'une mesure constante des émissions de CO₂ en amont de cette ligne de mesure, ainsi qu'au niveau des mesures de nvPM, afin de pouvoir fournir une mesure constante du taux de dilution imposé. A noter que la mesure de la distribution en taille des nvPM n'est à ce jour pas prise en compte dans la certification.

Au-delà de l'installation expérimentale, l'appendice 7 de l'annexe 16 définit également les spécificités de la mesure des nvPM lors de la certification d'un turboréacteur. Ces mesures doivent ainsi être réalisées sur des débits carburants correspondant à la poussée du moteur aux différents points du cycle LTO, et doivent être basées sur la mesure des indices d'émissions (EI) en masse et en nombre des nvPM. L'indice d'émission correspondant à la mesure de la concentration en nombre et de la concentration en masse des nvPM rapporté au débit carburant. La mesure doit également fournir le maximum d'EI en masse et en nombre de nvPM émis par le moteur, ainsi que le maximum de concentration massique de nvPM mesuré. Cette dernière est employée notamment pour maintenir la réglementation des critères de non-visibilité des échappements et fournit une voie pour la suppression potentielle de l'ancienne norme sur l'indice de fumée. Le niveau réglementaire de la concentration massique maximale de nvPM a été élaboré sur la base d'une relation statistique entre la concentration

massique de nvPM et l'indice de fumée. La Figure I-10 représente la limite réglementaire de la concentration massique maximale de nvPM établie lors de la 10^{ème} réunion du CAEP.

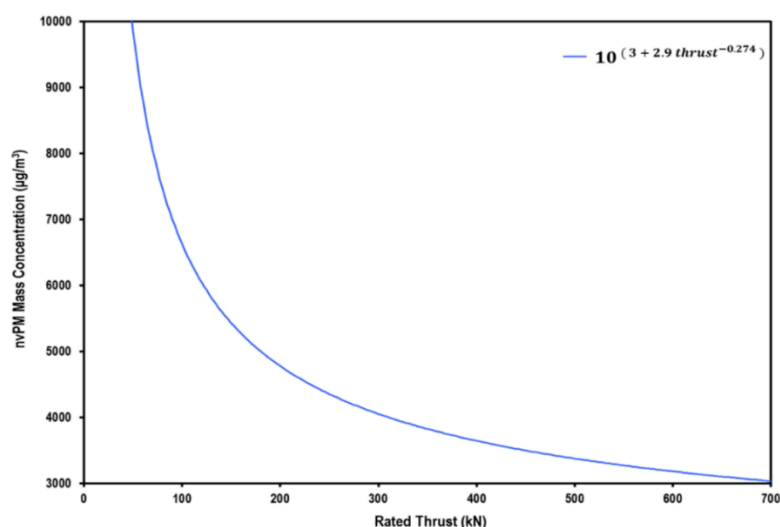


Figure I-10 Concentration massique maximale de nvPM en fonction de la puissance du moteur établie lors de la réunion du CAEP/10 [ICAO, 2016]

Les limites de concentration massique et de concentration en nombre de nvPM sont présentées dans la Figure I-11.

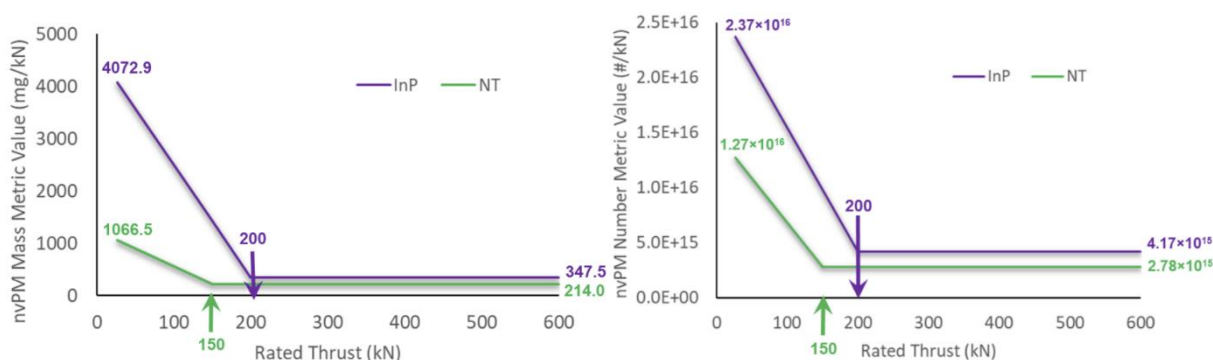


Figure I-11 Limites réglementaires de concentration en masse (haut) et de concentration en nombre (bas) des nvPM en fonction de la puissance du moteur pour ceux en production (InP, violette) et les nouveaux types de moteurs (NT, vert) d'une poussée nominale supérieure à 26,7 kN [ICAO, 2017]

En ayant comme objectif une réduction drastique des émissions de NO_x, les constructeurs ont développé des technologies de combustion avancées, couplant notamment une combustion du carburant en régime riche et en régime pauvre. De tel progrès ont entraîné une réduction significative de la concentration en nombre et de la concentration massique des nvPM émises par les moteurs. De telles avancées pourraient amener les acteurs de l'aéronautique à s'intéresser à d'autres composés émis en sortie des turboréacteurs qui ne sont à ce jour pas considérés dans les normes, comme les vPM (matière particulaire volatile). Toutefois, cette méthodologie reste incomplète vis-à-vis de la compréhension globale de l'impact des émissions aéronautiques sur l'atmosphère. C'est pourquoi, ces travaux de thèse proposent une contribution à une meilleure caractérisation des polluants émis.

I.2. Carburants aéronautiques

Les émissions de gaz et de particules résultent de la combustion du carburant aéronautique, également appelé carburéacteur, dans la chambre de combustion des turboréacteurs. Selon son utilisation, pouvant varier selon le type de propulsions employées et son application militaire ou civile, sa dénomination diffère d'un pays à l'autre. Dans le cas d'un turboréacteur, la coupe de distillation employée est désignée par le terme de kérosène. Composé d'hydrocarbures, il est issu du raffinage du pétrole.

Pendant, au vu des préoccupations concernant l'impact de l'aviation sur le climat et la qualité de l'air, parallèlement à la raréfaction des ressources fossiles, les acteurs du secteur aéronautique ont développé leur intérêt pour une nouvelle source d'énergie, les carburants non fossiles, provenant cette fois-ci de la biomasse.

I.2.1. Carburants fossiles

Le carburéacteur a un cycle de vie très complexe dans un moteur d'aéronef. Il subit notamment des cycles de refroidissement et de chauffage et remplit d'autres rôles que simplement sa combustion dans la chambre du moteur. Il est par exemple utilisé pour le gonflement des différents joints ou comme fluide caloporteur et réfrigérant [Ben Amara et al., 2016]. Il doit également être capable de résister à des basses températures qui peuvent être rencontrées à très haute altitude. Pour avoir l'appellation carburéacteur, il doit respecter de nombreux points dont les critères suivants :

- Un point éclair, définissant la température au-dessus de laquelle le carburant est susceptible de s'enflammer, supérieur à 38 °C ;
- Un point de disparition du dernier cristal, inférieur à -47 °C ;
- Une stabilité thermique suffisante, c'est-à-dire la capacité du carburant à subir une température élevée ($T \sim 150$ °C) sans altérer ses caractéristiques ni former de dépôts solides, notamment par auto-oxydation ;
- Un pouvoir calorifique, qui caractérise la quantité d'énergie fournie par le carburant par unité de masse, supérieur à 42,8 MJ/kg.

Ceci induit qu'un carburant ne peut être certifié que s'il répond à l'ensemble des différents critères définis dans les normes de certification internationales (ASTM D1655 ou Def Stan 091-91), ce qui inclut également des domaines de valeurs à respecter pour de nombreux paramètres (masse volumique, viscosité, teneur en aromatiques et en soufre, courbe de distillation...).

Concernant sa composition chimique, un carburéacteur est un mélange d'hydrocarbures correspondant à une coupe de raffinage du pétrole, le kérosène, comprise entre les coupes essence et diesel avec un recouvrement notable. Ainsi, certaines coupes peuvent être utilisables en tant que kérosène ou en tant qu'essence (naphtas lourds) tandis que d'autres peuvent être utilisées comme kérosène ou comme gazole (gazole léger).

La coupe kérosène est composée de nombreuses molécules, parmi lesquelles se retrouvent en majorité des molécules hydrocarbonées [Smith et al., 2007] (entre 8 et 15 atomes de carbone par

molécule). On distingue de manière générale deux catégories de molécules hydrocarbonées (Figure I-12) :

- Entre 75% et 90% d'alcane (C_nH_{2n+2}), comprenant les iso-paraffines, les paraffines et les paraffines cycliques (C_nH_{2n}). Ces molécules ont un fort pouvoir calorifique et une forte résistance au froid (iso-paraffines) ;
- Entre 8% et 25% de composés mono et di-aromatiques (C_nH_m), les mono-aromatiques étant très prépondérants. Ces composés ont une plus faible efficacité énergétique et sont considérés comme les précurseurs des particules émises par les moteurs. Ils sont intéressants dans le carburant car ils présentent une masse volumique élevée et favorisent le gonflement des joints, raisons pour lesquelles leur présence est préconisée à un taux supérieur à 8% lors de l'utilisation de carburants non conventionnels, valeur spécifiée par la norme ASTM D7566 ;

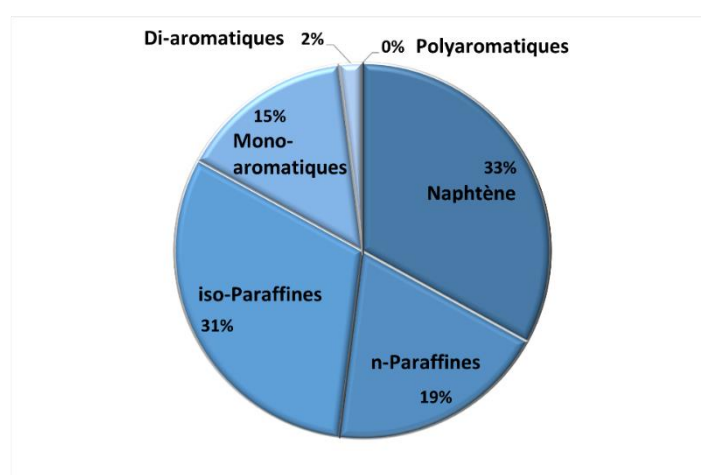


Figure I-12 Diagramme représentant la composition du carburant Jet A-1 (Aminane, 2021)

Le carburéacteur contient également du soufre (environ 300 ppm en Europe), initialement présent dans le pétrole, mais qui est aussi utile en tant que lubrifiant des parties mécaniques du moteur. La nécessité d'une teneur en soufre et en composés aromatiques impose une certaine limite dans l'utilisation de carburants non fossiles désoufrés ou possédant une faible teneur, potentiellement nulle, en composés aromatiques.

I.2.2. Carburants non fossiles

Derrière le terme de carburant non fossiles sont sous-entendus les carburants qui ne proviennent pas du raffinage du pétrole. Ces carburants biosourcés sont classés en trois générations [Liu et al., 2013 ; Mawhood et al., 2016] :

- Les carburants de première génération, comprenant ceux réalisés à partir de la culture des céréales (colza, canne à sucre, etc.) ;
- Les carburants de deuxième génération, produits à partir d'huiles de récupération, de résidus de bois ou de déchets urbains organiques et du traitement biologique des sucres ;
- Les carburants de troisième génération, fabriqués à partir de micro-algues.

L'utilisation de tels carburants présente des avantages, mais également des inconvénients, incluant le coût économique de leur production, leur faisabilité technique, et l'impact de l'utilisation de tels carburants sur le bilan carbone global et sur la qualité de l'air [Hileman and Stratton, 2014]. En aéronautique, chaque candidat potentiel a l'obligation de respecter les conditions fixées par le processus d'évaluation D4054 (Evaluation of New Aviation Turbine Fuels Containing Synthesized Hydrocarbons) sur les propriétés du carburant, les tests d'aptitude à leur utilisation, les tests sur les composants et sur le turboréacteur [Voska et al., 2019]. Actuellement, cinq voies pour carburant alternatif aéronautique sont certifiées comme carburant « drop in » (c'est-à-dire pouvant être injecté directement dans les moteurs actuels) selon la norme ASTM (Tableau I-2).

Processus de conversion	Abréviation	Origines possibles
Kérosène paraffinique synthétisé par hydrotraitement Fischer-Tropsch	FT SPK	Charbon Gaz naturel Biomasse
Kérosène paraffinique synthétisé produit à partir d'esters et d'acides gras hydrotraités	HEFA-SPK	Huiles naturelles Graisse animale Huiles recyclées
Iso-paraffines synthétiques produites à partir de sucres fermentés hydrotraités	SPI-HFS	Biomasse utilisée dans la production de sucre
Kérosène synthétisé avec des aromatiques dérivés par alkylation d'aromatiques légers provenant de sources non pétrolières	SPK/A	Charbon Gaz naturel Biomasse
Kérosène synthétique paraffinique réalisé à partir d'alcool (« Alcohol-to-Jet »)	ATJ-SPK	Biomasse utilisée pour la production d'amidon et de sucre Biomasse utilisée pour la production d'iso-butanol

Tableau I-2 Voies de carburants non conventionnels « drop-in » approuvées par les normes de l'annexe ATSM D75566.
Source : Status of Technical Certification of Aviation Alternative Fuels 2017.

Dans ces travaux de thèse, un carburant non conventionnel en particulier a été sélectionné afin d'étudier l'impact de son utilisation sur les émissions de particules non volatiles, en comparaison avec un carburant classique Jet A-1, l'ATJ-SPK (« Alcool-To-Jet »). Il s'agit de la dernière voie de production approuvée par la norme ASTM en 2016. Cette voie de conversion du carburant utilise notamment la fermentation pour convertir les sucres, amidons ou celluloses en un alcool intermédiaire, l'éthanol ou l'iso-butanol, qui est ensuite traité puis transformé en un mélange d'hydrocarbures. Son utilisation actuelle est limitée à un ratio de 30 % en mélange avec du carburant Jet A-1, ce qui conduira au cours

de ces travaux de thèse à réaliser une comparaison des émissions entre la combustion de Jet A-1, celle d'ATJ pur et celle d'un mélange à un taux de 70%/30%.

Des données sont déjà présentes dans la littérature quant à l'impact de l'utilisation de tels carburants en aéronautique sur les émissions de particules non volatiles en sortie d'un turboréacteur. De telles expériences ont pu être réalisées sur banc moteur ou bien directement sur avion réel en mesurant les émissions sur le tarmac d'un aéroport. Lors de campagnes expérimentales exceptionnelles, des mesures ont également été réalisées en vol, directement dans le panache émis par un avion en fonctionnement. Une telle expérience a eu lieu notamment en 2014 dans le cadre du projet ACCESS II, conduit par l'Administration nationale de l'aéronautique et de l'espace des Etats-Unis (NASA) et le Centre allemand pour l'aéronautique et l'aérospatiale (DLR). Un avion Falcon 20-E5, emportant à son bord différents appareils de mesure, s'est positionné en vol derrière un Douglas DC-8 afin de mesurer les émissions du moteur CFM56-2C réalisant la combustion de carburant standard et alternatif. Le Tableau I-3 résume plusieurs expériences présentes dans la littérature en fonction de différents moteurs et de différents carburants alternatifs.

Moteur	Avion	Type de mesure	Carburant	Références
CFM56-2C	Douglas DC-8	Au sol	50 et 100% coal-to-liquid FT + 50 et 100% gas-to-liquid FT	Beyersdorf et al., 2014 Bulzan et al, 2010 Kinsey et al., 2019
		En vol	50 et 100% HEFA	Anderson et al., 2014
PW308	Dassault Falcon	Sur banc	50 et 100% HEFA	Timko et al., 2010
CFM56-7B	Boeing 737	Sur banc	50 et 100% HEFA/FAME	Timko et al., 2011
F117 (Version militaire du PW2000)	Boeing 757	Au sol	25 et 50% HEFA 25% FT	Corporan et al., 2010
Mk113 APU		Sur banc	100% C to L 50 et 100% G to L	Lobo et al., 2012
CFM56-7B	Boeing 737	Sur banc	20 et 40% FAME 50 et 100% FT	Lobo et al., 2011

Tableau I-3 Expériences présentes dans la littérature étudiant l'impact de la combustion de divers carburants non conventionnels sur moteurs réels sur les émissions de nvPM.

De telles expériences ont pu être déployées afin de montrer le lien entre la concentration en nombre et la concentration en masse des nvPM émises par un moteur en fonction du taux de composés aromatiques présents dans le carburant. Une inter-comparaison entre différents moteurs ayant des points de fonctionnement, des consommations en carburant et des utilisations différentes a notamment montré une réduction des émissions de particules de suies lors de la diminution du taux de composés aromatiques présents dans le carburant (Figure I-13) [Speth et al., 2015]. A noter que selon les différents articles présents dans la littérature, ces résultats peuvent également être présentés en fonction du rapport H/C du carburant, montrant ainsi une meilleure corrélation [Lobo et al., 2015 ; Xue et al., 2017].

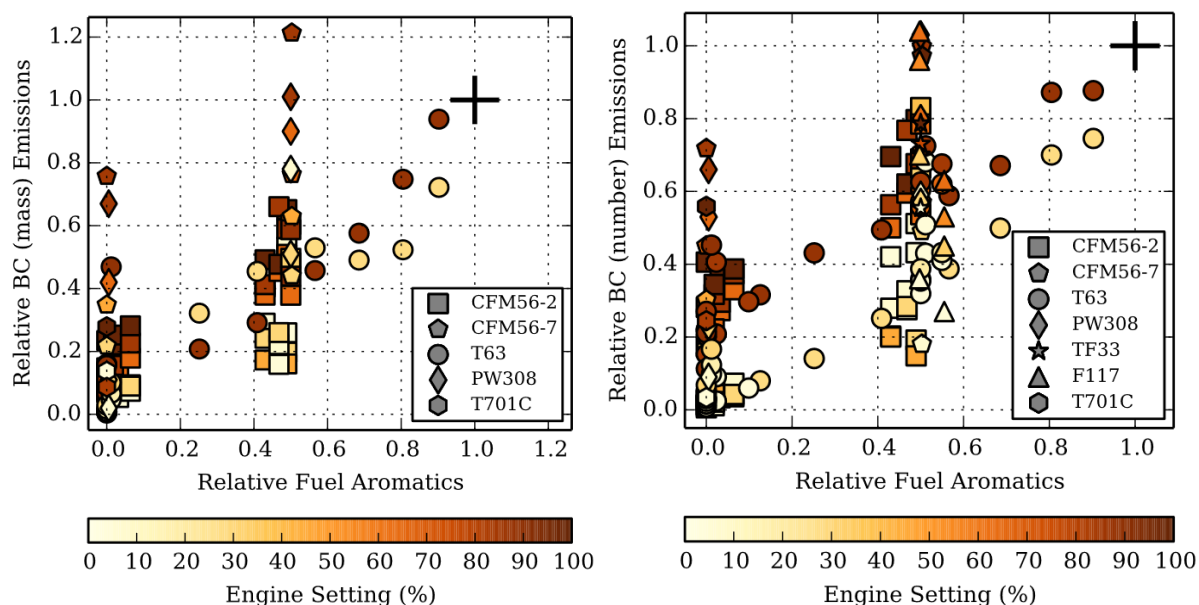


Figure I-13 Mesure normalisée des émissions de noir de carbone (concentration en masse à gauche et concentration en nombre à droite) en fonction du contenu en aromatiques du carburant et du type de moteur [Speth et al., 2015].

I.3. Déroulement de la thèse et ses objectifs

Le contexte de l'étude ayant été précisé, cette dernière section va s'appliquer, avant d'en présenter les objectifs, à décrire le cadre de la thèse, c'est-à-dire les entités qui ont été impliquées dans la réalisation de ces travaux, ainsi que les projets dans lesquels se sont inscrites les activités de recherche.

I.3.1. Cadre des travaux de thèse

Ces travaux de thèse se sont déroulés au sein de deux entités. La première est l'équipe « Emissions » de l'Unité Chimie des Matériaux, Emissions et Impact Environnemental (CMEI) du Département Multi-Physiques pour l'Energétique (DMPE) de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques (ONERA). Cette équipe s'est notamment spécialisée au cours des années dans les mesures des émissions de particules non volatiles (nvPM) provenant de la combustion de carburant aéronautique. Pour cela, elle a su développer sa propre ligne de mesure mobile, sur la base

des recommandations données par le comité E31 de l'organisation internationale SAE International (anciennement Society of Automotive Engineers) sur les mesures des nvPM en sortie d'une source de combustion. Cette ligne mobile peut ainsi être déployée dans le cadre de différentes campagnes de mesure, par exemple sur un moteur d'hélicoptère (projet ANTARES), sur une chambre de combustion en collaboration avec le groupe industriel SAFRAN (projet APLAREP), sur un banc de combustion propre à l'ONERA (projets JetScreen, MERMOSE) [Delhaye et al., 2017], ou sur un brûleur de laboratoire (projet JetScreen) spécialement adapté pour la combustion de carburants liquides d'intérêt aéronautique. Les représentants locaux et encadrants de ses travaux de thèses sont M. David Delhaye et M. Ismael Ortega, ingénieurs de recherche formant l'équipe « Emissions » de l'unité CMEI.

La deuxième entité est le groupe de recherche ANATRAC (Analyse de Traces) du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM, UMR 8523), unité de recherche placée sous la tutelle du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et de l'Université de Lille. Le groupe ANATRAC est notamment spécialisé dans le développement de techniques d'analyse par spectrométrie de masse orientées principalement sur l'étude de la composition chimique des produits de combustion. Ces techniques sensibles et sélectives peuvent être adaptées à une large gamme d'échantillons provenant de différentes sources de combustion, telles que des émissions des transports aéronautiques [Delhaye et al., 2017], maritimes [Moldanova et al., 2009], terrestres [Duca, 2020], ou provenant de flammes de laboratoire [Faccinetto et al., 2015 ; Ngo, 2019]. Le représentant local, et directeur de ces travaux de thèse est M. Cristian Focsa.

Ces deux entités possèdent chacune leurs spécificités scientifiques et technologiques propres qui se sont avérées complémentaires au fur et à mesure des années et des projets communs (MERMOSE, JETSCREEN, UNREAL...). Bien que ces travaux se soient en majorité déroulés au sein de l'ONERA, ce projet de thèse permet de mettre une nouvelle fois en avant les techniques de caractérisation des émissions développées par ces deux entités en les appliquant à un cas particulier, les émissions aéronautiques, accentuant l'aspect technique et technologique de ces travaux.

De plus, une partie des travaux présentés dans les chapitres 3 et 4 a été réalisée en association avec la campagne JetScreen (JET Fuel SCREENing and Optimization), faisant partie du programme de financement de l'Union Européenne Horizon 2020 (H2020, ID : 723525). Cette campagne vise notamment à fournir aux producteurs de carburants alternatifs et aux équipementiers aéronautiques des outils de sélection basés sur la connaissance et les résultats expérimentaux. L'objectif principal est de délivrer, pour les carburants candidats, un certificat d'analyse où figurent les principaux résultats du processus d'homologation des carburants aéronautiques ASTM D4054. Quatorze entités réparties dans trois pays ont participé à ce programme : ARTTIC (Fr), AIRBUS Operations Limited (RU), CERFACS Société Civile (Fr), IFP Energies Nouvelles (Fr), The Manchester Metropolitan University (RU), MTU Aero Engines (All), ONERA (Fr), Politecnico Di Milano (It), SAFRAN SA (Fr), SAFRAN Aircraft Engines (Fr), The University of Sheffield (RU), SAFRAN Aerotechnics (Fr), ROLLS-ROYCE PLC (RU) et AIRBUS Operations SAS (Fr). Dans le cadre de ce programme, le rôle de l'équipe Emissions de l'ONERA a été de réaliser des mesures de particules résultant de la combustion de différents carburants fournis par la campagne JetScreen dans un brûleur de laboratoire dans un premier temps, puis sur un banc de combustion en conditions réelles dans un second temps.

Le chapitre 5 s'appuie sur des travaux réalisés dans le cadre du projet ANTARES (<https://w3.onera.fr/antares/content/home>). Ce projet vise notamment à quantifier les émissions d'un moteur d'hélicoptère pouvant servir de base à un turbopropulseur. La méthodologie mise en

avant dans ce manuscrit a ainsi pu être déployée lors de l'utilisation d'un moteur complet d'hélicoptère.

I.3.2. Objectifs

Les normes des émissions des turboréacteurs ont évolué au fur et à mesure des années en accroissant les restrictions, mais également en s'intéressant à la standardisation de nouveaux composés émis par les aéronefs qui n'étaient auparavant pas pris en compte. C'est le cas de la consommation en carburant des moteurs et des émissions de CO₂, mais c'est aussi le cas de l'ajout de mesures sur les émissions de particules non volatiles, jusqu'alors simplement définies par l'indice de fumée.

S'inscrivant toujours dans l'optique d'aller plus loin dans la caractérisation et la standardisation des émissions d'un turboréacteur, ces travaux de thèse ont pour objectif de caractériser physiquement et chimiquement les émissions de différentes sources de combustion, en s'intéressant tout particulièrement aux émissions de nvPM, ainsi qu'aux composés présents à la surface des particules de suie et dans la phase gazeuse des émissions, en couplant les techniques de caractérisation chimique développées au sein du laboratoire PhLAM de l'Université de Lille et la ligne de mesure des particules développée au sein de l'unité CMEI de l'ONERA.

En s'intéressant à des composés tels que les HAP, cancérigènes [Pandey et al., 2011], l'acide sulfurique, responsable de la formation des aérosols secondaires et partie prenante dans la formation des trainées de condensation [Starik et al., 2004], et également les métaux, provenant de l'usure des pièces moteurs et des huiles de lubrifications, ces travaux ont pour objectif de détecter la présence de composés ayant un impact sur la qualité de l'air et la santé humaine et pouvant présenter un intérêt par rapport à la progression de la standardisation des émissions de turboréacteurs.

L'approche qui a été choisie et qui sera présentée dans ce manuscrit de thèse est multi échelle. Les techniques de caractérisation ont dans un premier temps été validées à l'échelle du laboratoire en conditions atmosphériques de combustion, puis dans un second temps elles ont été déployées à l'échelle du banc en conditions réelles de combustion. Finalement, après validation aux échelles inférieures, elles ont pu être appliquées à un moteur réel, un moteur d'hélicoptère. Moteurs qui on le rappelle ne sont pas soumis aux normes d'émissions de particules non volatiles car délivrant une poussée inférieure à 26,7 kN.

I.3.3. Structure du manuscrit

Après ce Chapitre introductif, la structure du manuscrit est découpée en suivant cette approche multi-échelle, présentant ainsi un chapitre relatif à l'instrumentation et aux sources de combustion, un chapitre relatif à la caractérisation des émissions résultant de la combustion de carburant fossiles et non fossiles par le brûleur de laboratoire, un chapitre relatif à la caractérisation résultant de la combustion de ces mêmes carburant par le banc d'essai et enfin un chapitre relatif à la caractérisation des émissions d'un moteur d'hélicoptère.

Le Chapitre 2, intitulé « Matériels et Méthodes », présente les différentes sources de combustion utilisées dans le cadre de ces travaux de thèse, la ligne de mesure de l'ONERA ainsi que les différents instruments permettant de réaliser la caractérisation des émissions de nvPM, puis les techniques de caractérisation et les méthodes d'analyse de l'Université de Lille utilisées pour accéder à la caractérisation chimique des émissions des différentes sources de combustion.

Le Chapitre 3 porte sur les travaux effectués dans un premier temps à l'échelle du laboratoire afin de réaliser la caractérisation des émissions du mini-CAST « liquide », brûleur employé pour réaliser la combustion de carburants aéronautiques en conditions atmosphériques. Après une étape visant à maîtriser les émissions de particules de cette source nouvelle de combustion, celle-ci a été utilisée dans le cadre du projet JetScreen afin d'évaluer l'impact de la composition du carburant sur les émissions de nvPM, ainsi que sur la composition chimique des émissions.

Après validation à l'échelle du laboratoire, les techniques de caractérisation ont été mises en œuvre à l'échelle du banc d'essai en conditions réelles de combustion. Ces activités forment le contenu du 4^{ème} chapitre. Cette approche a été divisée en deux parties. La première s'inscrit dans la continuité du programme JetScreen, c'est-à-dire visant à évaluer l'impact de la composition chimique du carburant cette fois en conditions réelles de combustion. La deuxième a consisté à employer les techniques de caractérisation chimique dans le cadre d'une campagne de recherche, la campagne SOPRANO, afin d'étudier l'impact du lit catalytique, dont le rôle est d'isoler les particules non volatiles dans les émissions en chauffant les gaz à 350°C, sur la composition chimique des émissions.

Finalement, les techniques de caractérisation chimique des émissions ont été utilisées dans le cadre de la caractérisation des émissions d'un moteur réel, un moteur d'hélicoptère. Ces mesures, déployées dans le cadre de la campagne ANTARES, ont eu pour objectif d'introduire la présence de composés pouvant présenter un intérêt aux vues des nouvelles normes de standardisation des émissions aéronautiques et représenteront la concrétisation de l'utilisation des différentes techniques dans le cadre du Chapitre 5.

Le manuscrit se termine par un bref chapitre de conclusions et une présentation des nouvelles opportunités de recherches entraînées par ces travaux.

Chapitre II Matériels et méthodes

II.1. Sources d'aérosols de combustion

L'un des principaux défis dans l'étude des émissions aéronautiques repose sur la difficulté à accéder à des essais expérimentaux avec avion complet, en zone aéroportuaire ou, encore plus compliqué, en vol. C'est pour cette raison que les communautés scientifiques et techniques ont développé des sources de combustion reproductibles et représentatives des conditions de fonctionnement d'un moteur d'avion.

Dans le cadre de cette thèse, les émissions aéronautiques ont été produites par quatre différentes sources de combustion. Cette variété de sources va du brûleur de laboratoire en conditions atmosphériques jusqu'au banc d'essai avec un moteur réel. Cette démarche a été utile notamment dans la validation des techniques expérimentales, pouvant être déployées, maîtrisées et justifiées lors d'expérimentations reproductibles puis pour le déploiement lors de campagnes sur banc d'essai en conditions réelles. Cette section présente ainsi les quatre sources utilisées, décrivant leur principe de fonctionnement, l'intérêt scientifique de leur utilisation, leurs caractéristiques expérimentales ainsi que leurs caractéristiques de combustion.

II.1.1. Brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide »

Afin de réaliser la combustion de carburant aéronautique à l'échelle du laboratoire, un générateur de particules a été mis en œuvre : le mini-CAST (Combustion Aerosol Standard) « liquide ». Il s'agit d'une version modifiée du mini-CAST « gaz », une source de suies aujourd'hui bien connue et documentée, utilisant une flamme de diffusion laminaire de propane [Kim et al., 2015 ; Moore et al., 2014 ; Mueller et al., 2015 ; Yon et al., 2015], qui a été adaptée pour brûler du carburant liquide. Cette version est ainsi capable de fonctionner avec du carburant liquide de type kérosène et de générer des particules stables et contrôlées, reproductibles et représentatives en indices d'émissions (Figure II-1) et en taille (Figure II-2) des émissions d'un aéronef [Jing, 2003]. Sa faible consommation en carburant, de l'ordre de la centaine de $\mu\text{L}/\text{min}$, représente l'avantage majeur de ce dispositif. Elle permet de réduire les stocks nécessaires et d'augmenter la variété de carburants disponibles.

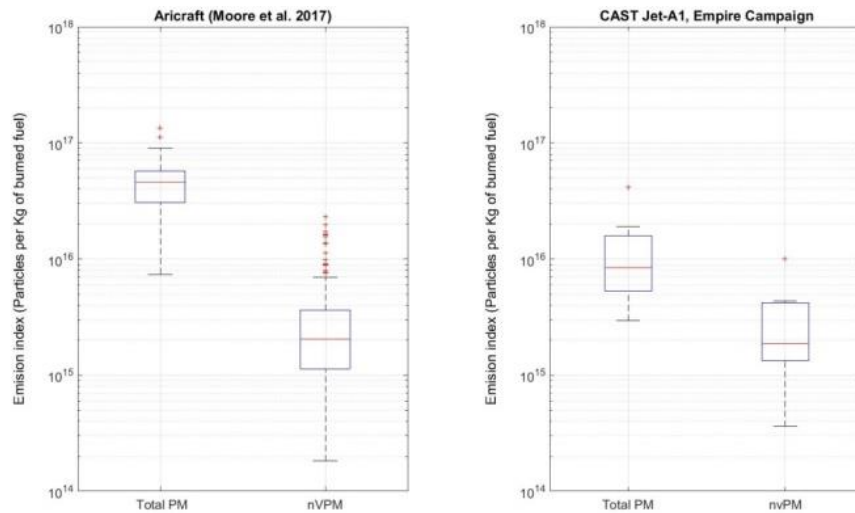


Figure II-1 Indice d'émissions de particules (Total PM) et de particules non volatiles (nvPM) d'avions (gauche) [Moore et al., 2017] et du mini-CAST liquide (droite).

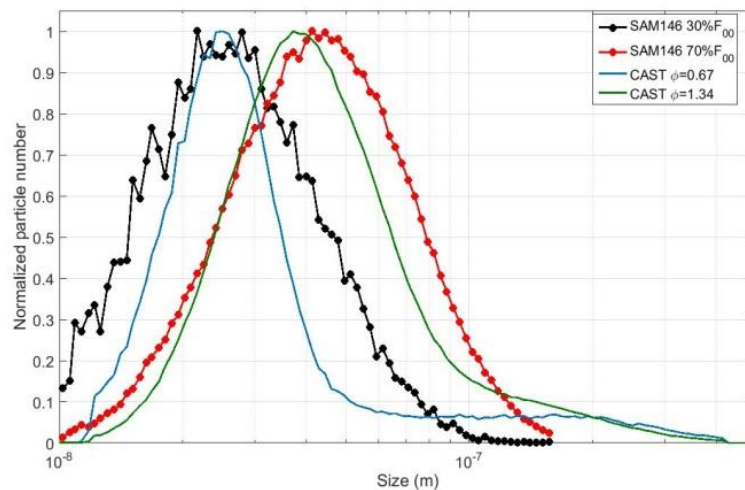


Figure II-2 Distribution en taille des particules non volatiles émises par le mini-CAST liquide et par un turboréacteur SaM 146 pour différents réglages [Delhaye et al., 2017].

La Figure II-3 illustre le mini-CAST. Ce dispositif se compose d'une flamme de propane à la base de la chambre de combustion qui chauffe et vaporise le carburant arrivant par le tuyau vertical au centre de cette chambre. Ces vapeurs de carburant s'enflamment ainsi par l'intermédiaire d'un apport d'énergie (étincelle) et créent la flamme de kérosène au sommet de la chambre. En effet, sans cette flamme, il serait impossible de brûler ce carburant qui ne s'enflamme pas à l'état liquide. La flamme de propane a été réglée de manière à ce que ses émissions de particules soient négligeables devant celles de la flamme de kérosène (<0,1% des émissions de la flamme de kérosène). Le débit d'air alimente les deux flammes de propane et de kérosène. Un écoulement d'azote est apporté au sommet de la flamme pour stopper la réaction de combustion. Une dilution par ajout d'air est également apportée pour limiter les réactions et la coagulation entre les particules formées. Les débits de propane, d'oxydation, de dilution et d'azote sont modifiables au moyen de débitmètres volumiques internes au dispositif mini-CAST, tandis que le débit de carburant est fourni par un débitmètre massique placé en amont du brûleur. Les gammes de débits sont résumées dans le Tableau II-1.

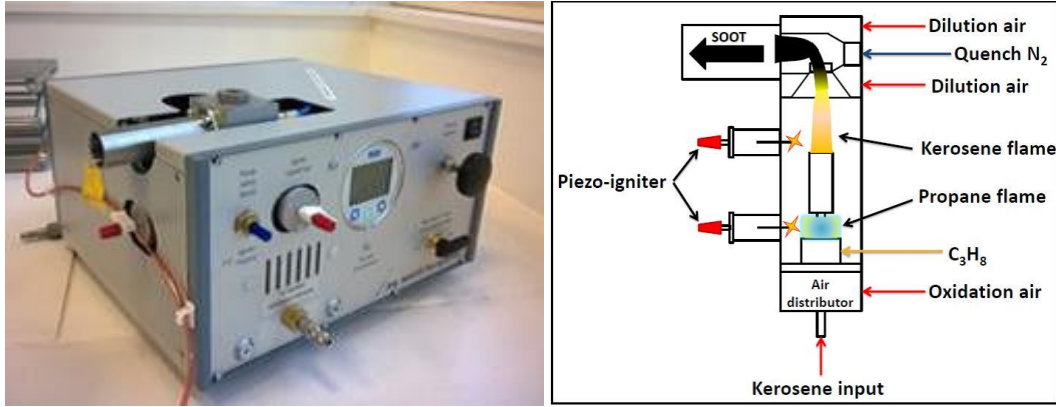


Figure II-3 Le brûleur de laboratoire mini-CAST adapté pour la combustion de carburant liquide (gauche), schéma de fonctionnement du brûleur de laboratoire mini-CAST liquide (droite).

$m_{\text{air,oxydation}}$	0 – 5 L/min
$m_{\text{air,dilution}}$	0 – 20 L/min
m_{azote}	0 – 7 L/min
m_{propane}	0 – 50 mL/min
$m_{\text{carburant}}$	0 – 105 $\mu\text{L/min}$

Tableau II-1 Conditions expérimentales en entrée du brûleur mini-CAST liquide.

Les différents paramètres du mini-CAST « liquide » peuvent être modifiés pour contrôler la richesse de la combustion et ainsi la concentration et les propriétés des particules émises. Son intérêt réside ainsi dans sa capacité à produire des émissions, à partir de la combustion de carburant aéronautique, dont les propriétés sont similaires à celle d'un aéronef.

II.1.2. Banc moteur M1

Afin de se rapprocher au maximum des conditions réelles de combustion du carburant dans un moteur d'aéronef, le banc de combustion M1 a été conçu par l'ONERA avec pour objectif d'expérimenter en conditions réelles des sections de moteur. Ce banc, représenté dans la Figure II-4, comprend trois voies permettant une grande diversité d'essais allant d'une évaluation d'un système d'injection à la caractérisation d'une chambre de combustion annulaire complète à multiples injecteurs [Cochet et al., 2016]. Avec ce type d'installation, les conditions thermodynamiques au sein du foyer correspondent à celles rencontrées par une chambre de combustion complète en utilisation réelle.



Figure II-4 Le banc de combustion M1 du centre Palaiseau de l'ONERA.

Les conditions expérimentales disponibles sont décrites dans le Tableau II-2. L'air est préchauffé par l'intermédiaire de quatre échangeurs de chaleur, permettant d'atteindre une température d'entrée dans la chambre de combustion $T_{\text{air,oxydation}}$ de 900 K. Le carburant est injecté à une pression pouvant atteindre 8,0 MPa, et la combustion est déclenchée par un allumeur à étincelle ou une torche hydrogène/air.

$m_{\text{air,oxydation}}$	0,1 – 4 kg/s
$T_{\text{air,oxydation}}$	250 – 900 K
P_{chambre}	0,05 – 3 MPa
$m_{\text{carburant}}$	0 – 0,25 kg/s

Tableau II-2 Conditions expérimentales limites du banc moteur M1.

Dans le cadre de cette thèse, des prélèvements ont été réalisés durant des essais liés au projet JetScreen. Celui-ci a utilisé un injecteur aéronautique de recherche de type moteur Silvercrest pour investiguer la combustion et les émissions de différents carburants aéronautiques. De plus, les conditions expérimentales ont été modifiées pour simuler les différents régimes moteurs basés sur le cycle LTO (Landing Take-Off) en termes d'enthalpie de combustion. Ce cycle comprend ainsi les régimes 7% (roulage de l'aéronef sur le tarmac), 30% (phase de descente), 70% (régime de croisière) et 85 % (régime de décollage). Des capteurs de pression et de température mesurent en continu ces grandeurs à différentes régions du banc M1. Une sonde de prélèvement des émissions est également implémentée, sur laquelle sont effectuées les mesures des concentrations en gaz et des particules.

II.1.3. Chambre de combustion MICADO

Le banc de combustion MICADO, représenté dans la Figure II-5, a été développé sur le centre de Palaiseau de l'ONERA. Ce banc est capable de reproduire les conditions qui couvrent tout le domaine du cycle LTO en termes de pression et de débit d'air, étant ainsi représentatif des chambres de combustion des moteurs [Cochet et al., 2016].

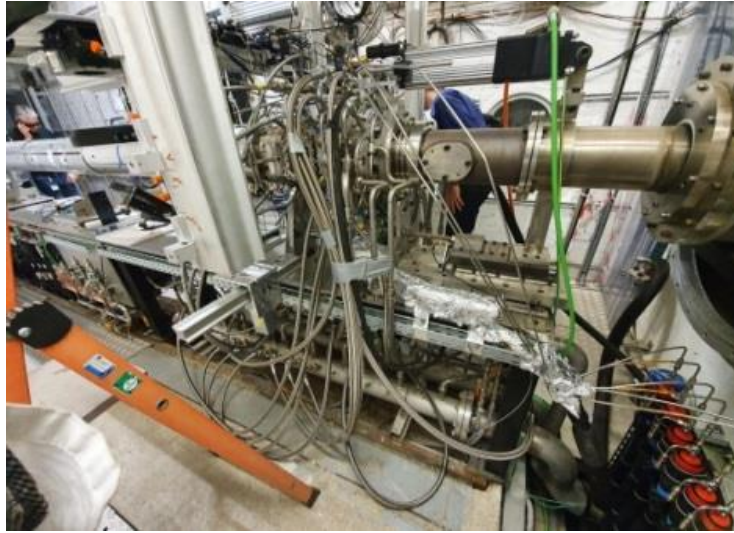


Figure II-5 Le banc de combustion MICADO du centre Palaiseau de l'ONERA.

Cette chambre de combustion est alimentée par un flux d'air haute pression à haute température. La pression dans la chambre est ajustée par une buse de sortie équipée d'un bouchon d'étranglement dont le diamètre peut être modifié. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau II-3. Elle est également refroidie en continu par un circuit d'eau, maîtrisant ainsi la température du système et rendant possible une utilisation prolongée et continue. Sa spécificité réside dans la présence de deux fenêtres latérales destinées aux mesures optiques. Le carburant et le flux d'air sont injectés dans la chambre par un injecteur tourbillonnaire, en régime principal (prémélange) et/ou pilote (sans prémélange). Elle est capable de fonctionner avec du gaz (méthane) ou du carburant liquide (kérosène). Une sonde de prélèvement est également présente dans la chambre pour réaliser des mesures des gaz et des particules. Cette sonde comprend plusieurs orifices permettant de prélever les émissions à différents points de la flamme.

$m_{\text{air,oxydation}}$	0,2 – 2,6 kg/s
$T_{\text{air,oxydation}}$	250 – 800 K
P_{chambre}	0,1 – 2,8 MPa
$m_{\text{carburant}}$	0 – 0,1 kg/s

Tableau II-3 Conditions expérimentales limites de la chambre de combustion MICADO.

II.1.4. Banc moteur hélicoptère

La dernière source de combustion utilisée comme source d'aérosols aéronautiques dans le cadre de cette thèse a été un moteur hélicoptère monté sur banc, situé sur le site de Bordes de Safran Helicopter Engine (SHE), complétant ainsi cette étude sur un cas réel. Une photographie du moteur déployé est présentée sur la Figure II-6.

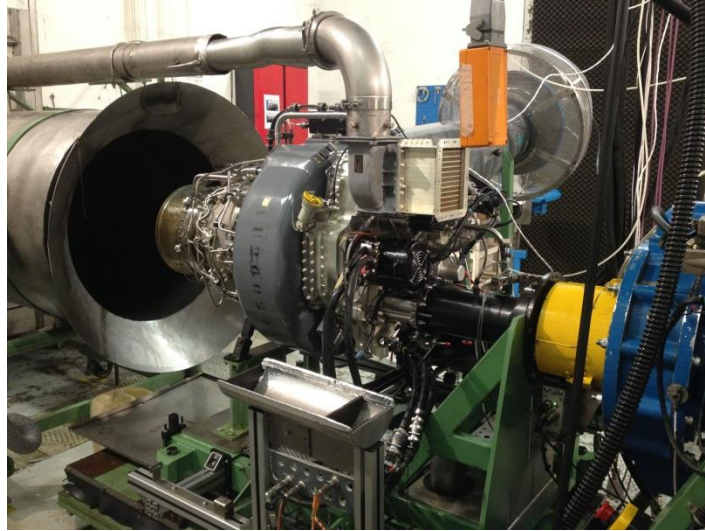


Figure II-6 Le moteur hélicoptère sur banc du centre SHE de Bordes.

La modification des régimes moteurs permet d'ajuster la puissance délivrée par l'arbre de transmission (de 0 à 851,5 kW), correspondant à la gamme complète des sollicitations réelles d'un vol d'hélicoptère. Sur le banc moteur, les configurations techniques peuvent également être modifiées, donnant accès ainsi à différentes positions des injecteurs ainsi que différents niveaux d'usure du moteur (configuration usine, configuration usée, etc.). Les émissions polluantes du moteur sont collectées par une sonde de prélèvement en croix placée en sortie de tuyère, permettant ainsi la mesure des gaz, de l'indice de fumée et des particules.

II.1.5. Récapitulatif des sources de combustion

Les sources d'aérosols employées et caractérisées dans le cadre de cette thèse sont résumées dans la Figure II-7. Dans un premier temps, l'utilisation de sources simulant le comportement d'un turboréacteur (bleu) a été l'occasion de déployer et de valider les différentes techniques de caractérisation des émissions sur des sources accessibles qui simulent les conditions expérimentales retrouvées dans le cas d'un moteur réel. Les techniques ont ensuite été installées sur un moteur réel, un moteur d'hélicoptère installé sur banc. Cette source d'aérosol réalise la combustion de carburant aéronautique aux différents régimes correspondant aux points de fonctionnement d'un hélicoptère en conditions réelles.

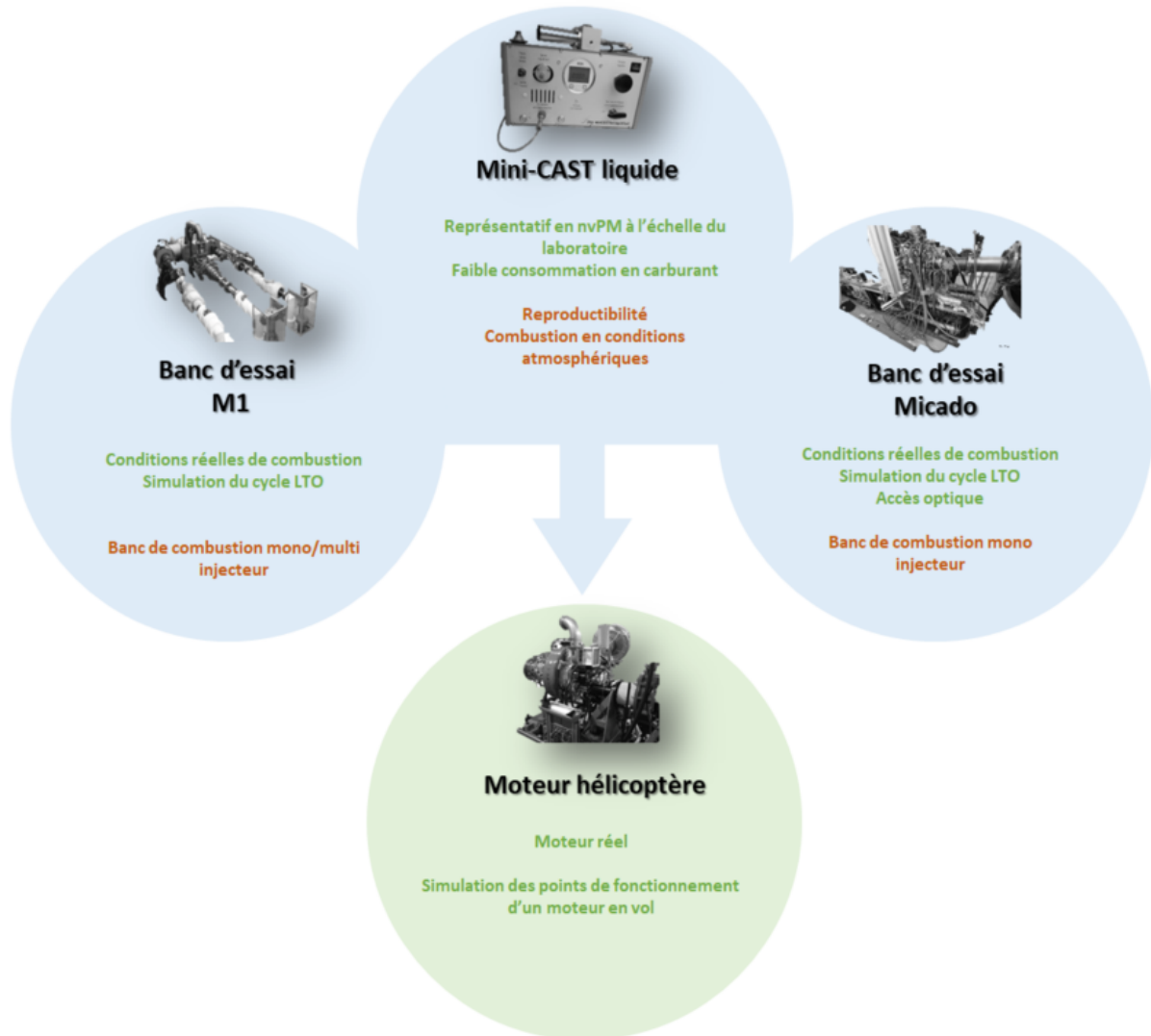


Figure II-7 Résumé des sources de combustion utilisées et de la méthodologie de progression du brûleur de laboratoire au moteur hélicoptère.

II.2. Ligne de mesure et de prélèvement

L'approche souhaitée pour la caractérisation des émissions résultant de la combustion de carburants aéronautiques est une mesure ex-situ des différentes sources de combustion. Que ce soit par l'intermédiaire d'une sonde de prélèvement placée au cœur du foyer (banc M1, banc MICADO) ou par l'aspiration des émissions en sortie de chambre de combustion (CAST, banc moteur hélicoptère), les émissions sont collectées et analysées via une ligne de mesure des particules. Cette ligne fournit, par l'intermédiaire d'étages de conditionnement des émissions, des mesures représentatives des valeurs présentes au sein des foyers de combustion. Cette partie vise à donner une description de cette ligne de mesure, ainsi qu'une présentation des différents dispositifs permettant de conditionner les particules avant les analyses diverses.

II.2.1. Description de la ligne d'étude des particules

La ligne de mesure utilisée pour l'analyse des particules a été développée au sein du laboratoire CESAR de l'ONERA en s'appuyant sur les recommandations données par le comité E31 de SAE International sur les mesures des émissions d'un aéronef [OACI, 2017]. Il s'agit d'une ligne mobile, pouvant ainsi être déployée en laboratoire, mais également lors de campagnes de recherches ou industrielles à des échelles de taille plus importante (Figure II-8). Les gaz et particules sont collectés par aspiration en sortie de chambre ou par une sonde de prélèvement et, selon la distance entre la chambre et les instruments, sont transportés jusqu'à la ligne de mesure par l'intermédiaire de lignes chauffées à 160°C. Ces lignes thermostatées, pouvant aller de 1 mètre à plusieurs dizaines de mètres, permettent de maintenir les gaz au-dessus du point de rosée pour éviter la condensation de l'eau, avant d'atteindre les premiers instruments de caractérisation.

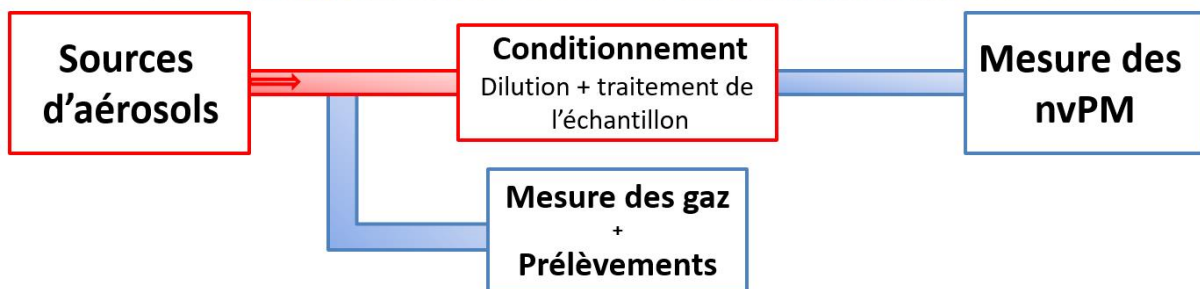
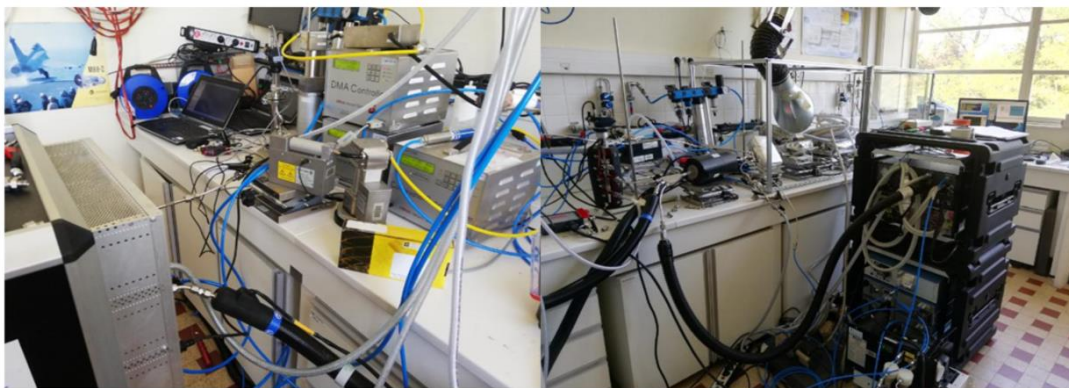


Figure II-8 Ligne de mesure mobile pour l'analyse des gaz, le prélèvement et la caractérisation physico-chimique des particules.

Pour permettre l'étude des phases volatile et non-volatile des émissions, cette ligne de mesure comprend différents étages de conditionnement. On retrouve ainsi des systèmes de dilution de l'échantillon, chauffés ou non, utilisés pour limiter les réactions chimiques entre les particules et les gaz ainsi que pour respecter les contraintes techniques des différents appareils. Trois différents instruments peuvent ainsi être déployés. Le premier est un DI-1000 (DEKATI) qui est généralement déployé comme premier intermédiaire entre les lignes chauffées en amont de la ligne de mesure et les premiers instruments, afin de créer une première dilution à chaud (160°C). Les deux autres sont utilisés de manière plus situationnelle : un DEED (Dekati Engine Exhaust Diluter) et un VKL-10 ou VKL-100 (PALAS). Ces instruments de dilution sont présentés en section II.2.2. Le deuxième traitement appliqué aux émissions est une sélection des émissions en fonction de leur volatilité, permettant d'isoler les particules non volatiles dans la ligne de mesure. Pour cela, deux instruments peuvent être déployés sur la ligne : un lit catalytique DCS-100 (Catalytic Instruments) ou un thermodénudeur non commercial. Ces deux dispositifs sont présentés en section II.2.3.

En aval de cette sélection des particules, les instruments utilisés pour quantifier et qualifier les caractéristiques des particules non volatiles sont déployés. Le terme de caractéristiques sous-entend ici la concentration en nombre de particules, la concentration en masse ainsi que la distribution en taille des particules. La concentration en masse des particules de suie est déterminée au moyen d'un dispositif de type Laser Induced Incandescence (LII, Artium Inc). La concentration en nombre de particules est mesurée d'une part au moyen d'un capteur de particules Pegasor de type M (PPS-M, Pegasor Oy) et d'autre part au moyen d'un compteur de particules (CPC 5403, Grimm GmbH). Enfin, la distribution granulométrique est établie avec un analyseur de particules à balayage (SMPS, Grimm GmbH) utilisant un détecteur de type CPC. Ces instruments et leur principe de fonctionnement sont présentés individuellement en section II.3.

Ces instruments sont utilisés pour étudier les particules non volatiles et sont donc installés en aval de la sélection des particules. En revanche, certains dispositifs visent à mesurer les émissions brutes et sont donc placés en amont de la sélection des particules, en aval de la première dilution imposée par le DI-1000. C'est le cas des mesures de gaz, comprenant les mesures en dioxyde de carbone (CO₂) et en dioxyde de soufre (SO₂), et c'est également à ce niveau de la ligne de mesure que les prélèvements d'échantillons pour l'analyse *off-line* sont réalisés. Ces prélèvements visent à collecter la phase particulaire et la phase gazeuse des émissions sur des filtres qui sont ensuite analysés par l'intermédiaire d'un spectromètre de masse au laboratoire PhLAM de l'Université de Lille. Cette étape de prélèvement et d'analyse des échantillons, permettant une caractérisation chimique des émissions, est présentée en section II.4.

II.2.2. Dilution

La difficulté dans la réalisation de mesures ex-situ des différentes sources de combustion repose sur la capacité à maintenir un prélèvement des particules représentatif. Idéalement, il faudrait analyser les particules telles qu'elles sont dans la flamme au moment de leur formation, car le système de prélèvement engendre une modification des conditions qui est inévitable, la majorité des appareils de mesure fonctionnant à pression et température atmosphériques. Cette modification des conditions, ainsi que le délai entre la formation des particules dans la flamme et la mesure entraînent des réactions entre ces composés. Ces réactions sont des réactions homogènes et hétérogènes entre les gaz et les particules et créent ainsi des artéfacts dans les mesures. Dans le but de réduire au maximum la différence entre la mesure ex-situ et ce que l'on souhaite mesurer, des systèmes de dilution sont déployés pour limiter les réactions d'agglomération et de condensation, en diminuant la concentration des gaz et des particules dans l'échantillon. Trois différents systèmes ont ainsi été utilisés et sont ici présentés.

II.2.2.1. DI-1000

Le premier système, principalement utilisé comme première étape de dilution en amont de la ligne de mesure, est un DI-1000 produit par DEKATI (Figure II-9). Il impose un facteur de dilution de 10, facteur qui peut être impacté par une variation du débit amont. Son déploiement régulier lors des différentes utilisations de la ligne de prélèvement a créé une première standardisation des mesures.

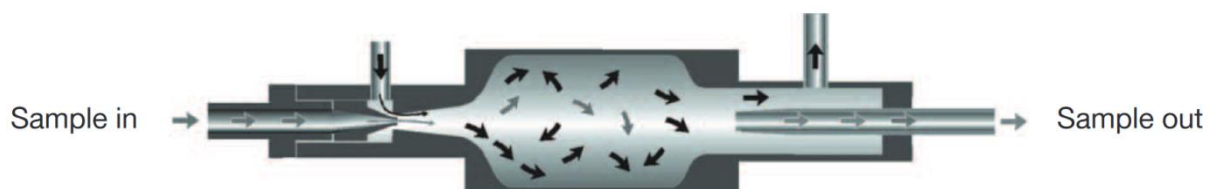


Figure II-9 Schéma du principe de fonctionnement du système de dilution DI-1000.

Le principe de fonctionnement de l'étage de dilution repose sur une injection d'air filtré et séché, à une pression fixe de 4 bars, en amont du diluteur. Ce débit d'air crée une dépression au niveau du col, entraînant une aspiration des émissions à un débit fixe à l'entrée du système et créant le débit dilué dans la ligne de prélèvement. L'air injecté est chauffé par un manteau chauffant à 160°C pour maintenir l'écoulement au-dessus du point de rosée et éviter la condensation de l'eau.

II.2.2.2. VKL

De plus, la dilution des émissions peut également être réalisée de façon plus situationnelle par l'intermédiaire d'un dispositif VKL de la société PALAS. Celui-ci est déployé en amont d'un instrument de mesure lorsque la concentration en particules émise par la source d'aérosols est située en dehors de la gamme de mesure de cet instrument. Appliquant une dilution à une température inférieure à 60°C par un apport d'air comprimé filtré et séché, deux types de VKL sont ici disponibles. On retrouve ainsi le VKL-10, appliquant une dilution d'un facteur allant jusqu'à 10, et un VKL-100, appliquant un facteur allant jusqu'à 100.

II.2.2.3. Dekati Engine Exhaust Diluter

Le Dekati Engine Exhaust Diluter (DEED) est un second dispositif de conditionnement qui peut également être installé sur la ligne de mesure (Figure II-10). Ce système est utilisé pour conditionner les gaz et est notamment utilisé pour les mesures des émissions automobiles dans le cadre des normes EURO5b et EURO6. Il est composé d'une dilution à 150 °C, d'un tube d'évaporation à 450°C et d'une dilution à température ambiante.

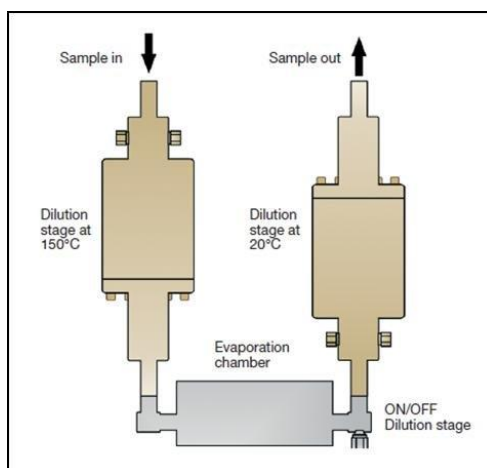


Figure II-10 Schéma du principe de fonctionnement du système de conditionnement DEED.

Le rôle de la chambre d'évaporation est de limiter le phénomène de condensation pendant la dilution des composés organiques. Son utilisation se rapproche donc de celui des catalyseurs avec en plus une forte dilution appliquée aux gaz. Le dispositif va ainsi appliquer une dilution à chaud (150°C) sur les gaz, puis une dilution à température ambiante (20°C), constituant finalement une valeur de dilution totale d'un facteur mesuré de 57.

II.2.3. Sélection et conditionnement des particules

Concernant les réglementations sur les émissions de particules, celles-ci sont actuellement axées sur la mesure de particules non-volatiles. Pour cette raison, il est nécessaire de réussir à isoler les particules non-volatiles dans les échappements, afin de les identifier, les quantifier et décrire leurs caractéristiques. Différentes techniques peuvent être utilisées pour supprimer la phase volatile des émissions présentes dans la phase gazeuse ou à la surface des particules non volatiles, comme leur adsorption, leur piégeage ou leur conversion. Le premier instrument utilisé est un thermodénudeur (TD) qui élimine la phase volatile des émissions à travers une section de chauffage et une section d'adsorption équipée de charbon actif [Riipinen et al., 2010 ; Mendes et al., 2016]. Un autre outil pouvant être utilisé est le lit catalytique (CS) qui est un traitement destructif de l'échantillon visant à oxyder les composés organiques des gaz d'échappement et à éliminer les composés soufrés, par un piège à soufre ou de façon indirecte par empoisonnement du système, selon le dispositif utilisé [Giechaskiel and Drossinos 2010 ; Giechaskiel et al., 2020].

Le thermodénudeur (TD) utilisé est optimisé pour une pénétration élevée des petites particules. Ce dispositif vise à volatiliser et capter des composés en fonction des températures appliquées et du temps de résidence afin de ne récupérer que l'échantillon souhaité. Il est non commercial mais utilisé notamment dans des dispositifs aéroportés de l'agence spatiale allemande (DLR). Il se compose d'une section de chauffage et d'évaporation (Figure II-11), suivie d'une section d'absorption [Burtscher et al., 2001]. Cette dernière section est recouverte de charbon actif servant à absorber la phase volatile des émissions. Ces deux sections peuvent être chauffées, jusqu'à une température maximale de 235°C, permettant ainsi à l'utilisateur de manipuler la température dans tout le tube. En outre, pour un débit de 1,5 L/min, l'efficacité de pénétration est d'environ 90%, ce qui montre qu'il n'y a pas de pertes visibles liées à la taille des particules à l'intérieur du TD. Ce système a été utilisé à une température de 160°C pour se conformer à la recommandation de certification de l'OACI et pour s'harmoniser avec la température des lignes d'échantillonnage en amont du TD qui sont elles-mêmes chauffées à 160°C.

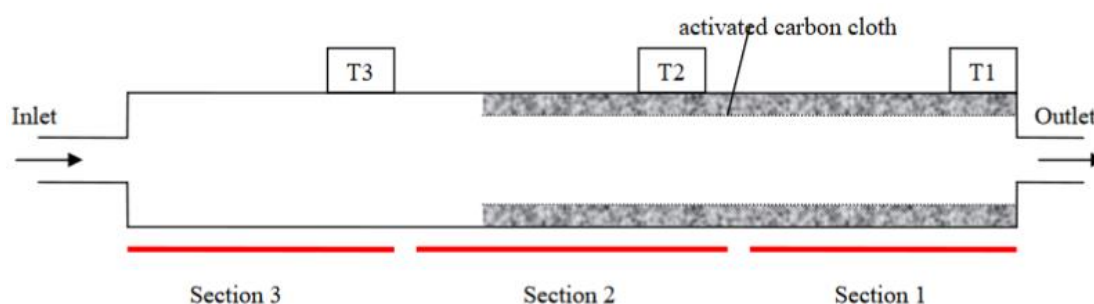


Figure II-11 Schéma du principe de fonctionnement du thermodénudeur.

Le lit catalytique utilisé dans le cadre de cette thèse est un appareil commercial, modèle DCS-100 de Catalytic Instruments. Les émissions sont traitées dans un premier temps par l'intermédiaire d'une section préchauffée qui vise à vaporiser toutes les particules volatiles et semi-volatiles (Figure II-12). Elles pénètrent ensuite la seconde section qui vise à oxyder les composés organiques avec une zone d'oxydation. De plus, les composés soufrés présents dans les émissions sont éliminés de manière indirecte par empoisonnement de l'appareil, pouvant nécessiter une régénération régulière de l'instrument. Selon les modèles, les composés soufrés peuvent également être supprimés de l'échantillon par l'intermédiaire d'un piège à soufre [Amanatidis et al., 2013 ; Mamakos et al., 2013 ; Duca et al., 2021]. L'instrument a été réglé à une température de 350°C. Cette température a été fixée pour correspondre à la définition fournie par l'industrie aéronautique, qui sépare les particules entre volatiles et non-volatiles avec une température de référence de 350°C [ICAO, 2018].

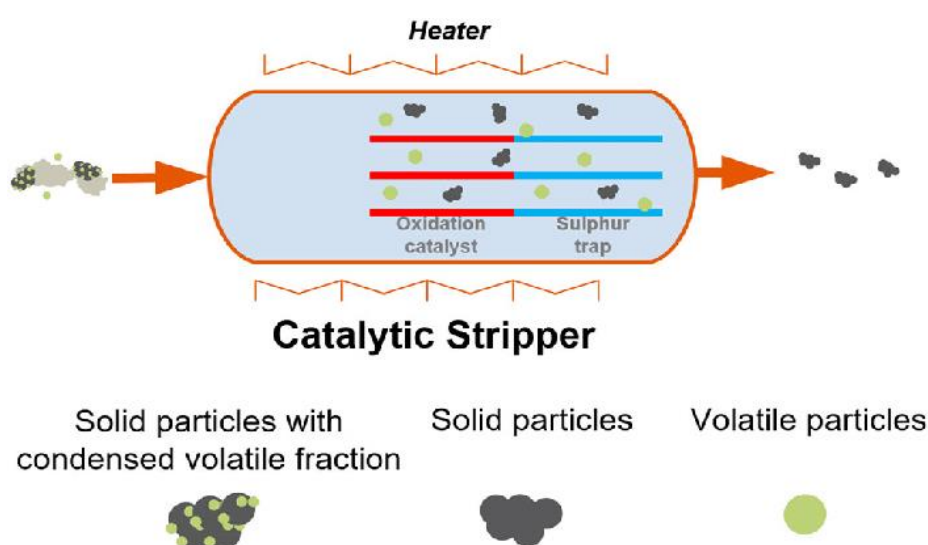


Figure II-12 Schéma du principe de fonctionnement du lit catalytique et de son impact sur un échantillon de particules [Melas et al., 2020].

II.2.4. Mesure de gaz

En amont des dispositifs de conditionnement des particules, deux détecteurs de gaz sont déployés en parallèle de la ligne de mesure. Le premier est un détecteur de SO_2 , mesurant la concentration volumique en dioxyde de soufre dans les émissions. Le deuxième est un détecteur de CO_2 , mesurant la concentration volumique en dioxyde de carbone, et permettant un contrôle indirect de la qualité de la combustion et de la consommation de carburant. A noter qu'un deuxième détecteur de CO_2 est mis en œuvre afin de mesurer les facteurs de dilution des instruments (comme ceux du DI-1000 ou du DEED) en mesurant la concentration en dioxyde de carbone en aval du système.

La concentration volumique en SO_2 dans les émissions, dont les particules sont filtrées en amont de l'instrument, est mesurée par un analyseur de modèle AF22M SO_2 (ENVEA) [S.A., 2010], fonctionnant à de faibles teneurs en soufre de l'ordre de grandeur de la centaine de ppb à une limite de détection de 0,4 ppb. Le principe de fonctionnement de l'instrument se base sur la détection du rayonnement de fluorescence émis par les molécules de SO_2 suite à l'absorption d'un rayonnement UV. La fluorescence est filtrée optiquement sur le domaine spectral 300 – 400 nm et est mesurée par un photomultiplicateur, dont le signal électrique est rapporté à la concentration en dioxyde de soufre.

Les émissions de CO₂ sont mesurées par un analyseur de modèle MIR2M (ENVEA) dont le principe de fonctionnement est basé sur une mesure infrarouge à corrélation par filtres gazeux. Ce dispositif permet une évaluation de la concentration sur une gamme allant de 100 à 250 000 ppm avec un temps de réponse inférieur à 2 s.

II.3. Méthodes de caractérisation des particules non-volatiles

La première approche de la caractérisation des émissions des différentes sources d'aérosols repose sur la caractérisation des particules non-volatiles formées lors de la combustion incomplète du carburant. Trois caractéristiques sont ainsi mesurées, après sélection des particules non volatiles dans la ligne de mesure à l'aide d'un traitement destructif par oxydation pour supprimer les composés volatiles. Ces propriétés sont la concentration en nombre de particules, mesurée par un instrument de type CPC ou PPS-M, la concentration en masse, mesurée par un dispositif LII-300, et le diamètre des particules. Cette dernière peut être caractérisée par l'intermédiaire d'une distribution en taille, établie par un dispositif SMPS+C, ou par la mesure du diamètre géométrique moyen, obtenue par le couplage de deux systèmes PPS-M à deux réglages différents. Cette section a ainsi pour but de décrire de façon concise les différents instruments utilisés pour la caractérisation des particules dans le cadre de cette thèse.

II.3.1. Mesure de la distribution en taille

Une des premières propriétés des particules étudiées est leur taille, ou plus précisément leur distribution en taille, c'est-à-dire la répartition des particules sur une gamme de taille, ainsi que leur diamètre moyen. Le système déployé dans le cadre de cette thèse est un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), couplant un classifieur et un compteur de particules pour établir une distribution en taille. Ce dispositif est composé de trois éléments, une source de neutralisation électrique des particules, une colonne qui classe les particules selon leur diamètre de mobilité électrique et un instrument de comptage des particules. Ces trois éléments sont présentés dans la Figure II-13.



Figure II-13 Schéma du principe de fonctionnement d'un SMPS.

- (1) Les particules sont neutralisées par un dispositif Grimm 5520 aDBD (annular Dielectric Barrier Discharge). Il crée une décharge de barrière diélectrique qui produit une atmosphère ionique bipolaire. Les particules, préalablement chargées irrégulièrement, sont amenées dans une distribution de charge définie. Ce dispositif est notamment une alternative aux différents dispositifs chargeurs/neutraliseurs utilisant un rayonnement radioactif.
- (2) Une fois les particules neutralisées, elles sont ensuite classifiées par une colonne DMA Grimm (Differential Mobility Analyser) dont le principe général de fonctionnement est illustré dans la Figure II-14. Ce dispositif se compose d'une électrode verticale dont la taille varie en fonction de la gamme de mesure désirée. Les particules y sont déviées vers une trappe d'accès au système de comptage selon leur rapport masse sur charge, avec l'hypothèse d'une seule charge électrique présente. Le voltage appliqué à l'électrode varie afin de modifier la taille des particules (mobilité électrique) déviées vers la trappe. Deux tailles de colonnes DMA étaient à notre disposition, la plus petite permettant une classification des particules entre 2 nm et 150 nm, et une plus grande ayant une gamme de 5 nm à 350 nm.

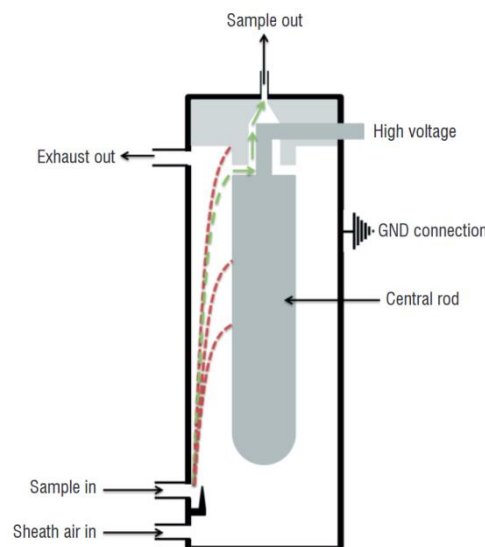


Figure II-14 Schéma du principe de fonctionnement de la colonne DMA [Ortega et al., 2016].

- (3) Les particules ainsi sélectionnées sont entraînées vers un compteur de particules, dans notre cas un CPC (voir section II.3.2.1), formant ainsi un ensemble SMPS+C. Le temps d'établissement d'une distribution en taille peut être modifié en modifiant le nombre de fenêtres d'une distribution, c'est-à-dire le nombre de gammes de diamètre de mobilité sur lesquels les particules vont être comptées. Dans le cadre de cette étude, la colonne DMA moyenne (5-350 nm) a réparti la distribution en taille sur 32 fenêtres, permettant d'établir une distribution en taille en 3 min 40 s.

Ce dispositif permet donc d'établir une distribution en taille des particules en fonction de leur diamètre de mobilité électrique.

II.3.2. Mesure de la concentration en nombre

La deuxième propriété des particules étudiée est la concentration en nombre, c'est-à-dire le nombre de particules par unité de volume. Pour cela, deux instruments sont utilisés, dont chacun repose sur un principe physique différent. Le premier, le CPC (Condensation Particle Counter), repose sur une mesure optique. Le deuxième, le PPS (Pegasor Particle Sensor), se base quant à lui sur la mesure de la variation d'intensité d'un courant de fuite.

II.3.2.1. Condensation Particle Counter

Le CPC (Condensation Particle Counter) constitue actuellement la référence dans les protocoles de mesure de la concentration en nombre de particules en aéronautique [ICAO, 2018]. Les particules produites par la combustion de carburants aéronautiques sont généralement d'une centaine de nanomètres et sont ainsi trop petites pour être mesurées par des techniques optiques. Pour résoudre cela, une solution est de les faire grandir, de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique notamment par condensation de solvant à leur surface. Ainsi, les particules vouant être mesurées sont utilisées comme support de condensation pour créer des gouttelettes dans un environnement sursaturé en solvant et ainsi augmenter suffisamment leur taille pour leur détection via des lasers.

Le dispositif CPC utilisé dans le cadre de cette étude est un instrument Grimm Aerosol de type 5.403 [Grimm-Aerosol, 2012] et son principe de fonctionnement est présenté dans la Figure II-15. Les particules traversent une zone à 35°C sursaturée en vapeur de butanol, puis une seconde zone à 10°C, pour condenser les gouttelettes de butanol à leur surface afin de les faire croître en taille. Les particules atteignent ainsi une taille de plusieurs μm et sont alors assez grandes pour être mesurables par des dispositifs optiques. Elles passent alors au travers d'un faisceau laser et chaque goutte génère une diffusion laser qui est collectée à un angle de 90° par photodiode. Le signal est converti en un pulse électrique et les particules sont ainsi comptées.

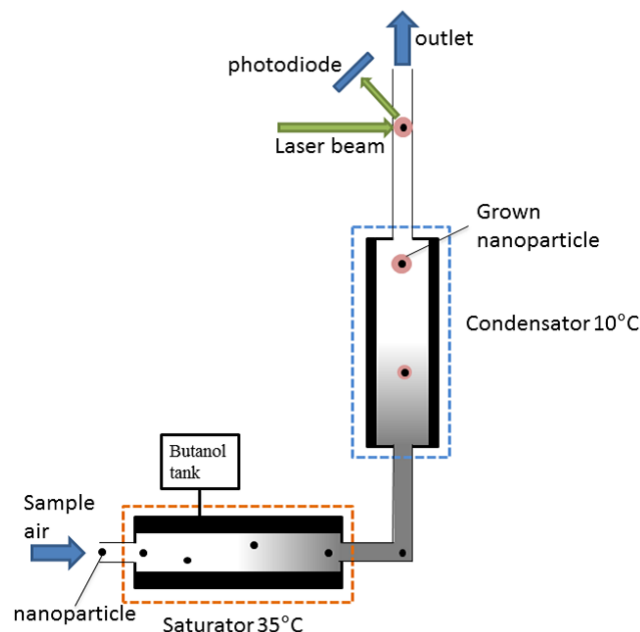


Figure II-15 Schéma du principe de fonctionnement du CPC [Grimm-Aerosol, 2012].

L'appareil est capable de compter les particules individuellement lorsque leur concentration est inférieure à 14.10^3 particules/cm³. Au-delà de cette valeur, la concentration en nombre de particules est calculée à partir de l'intensité lumineuse mesurée par la photodiode. Le pourcentage de particules détecté par le CPC dépend du matériel utilisé lors de la calibration, qui doit être adapté à sa future utilisation, et du mode de comptage employé. En comptage individuel, les variations des mesures sont de 5%, tandis qu'elles sont de 10% en comptage calculé [Wang et al., 2010]. De plus, la température interne de l'instrument doit rester dans une gamme comprise entre 10 et 35°C, une température plus élevée pouvant entraîner une évaporation du butanol, faussant ainsi la mesure. On retrouve l'intérêt ici de conditionner les émissions, dans le but de respecter la gamme de mesure de l'instrument et ne pas saturer l'appareil. Une pompe impose un débit d'écoulement fixe de 0,3 L/min. La fréquence de la mesure est de 1 Hz.

II.3.2.2. Pegasor PPS-M

Récemment, les besoins scientifiques et industriels en mesure haute cadence des émissions particulaires de moteurs automobiles ont conduit à la création du PPS-M (Pegasor Particle Sensor type M) de la société Pegasor. Cet outil permet d'accéder à la concentration en nombre des particules dans une gamme allant de 10 nm à 2,5 µm à une cadence de mesure allant jusqu'à 100 Hz [Rostedt et al., 2014]. La mesure repose sur la variation d'un courant de fuite induite par le passage des particules préalablement chargées.

Son principe de fonctionnement est présenté par la Figure II-16. L'air introduit est mélangé à l'échantillon dans la zone de charge et les particules sont chargées par diffusion (temps de résidence faible). Ensuite, un piège à ions capture les ions en phase gazeuse qui ne sont pas attachés aux particules, permettant une détection sélective uniquement des particules de suie. Le courant de fuite, engendré par la fuite des particules chargées en sortie de l'instrument, est alors mesuré par un électromètre.

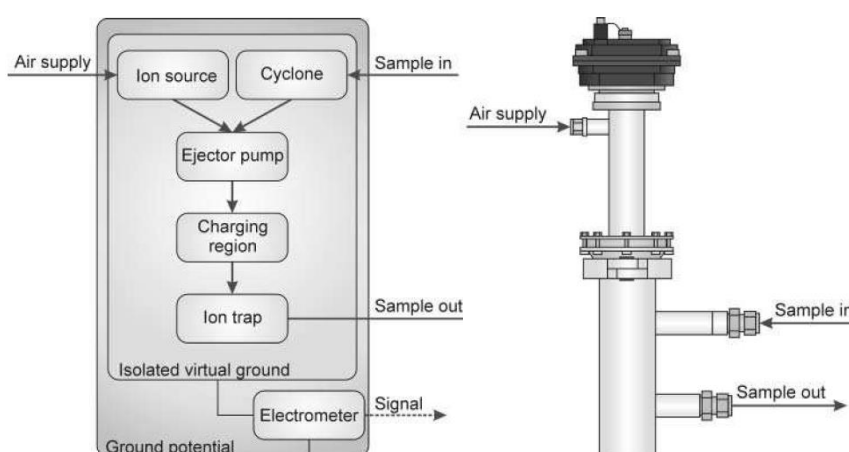


Figure II-16 Schéma du principe de fonctionnement du PPS-M [Rostedt et al., 2014].

L'avantage du PPS-M réside dans sa grande robustesse. Léger et facilement transportable, il fonctionne à haute température (<200°C), haut débit (environ 3L/min) et à haute cadence (100Hz), ce qui permet de l'utiliser directement en sortie des sources d'émissions. Le fait de le disposer en amont

de la ligne le rend notamment utile pour suivre les variations de combustion. Il est chauffé à 160°C pour éviter des réactions chimiques à l'intérieur ou encore la condensation de l'eau [Ntziachristos et al., 2013]. En effet, la contrepartie aux performances de haute cadence de mesure est une non-sélectivité de la nature des particules mesurées. L'appareil étant étalonné pour la mesure des particules de suie, il convient de garantir l'absence de formation de particules par condensation.

II.3.3. Mesure de la concentration en masse

Enfin, la dernière propriété des particules à laquelle on s'est intéressé est la concentration massique en particules non volatiles dans les émissions, mesurée par un dispositif LII-300 (Laser Induced Incandescence) de la société Artium Inc.. Le principe de mesure repose sur l'incandescence induite par laser [Mouton et al., 2013 ; Irimiea, 2017].

Son principe de fonctionnement est présenté dans la Figure II-17. Les particules de suies pénètrent dans l'instrument et sont rapidement chauffées par un laser impulsionnel (Nd:YAG, longueur d'onde 1064 nm, durée de l'impulsion 20 ns). Les particules de carbone élémentaires interagissent avec le faisceau laser en absorbant l'énergie des photons qui est convertie en chaleur et augmente ainsi la température des particules de suie de 160°C (température de la ligne chauffée en amont de l'instrument) à une température légèrement inférieure à leur température de sublimation (environ 4300°C) [Bouvier, 2006 ; Petzold et al., 2013]. Le rayonnement thermique (ou d'incandescence) émis par les particules de suie ainsi chauffées est enregistré à l'aide de collecteurs optiques et de photodétecteurs. Le refroidissement des particules et l'intensité du signal d'incandescence sont reliés à la taille de la particule primaire et à la concentration massique en particules de suie.

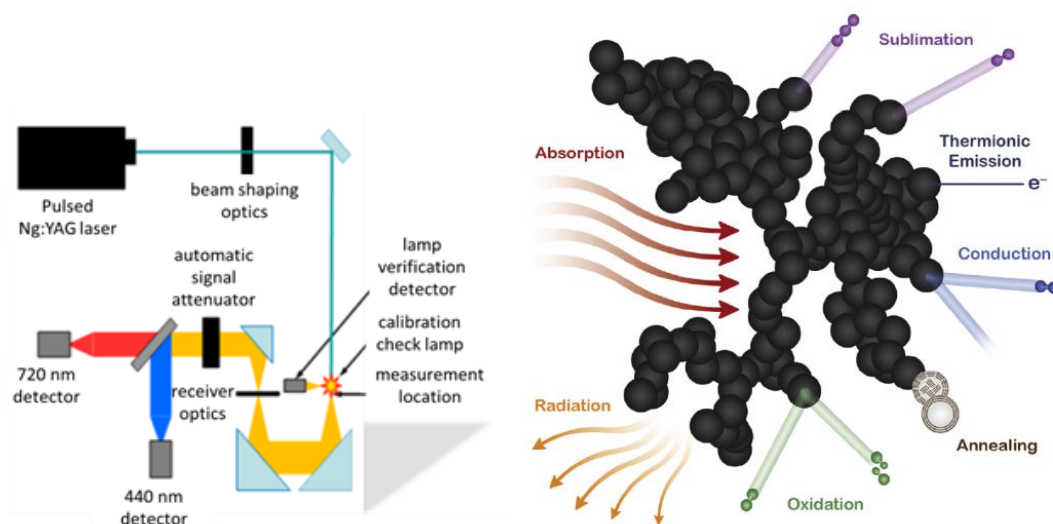


Figure II-17 Schéma du principe de fonctionnement de la détection par LII (gauche) ; Illustration des processus influençant la température des agrégats (droite) [Michelsen et al., 2015]

Pour réaliser l'analyse de la signature incandescente, différentes hypothèses sont posées. La première est que le chauffage des particules se fait indépendamment de leur taille, dans le cas où ces particules sont petites devant la longueur d'onde du laser. La deuxième est que les mesures ne sont pas impactées par la présence de composés organiques, c'est-à-dire que l'instrument mesure

exclusivement la phase non volatile des particules. Ce dispositif a été étalonné spécifiquement pour des suies de type aéronautique à l'aide d'un banc d'essai industriel.

A noter également que l'instrument mesure à une cadence élevée de 20 Hz sur une gamme de concentration allant de $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à $20 \text{g}/\text{m}^3$, le tout avec une précision de 2%.

II.4. Caractérisation chimique des particules

La deuxième approche dans la qualification des émissions des différentes sources d'aérosols repose sur la caractérisation chimique de la phase particulaire et de la phase gazeuse formées lors de la combustion du carburant. Pour réaliser cette caractérisation, les émissions ont été collectées grâce à un système de filtres à deux étages, le premier récoltant la phase particulaire et le deuxième la phase gazeuse. L'objectif étant d'analyser la matière piégée par spectrométrie de masse. Cette section vise ainsi à décrire le dispositif de collecte employé, les techniques de spectrométrie de masse utilisées ainsi que la méthodologie d'analyse des données obtenues.

II.4.1. Prélèvement des échantillons

Le prélèvement des échantillons, réalisé en parallèle de la caractérisation classique des particules non volatiles sur la ligne de mesure, est effectué grâce à un système composé de deux filtres (Figure II-18) [Ngo et al., 2020]. Ce porte-filtre, relié à une pompe imposant un débit de prélèvement constant, est placé en parallèle de la ligne de mesure, après la première dilution fournie par le DI-1000, et en amont du catalyseur pour récolter la totalité des émissions.

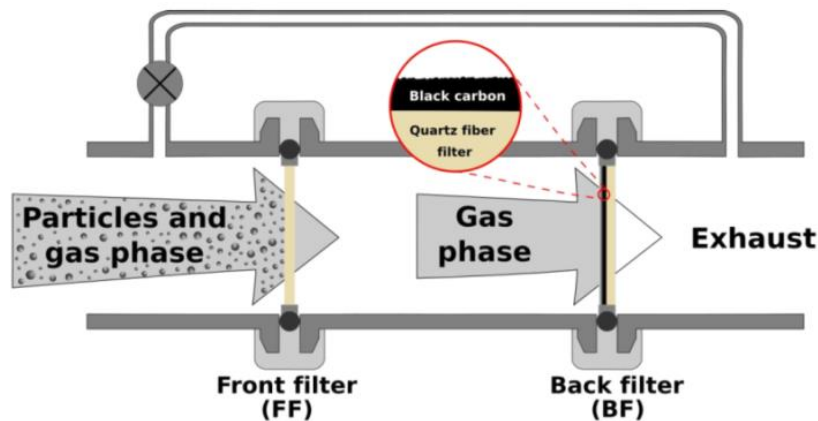


Figure II-18 Représentation schématique du système de prélèvement à deux filtres utilisé pour la séparation et la collecte de la phase particulaire et de la phase gazeuse des émissions [Ngo et al., 2020].

Le premier filtre (appelé ci-après « filtre avant » ou « front filter (FF) »), en fibre de quartz, utilisé pour le prélèvement de suies aéronautiques [Delhaye et al., 2017], est employé pour collecter la phase particulaire (Fibre de quartz pure, Pallflex Tissuquartz, 2500 QAT-UP). Conçus spécialement pour les tests d'émissions de diesel, ils admettent une capacité de rétention des particules de 99,9 %. Le deuxième filtre (appelé ci-après « filtre arrière » ou « back filter (BF) »), également en fibre de quartz, est quant à lui recouvert d'une fine couche de noir de carbone dans le but de récolter exclusivement

la phase gazeuse via un processus d'adsorption [Ngo et al., 2020]. Ces filtres recouverts de noir de carbone sont placés au préalable 24 h dans un four chauffé à 200 °C, dans le but de vaporiser les éléments potentiellement présents à leur surface avant leur utilisation.

Après prélèvement, les échantillons sont conditionnés à une température inférieure à 0°C, dans le but de limiter les réactions chimiques entre les composés récoltés, ainsi que les réactions avec l'air ambiant.

II.4.2. Spectrométrie de masse

Au cours de cette thèse, la caractérisation chimique des échantillons prélevés a été réalisée par spectrométrie de masse. Cette technique analytique permet l'identification des composés présents à la surface de ces échantillons. Le principe de fonctionnement général de cette technique d'analyse repose sur la création d'ions en phase gazeuse, suivie de la séparation et la détection en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z).

Deux instruments ont été employés dans le cadre de cette thèse, reposant sur une même technique, la spectrométrie de masse assistée par laser, appelée dans le manuscrit L2MS pour « Two-step Laser Mass Spectrometry ». Cette technique est utilisée au sein du laboratoire PhLAM depuis plus de 15 ans pour détecter sélectivement et sensiblement les émissions de moteurs à combustion interne (transports terrestres, maritimes, aéronautiques) ou celles de flammes de laboratoire [Focsa et al., 2006 ; Bouvier et al., 2007 ; Thomson et al., 2007 ; Faccinnetto et al., 2011 ; Faccinnetto et al., 2015 ; Irimiea, 2017 ; Ngo, 2019 ; Duca, 2020].

Le premier instrument (Jordan TOF Products, Etats-Unis) présente une résolution en masse limitée à $m/\Delta m \approx 1\,000$, tandis que le deuxième (Fasmatech S&T), installé et optimisé depuis quelques années au sein du laboratoire, peut atteindre une résolution de 15 000 (il sera appelé par la suite HR-L2MS pour « High-Resolution L2MS »). Le principe de la technique L2MS sera présenté pour le premier spectromètre de masse, tandis qu'une seconde partie s'intéressera aux spécificités du HR-L2MS.

II.4.2.1. Two-Step Laser Mass Spectrometry (L2MS)

La technique de spectrométrie de masse employée est basée sur le couplage d'un laser de désorption, d'un laser d'ionisation et d'un spectromètre de masse à temps de vol (ToF-MS) (Figure II-19). La surface de l'échantillon est d'abord irradiée par une impulsion laser de durée nanoseconde provenant d'un premier laser, entraînant la désorption d'espèces neutres sous la forme d'un nuage de molécules appelé « plume » dans le jargon de la communauté d'ablation laser (Figure II-19.gauche). Cette plume est interceptée par un deuxième faisceau laser (durée nanoseconde, longueur d'onde UV) qui produit ainsi les ions qui seront ensuite séparés en fonction de leur rapport m/z et détectés par le spectromètre de masse à temps de vol équipé de réflectron (Figure II-19.droite).

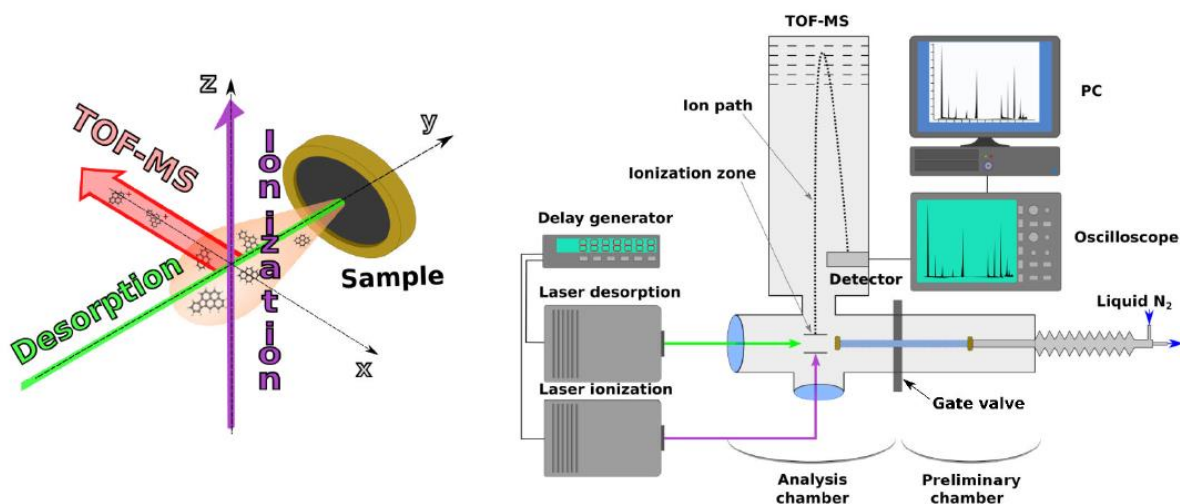


Figure II-19 Les trois étapes impliquées dans la technique L2MS (gauche) ; Représentation schématique de l'instrument L2MS Jordan TOF Products (droite) [Duca, 2020].

En amont de l'analyse, le filtre est placé dans la chambre d'introduction, qui est ensuite évacuée par une pompe scroll (Agilent TS300) et une turbomoléculaire (Agilent T301NAV) jusqu'à une pression d'environ 10^{-7} mbar. Une fois cette pression atteinte, l'échantillon est transféré dans la chambre d'analyse du spectromètre de masse à une pression de 10^{-8} mbar. Tout au long du processus, l'échantillon est refroidi jusqu'à une température de -100°C par l'intermédiaire d'un circuit d'azote liquide, dans le but d'éviter la sublimation sous vide des composés volatiles.

Le processus de désorption consiste à transférer les molécules et/ou atomes de la surface de l'échantillon en phase gazeuse. Pour cela, l'énergie d'un laser impulsionnel est absorbée à la surface de l'échantillon, entraînant une augmentation locale très rapide de la température et conduisant à l'éjection d'espèces neutres. Pour une fluence (énergie par unité de surface) laser faible, seule une fraction de la première monocouche est affectée, conduisant aux transferts des composés absorbés ou condensés à la surface des particules de suies, sans mener à un cratère d'ablation : on parle dans ce cas de désorption laser [Haglund Jr., 1996]. Ce processus se distingue ainsi d'autres techniques plus énergétiques, comme la génération d'ions secondaires dans la technique « *Secondary Ion Mass Spectroscopy* » (SIMS). La fluence laser (typiquement de l'ordre de la centaine de mJ/cm^2), sera ajustée dans nos analyses pour maximiser l'intensité du signal et minimiser la fragmentation des molécules désorbées [Zhigilei et al., 2003 ; Faccinetto et al., 2015].

Dans le cadre de ces travaux de thèse reposant sur l'analyse d'échantillons carbonés, l'énergie du laser de désorption est principalement absorbée par le « carbone noir », ce qui permet l'utilisation de la seconde harmonique d'un laser Nd :YAG (Continuum Minilite II laser, impulsion laser de 4 ns, fréquence de répétition 10 Hz), correspondant à une longueur d'onde de 532 nm. Un profil transversal quasi-uniforme (top-hat) du faisceau laser a été obtenu par utilisation d'un télescope pour agrandir le faisceau et d'un diaphragme pour sélectionner sa région centrale. Cette région centrale est ensuite imagée sur la surface de l'échantillon par une lentille convergente. Cette irradiation à incidence normale conduit à la formation de la plume de molécules désorbées, qui se propage dans le vide normalement à la surface avec des vitesses moyennes typiques de quelques centaines de mètres par

seconde. Compte tenu de la faible fluence du laser de désorption, les molécules désorbées sont en très grande majorité neutres, nécessitant l'ajout d'un deuxième laser pour leur photo-ionisation.

De manière générale, le processus de photo-ionisation peut être réalisé selon des mécanismes divers, employant un ou plusieurs photons [Desgroux et al., 2013] (Figure II-20). Si l'énergie du photon est plus importante que le potentiel d'ionisation de la molécule ciblée, alors le mécanisme d'ionisation par photon unique est réalisé (« *Single Photon ionization* », SPI). Cependant, les espèces majoritairement ciblées dans le cadre de ces travaux sont les HAP, possédant un potentiel d'ionisation compris entre 6 et 9 eV. Une ionisation par photon unique nécessiterait alors l'utilisation d'un laser UV possédant une longueur d'onde inférieure à 180 nm difficilement implémentable. Pour pallier cela, l'ionisation des molécules par la combinaison de plusieurs photons possédant une énergie moins importante peut être utilisée, il s'agit de l'ionisation multiphotonique (« *Multi Photon ionization* », MPI). Le troisième mécanisme est un cas particulier de ce processus d'ionisation puisqu'il consiste en une absorption d'un ou plusieurs photons vers un état intermédiaire excité, suivie d'une absorption de photon(s) supplémentaire(s) ionisant la molécule (« *Resonance Enhanced Multi Photon ionization* », REMPI). L'efficacité d'ionisation du mécanisme REMPI est très supérieure à celle du mécanisme MPI, de par la durée de vie de l'état excité « réel » comparée à celle d'un état « virtuel » [Zimmermann and Hanley, 2021].

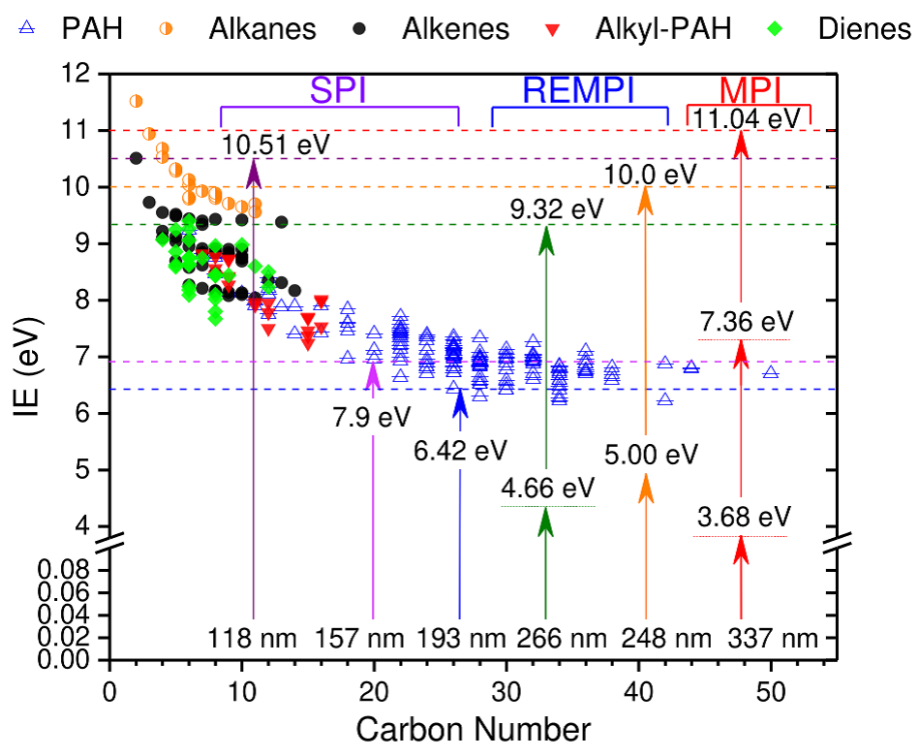


Figure II-20 Mécanismes de photo-ionisation des molécules hydrocarbonées pour quelques longueurs d'onde communément employées en spectrométrie de masse. L'énergie d'ionisation est représentée en fonction du nombre d'atomes de carbone [Desgroux et al., 2013]. *Single Photon ionization (SPI)* ; *Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization (REMPI)* ; *Multi-Photon Ionization (MPI)*.

La majorité des HAP présente une absorption importante dans l'UV [Haefliger et al., 1998] autour de la longueur d'onde de 266 nm, qui représente la quatrième harmonique du laser Nd :YAG. Ces espèces peuvent donc être ionisées très efficacement à cette longueur d'onde via un mécanisme REMPI à deux photons (« Resonant Two-Photon Ionization », R2PI). Différents lasers d'ionisation ont été utilisés dans ces études (Continuum Powerlite, Quantel Eazy, Continuum Surelite). Afin d'obtenir une stabilité optimale du laser, son énergie est fixée au maximum, puis la fluence est contrôlée par un atténuateur. Le faisceau laser intercepte la plume de désorption à un angle de 90° (Figure II-19.gauche) et un diamètre d'irradiation d'environ 0,5 mm. La taille de ce faisceau peut être ajustée si nécessaire par la présence d'une lentille sur le chemin optique. La fluence du laser peut être ajustée selon les différentes analyses pour maximiser l'intensité du signal et minimiser la fragmentation des molécules.

La synchronisation des lasers de désorption et d'ionisation est très importante. La distribution des vitesses des molécules désorbées présente un maximum à des valeurs typiques de quelques centaines de m/s à la fluence employée [Mihehan et al., 2003], permettant aux molécules de parcourir en une centaine de μ s les 30 mm séparant la surface de l'échantillon du faisceau laser d'ionisation. Un délai de 100 μ s entre les deux impulsions laser a été utilisé dans nos analyses sur l'instrument L2MS.

Les ions produits sont analysés par le spectromètre de masse à temps de vol équipé de réflectron (Figure II-21, Jordan TOF Products), où le rapport masse sur charge (m/z) est déterminé par une mesure temporelle. Les ions sont accélérés par les champs électrostatiques créés entre trois électrodes ($V_{a1} \sim 3000$ V, $V_{a2} \sim 2500$ V, $V_{a3} = 0$ V), traversent la zone de déflexion (V_{xy} , ~ 100 V) et pénètrent dans la région de vol libre où aucun champ électrique n'est appliqué. Les ions parcourent alors cette région jusqu'au réflecteur à deux étages (V_{r1} , ~ 1700 V ; V_{r2} , ~ 2700 V), qui a pour effet d'augmenter la résolution en masse. La vitesse de parcours des ions dans l'analyseur dépend de leur rapport m/z . Les ions impactent le détecteur MCP (deux plaques à micro-canaux ; V_{d1} , -1320 V ; V_{d2} , -720 V ; V_{d3} , -120 V) et produisent des électrons qui génèrent un courant mesurable (10^6 électrons par impact). Le courant mesuré par l'anode est ensuite enregistré par un oscilloscope numérique possédant une résolution temporelle de 2 ns/point et est transféré à un ordinateur pour post-traitement des données.

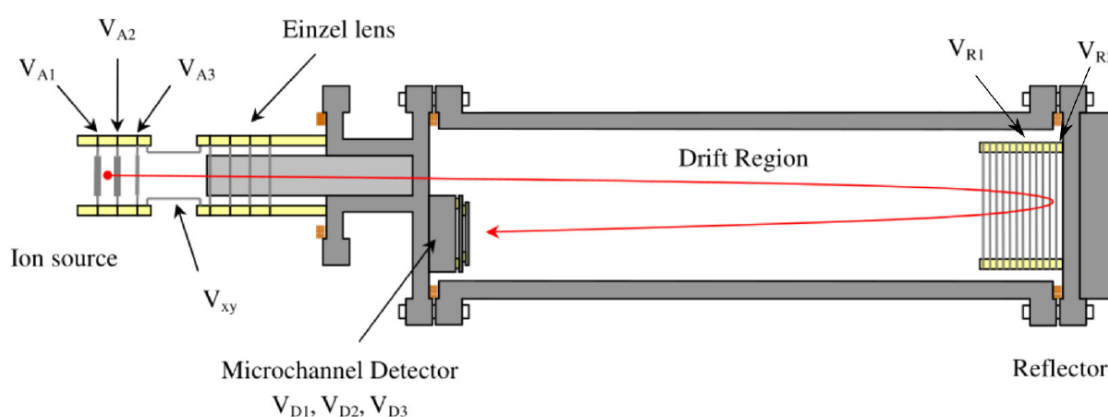


Figure II-21 Parcours des ions dans l'analyseur à temps de vol Jordan ToF-MS, de leur génération à leur détection [Duca, 2020].

II.4.2.2. Spectromètre de masse hybride à haute résolution (HR-L2MS)

Dans le cadre de cette thèse, un nouvel instrument L2MS (Fasmatech S&T) a été employé pour la caractérisation chimique des échantillons collectés. Possédant une résolution plus importante que le précédent ($m/\Delta m \approx 15\,000$), il permet une meilleure séparation des ions possédant une même masse nominale. Ce nouvel instrument est de type « hybride RF-ToF », car les ions produits par les étapes de désorption et ionisation laser sont d'abord thermalisés par collision avec des atomes d'He dans un piège radio-fréquence (RF) multipolaire, avant d'être envoyés vers la séparation en m/z dans le spectromètre de masse à temps de vol (ToF) proprement-dit.

Comme pour le spectromètre de masse précédent, les composés absorbés ou condensés à la surface des échantillons sont transférés à la phase gazeuse et ionisés par le couplage de deux lasers impulsions. Dans le cadre de cette thèse, la désorption des espèces a été réalisée par l'utilisation de la 4^{ème} harmonique d'un laser Nd:YAG ($\lambda=266\text{ nm}$; Quantel Brilliant). L'irradiation de la surface de l'échantillon (placée verticalement dans la chambre d'analyse évacuée à $P = 10^{-6}$ mbar, voir Figure II-22) se fait à un angle de 30° par un faisceau à profil transverse quasi-top-hat, obtenu comme décrit précédemment, avec une surface d'irradiation de $0,06\text{ mm}^2$. La fluence du laser est modifiée (par un disque de densité neutre variable) selon les différents filtres analysés afin de maximiser l'intensité du signal et de minimiser la fragmentation des molécules.

Les molécules ainsi transférées en phase gazeuse sont ensuite ionisées par le processus de photo-ionisation, réalisée par l'irradiation de la plume par la 4^{ème} harmonique d'un deuxième laser Nd :YAG ($\lambda=266\text{ nm}$; Quantel Brillant). Comme pour le cas du laser de désorption, l'énergie du laser a été adaptée selon les filtres analysés. La distance parcourue par les molécules désorbés de la surface de l'échantillon à la zone d'ionisation étant moins importante que pour le spectromètre de masse précédent, le délai entre les impulsions des lasers de désorption et d'ionisation doit être plus faible. Le délai optimal, déterminé lors de la thèse précédente [Duca, 2020] à partir d'un échantillon de référence (NIST1650b), est de $9\ \mu\text{s}$.

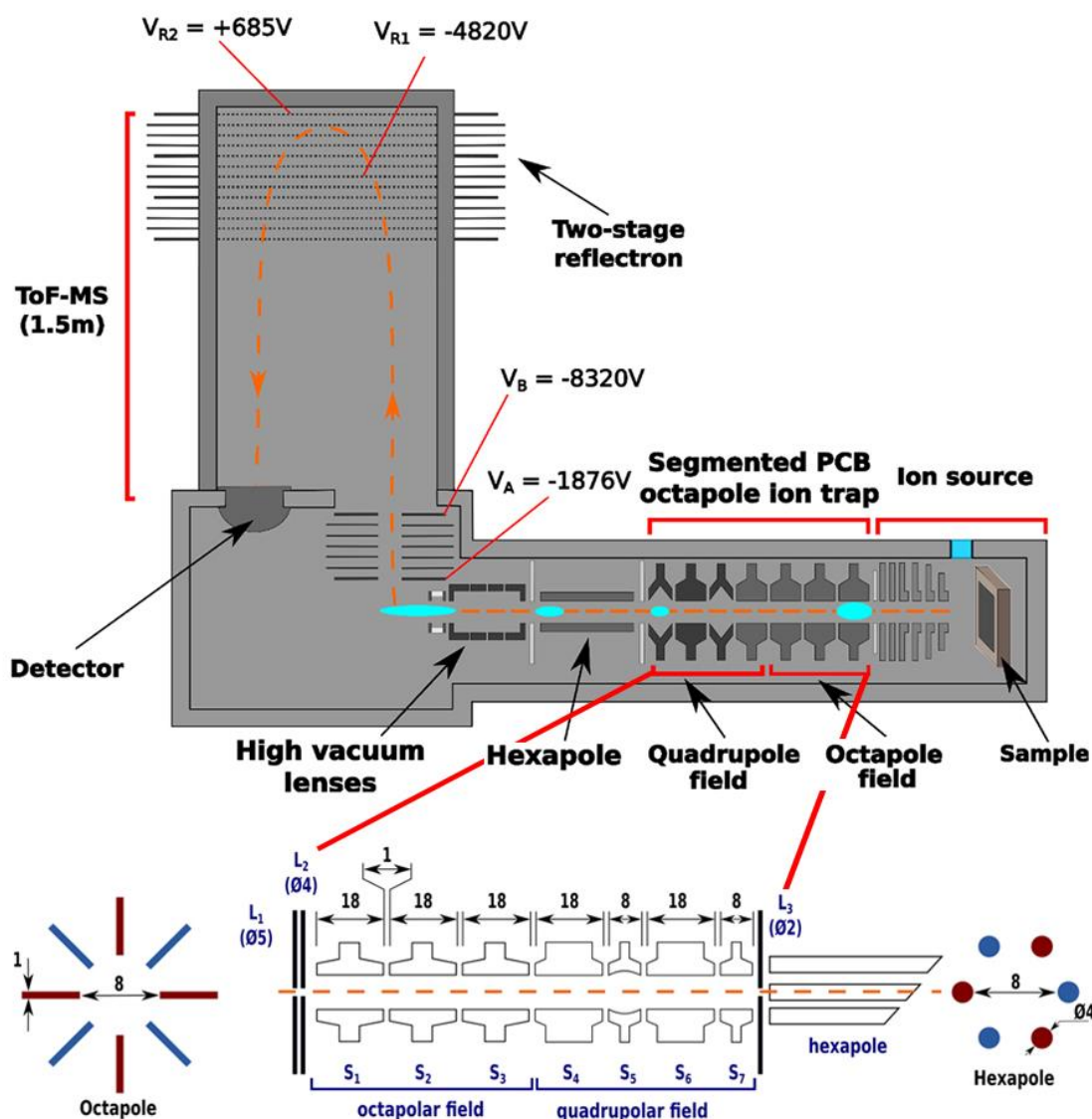


Figure II-22 (haut) Représentation schématique du trajet des ions (orange) dans l'instrument HR-L2MS et l'évolution de la forme des paquets d'ions (bleu) au cours de leur passage dans le piège à ions. (bas) Représentation schématique des lentilles d'injection (L_1 et L_2), du piège à ions RF segmenté (S_{1-7}), de la lentille de transfert (L_3) et du guide des ions hexapolaire. Adapté de [Duca et al., 2020].

Les molécules ionisées sont extraites de la région d'ionisation par un ensemble d'électrodes qui guident les ions vers le piège à ions multipolaire segmenté. Ils pénètrent ce dispositif par les lentilles d'entrées L_1 et L_2 et sont confinés radialement par le champ octupolaire RF créé par les trois premiers segments S_{1-3} (Figure II-22). Ce champ est ensuite modifié en une configuration quadripolaire dans les segments S_{4-7} , le contrôle axial des ions étant accompli par l'application d'un potentiel indépendant à chaque segment. Une telle configuration RF hybride permet de maximiser l'efficacité de transmission des ions sur une large gamme de masse. En effet, le champ octupolaire est utilisé pour capturer les ions des jets diffus à l'entrée du piège à ions, tandis que le champ quadripolaire permet la compression radiale des paquets d'ions. De l'hélium (He) est injecté dans le piège multipolaire par une vanne micro-fuite pulsée (synchronisée avec les impulsions laser), ceci permet de thermaliser les ions injectés et d'augmenter la résolution en masse globale de l'instrument. Les paquets d'ions est comprimé dans la section S_7 du piège (plus courte que les autres) avant d'être envoyé vers le guide RF hexapolaire, qui transporte les ions vers l'entrée de l'analyseur à temps de vol. Les paquets ainsi formés sont alors

accélérés orthogonalement dans le spectromètre de masse équipé d'un réflectron à deux étages. Une fois le paquet d'ions acheminé dans la région d'extraction de l'analyseur, il est étendu par rapport à sa longueur initiale (8 mm). Par conséquent, afin d'obtenir un spectre de masse complet, plusieurs portions du paquet d'ions sont analysées individuellement. Ces portions individuelles sont ensuite combinées pour former le spectre de masse complet.

II.4.3. Méthodologie d'analyse d'un spectre de masse

Les échantillons qui ont été collectés dans le cadre de ces travaux de thèse proviennent de sources et de régimes de combustions différents. Une méthodologie spécifique aux analyses par spectrométrie de masse des émissions de combustion a été développée au sein des laboratoires PhLAM et PC2A (Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère) à l'Université de Lille [Irimiea et al., 2018 ; Irimiea et al., 2019 ; Duca et al., 2019]. Cette méthodologie comprend dans un premier temps une calibration des spectres de masses obtenus, puis une assignation des pics à leurs espèces chimiques correspondantes. Finalement, compte tenu de la quantité importante d'informations fournies par la technique de spectrométrie de masse, des techniques statistiques peuvent être employées pour permettre un traitement plus efficace des données, et également pouvoir en récupérer un maximum d'informations.

II.4.3.1. Alignement des spectres et calibration de l'échelle m/z

Un spectre de masse est composé d'une série de pics correspondant à des molécules ou des fragments de molécules. Le temps de vol t d'un ion est relié à son ratio m/z par une équation polynomiale du second degré [Duca, 2020] :

$$\frac{m}{z} = At^2 + Bt + C$$

où A , B et C sont des constantes liées aux conditions expérimentales.

De faibles fluctuations électroniques dans les potentiels appliqués peuvent conduire à de très faibles variations du temps de vol des ions (typiquement sur une échelle < 1 ns), ce qui se traduit par un « désalignement » des pics une fois l'échelle de temps de vol transformée en échelle m/z (Figure II-23.gauche). Une procédure d'alignement est alors appliquée sur les données brutes (temps de vol) par un logiciel développé dans l'équipe lors de la thèse précédente [Duca, 2020], ce qui mène au résultat présenté dans la Figure II-23.droite.

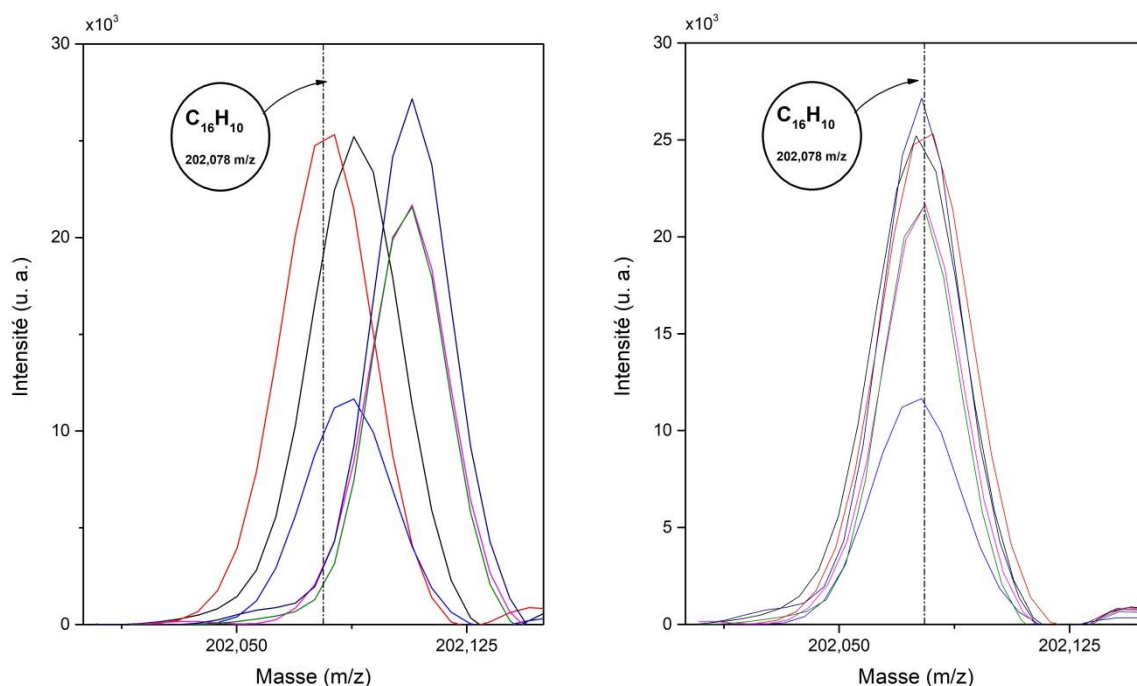


Figure II-23 Détection du pyrène pour des spectres de masse calibrés (droite) et non calibrés (gauche) obtenue lors de l'analyse d'échantillons par la technique HR-L2MS.

Afin de déterminer avec une bonne précision les constantes A, B et C dans l'équation ci-dessous, un nombre suffisant de pics (typiquement 6 à 10) de rapport m/z connu est identifié dans le spectre et introduit dans le programme de calibration développé au laboratoire. Ceci résulte en une précision de la calibration de l'échelle m/z typiquement de l'ordre de 10 ppm [Thlajeh, 2021].

II.4.3.2. Attribution des pics détectés

Une fois les spectres de masse calibrés, la prochaine étape consiste à assigner aux pics détectés leur formule chimique respective. Pour cela, des outils peuvent être employés pour faciliter cette assignation, comme par exemple l'utilisation des graphiques de défaut de masse.

La masse atomique mono-isotopique, qui diffère du nombre de masse, est un nombre décimal reflétant les légères différences dans l'énergie de liaison nucléaire de chaque nucléide. Ce phénomène entraîne que, pour différents ions moléculaires possédant la même masse nominale, les masses exactes diffèrent. Cet écart entre la masse exacte et la masse nominale d'un composé est défini comme étant le défaut de masse. Un exemple est donné dans le Tableau II-4 pour les espèces qui seront principalement rencontrées dans ce manuscrit.

Carbone ^{12}C	$m_{\text{exacte}} = 12,000000$	$\Delta m = 0 \text{ u}$
Hydrogène ^1H	$m_{\text{exacte}} = 1,007825$	$\Delta m = +0,007825 \text{ u}$
Oxygène ^{16}O	$m_{\text{exacte}} = 15,994915$	$\Delta m = -0,005085 \text{ u}$
Soufre ^{32}S	$m_{\text{exacte}} = 31,972072$	$\Delta m = -0,027928 \text{ u}$

Tableau II-4 Exemple de masses atomiques exactes et des défauts de masse correspondant pour différents atomes.

En représentant les défauts de masse des espèces détectées en fonction du ratio m/z , les graphiques de défaut de masse favorisent alors la séparation graphique des ions possédant une même masse nominale et donc l'assignation des molécules correspondantes. Un exemple de graphique de défaut de masse est présenté dans la Figure II-24. Cette représentation graphique simplifie la détection des molécules hydrocarbonées C_nH_m (noir), ainsi que celles pouvant posséder un ou plusieurs atomes d'oxygène C_nH_mO (bleu). Les C_nH_m possédant un nombre commun d'atomes de carbone sont ainsi graphiquement alignés, tandis que les C_nH_mO sont décalées par le défaut de masse négatif de l'atome d'oxygène. Un tel graphique permet également d'identifier la présence de composés métalliques ou soufrés, possédant un défaut de masse négatif (exemples : HSO_4^{2-} , $\Delta m = -0,040443$ u ; ^{63}Cu , $\Delta m = -0,0704$ u).

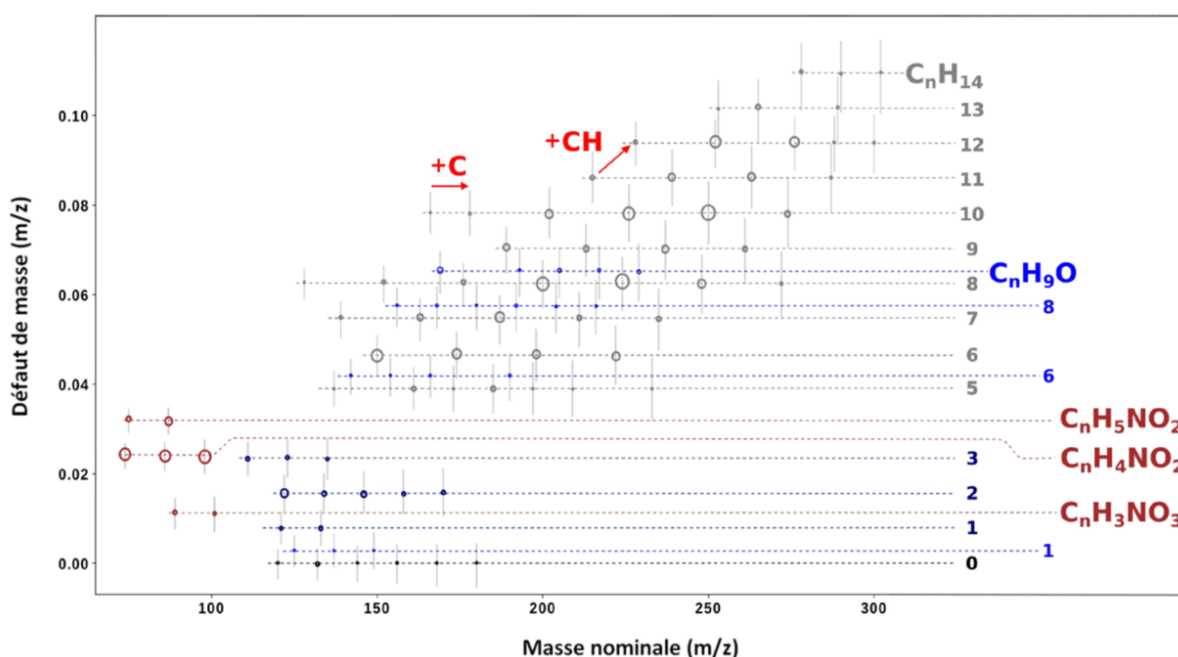


Figure II-24 Exemple de graphique de défaut de masse. Les points représentent les masses exactes des pics identifiés. Adapté de [Duca et al., 2019].

II.4.3.3. Analyse statistique en composantes principales

L'analyse par spectrométrie de masse génère un nombre important de données (typiquement quelques centaines à quelques milliers de pics m/z pour chaque spectre), ce qui suggère l'utilisation de techniques statistiques pour d'une part, réduire la dimensionnalité des données, et d'autre part, extraire des vues d'ensemble et des tendances significatives de ces données. L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode statistique qui est souvent utilisée pour réduire le nombre de dimensions des bases de données fournies par la technique de spectrométrie de masse [Irimiea et al., 2018]. Cette technique statistique consiste à transformer les variables corrélées en variables décorrélées les unes des autres appelées les composantes principales. Ce sont de nouvelles variables construites à partir de combinaisons linéaires des variables initiales en fonction de leurs covariances. Plus la variance entre les données dans une direction est grande (dispersion entre les points de la base de données), plus elle contient d'informations différenciantes, et plus la composante

principale correspondante aura un score élevé, permettant ainsi d'identifier une classification, une tendance ou encore une séparation au sein de la base de données.

L'intensité des listes de pics est préalablement normalisée selon l'intensité maximum de chaque spectre. Cette normalisation est utile notamment pour supprimer les variations d'intensités liées à la mesure expérimentale. En utilisant cette nouvelle base de données comme entrée de l'étude statistique, l'analyse ACP va alors étudier les covariances entre les intensités normalisées des pics d'un ensemble de spectres de masse. Résultera de cette démarche les graphiques de score, montrant la répartition de l'information sur les composantes principales, les graphiques de covariance (loading plots), permettant de visualiser les covariances entre les intensités des pics, et finalement les graphiques ACP, représentant la répartition graphique des listes de pics en fonction des composantes principales.

Un exemple est ici présenté. Dans ce cas-là, trois filtres ont été sélectionnés, provenant de trois configurations différentes. Les analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées trois fois pour chaque cas, afin de lisser les variations d'intensités des spectres pouvant être liées à la mesure et ainsi augmenter la qualité de l'étude statistique, produisant un total de neuf spectres de masse. Après analyse par ACP, le graphique des scores reflète la présence de 78% de l'information différenciante sur les deux premières composantes principales, respectivement 63% et 15% de l'information. Le graphique de covariance de la première composante principale (Figure II-25) montre que la séparation des spectres sur cette composante se fait sur la séparation entre les molécules carbonées comme C_{10} ou C_{11} (covariance positive) et les composés aromatiques comme le naphthalène $C_{10}H_8$ ou le pyrène $C_{16}H_{10}$.

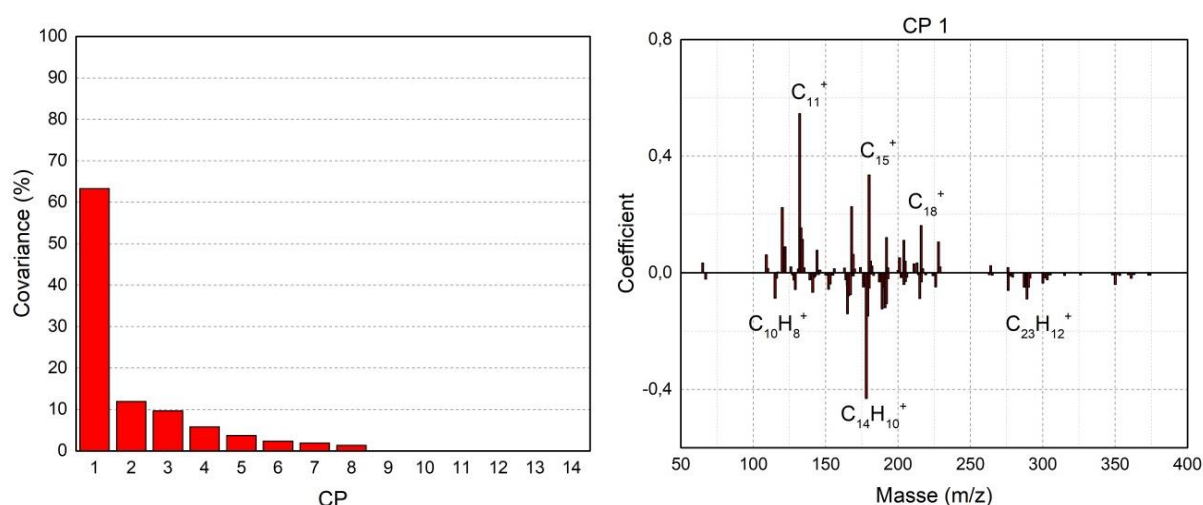


Figure II-25 (gauche) Exemple de répartition des scores sur les composantes principales. (droite) Exemple du graphique de coefficients lié à la première composante principale.

Le graphique de score (Figure II-26) permet alors de séparer les trois cas selon les deux premières composantes principales, montrant une présence majoritaire de molécules carbonées dans le cas 3 (Score $CP_1 > 0$) et de composés aromatiques dans les cas 1 et 2 (Score $CP_2 < 0$). Cette approche statistique a permis d'identifier une séparation claire entre les cas présentés, tout en fournissant une représentation graphique explicite. La troisième et la quatrième composante principale, comportant respectivement 11% et 6% de l'information différenciante, pourront également se voir appliquer la même méthodologie afin de compléter cette analyse statistique.

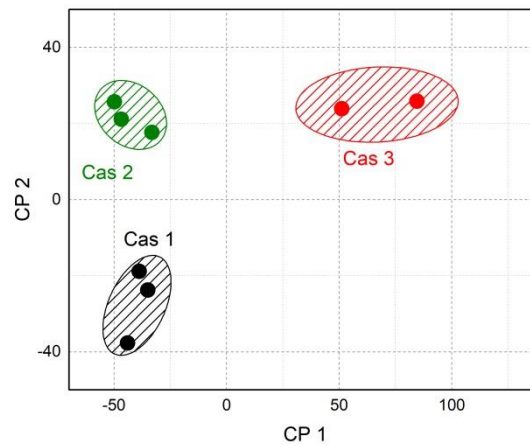


Figure II-26 Exemple de graphique de score, montrant la séparation des trois cas sélectionnés en fonction des deux premières composantes principales.

II.5. Bilan des techniques expérimentales

Ces travaux de thèse se démarquent par une utilisation de nombreuses techniques expérimentales basées sur des processus physiques variés. La caractérisation des émissions, séparée en deux catégories entre la caractérisation des particules non-volatiles et la caractérisation de la composition chimique des émissions, est réalisée par une même approche quelque que soit la source de combustion et le carburant employé. Celle-ci est résumée dans la Figure II-27.

Quel que soit la source de combustion ou le carburant employés, les prélèvements des émissions sont réalisés par l'intermédiaire d'une sonde mono ou multi-trou et acheminés jusqu'aux différents instruments par l'intermédiaire de lignes chauffées à 160°C. En amont de tout conditionnement, les mesures de concentration des gaz (CO₂ et SO₂) sont réalisées. C'est également à ce niveau que les prélèvements sur filtre sont réalisés afin de collecter la totalité des émissions. Ces filtres sont ensuite conservés à froid puis transportés à l'Université de Lille pour des analyses futures par spectrométrie de masse. En parallèle, une partie du débit est acheminé aux instruments de conditions des émissions, pouvant varier selon les cas, comprenant des voies de dilution et des voies de traitement de l'échantillon. Ces derniers permettant d'isoler les particules non volatiles pouvant être mesuré par la suite par les différents instruments. Ceux-ci permettent de mesurer la concentration en nombre des particules non-volatiles, leur distribution en taille et leur concentration massique.

Ici est présenté le processus expérimental général. La ligne de mesure permettant la caractérisation des émissions est adaptée en fonction de la source de combustion et la réponse des instruments. Le positionnement des instruments sur la ligne, les longueurs de ligne et les taux de dilutions varient pour les études présentées dans les différents chapitres de ce manuscrit.

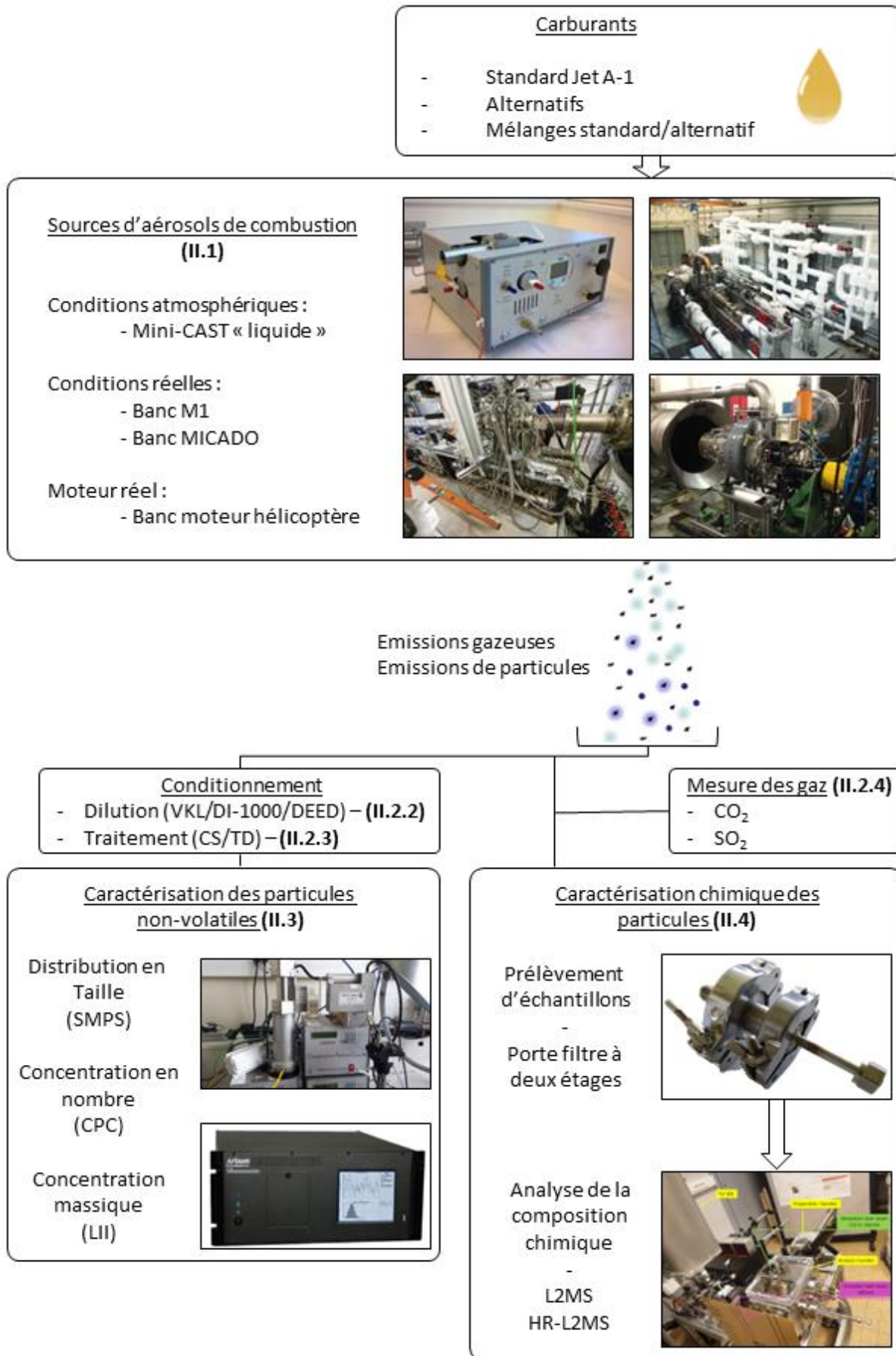


Figure II-27 Représentation schématique de la démarche expérimentale

Chapitre III Caractérisation des émissions du mini-CAST « liquide »

III.1. Présentation générale et qualification du mini-CAST « liquide »

Le mini-CAST « liquide » est une source d'aérosols rendant possible la combustion de carburants liquides, tels que du carburant pour avion de type kérosène ou bien automobile comme du diésel, en conditions atmosphériques à l'échelle du laboratoire. Le système qui sera ici utilisé appartient au laboratoire CESAR de l'ONERA. La version liquide du mini-CAST est une version peu répandue et absente de la littérature puisqu'elle n'est possédée, sur le sol Français, que par le groupe automobile Renault et par l'IFP Energies Nouvelles, qui l'utilisent avec du carburant automobile de type Diésel.

Le mini-CAST « liquide » est une version modifiée du mini-CAST « gaz » (Jing, Series 5200/Series 6200), qui est très présent dans la littérature, ses points de fonctionnement et ses émissions étant aujourd'hui bien connus et documentés. Une caractérisation de ce brûleur, décrivant la concentration en nombre des particules de suie émises, ainsi que leur distribution en taille en fonction des débits d'entrées, à savoir de carburant et de comburant (Figure III-1), peut être trouvée dans [Moore et al., 2014]. Les particules ainsi produites possèdent un diamètre géométrique moyen pouvant varier de 10 nm à plus de 100 nm en fonction des points de fonctionnement. Cette source d'aérosol a également été utilisée lors de travaux de recherche sur la caractérisation et la formation des particules de suie [Mamakos et al., 2013 ; Maricq, 2014 ; Ouf et al., 2016 ; Ngo et al., 2020 ; Ikhenazene et al., 2020].

Une telle description de la version liquide serait l'idéal avant une quelconque utilisation dans une campagne de recherche. Mais cette version étant peu représentée aujourd'hui dans la littérature, il est malheureusement impossible de trouver des points de comparaison, car ses émissions dépendent intrinsèquement de la composition du combustible utilisé. Afin de mieux comprendre son fonctionnement ainsi que ses limites, une première approche a ainsi consisté à appréhender l'ensemble de ses caractéristiques.

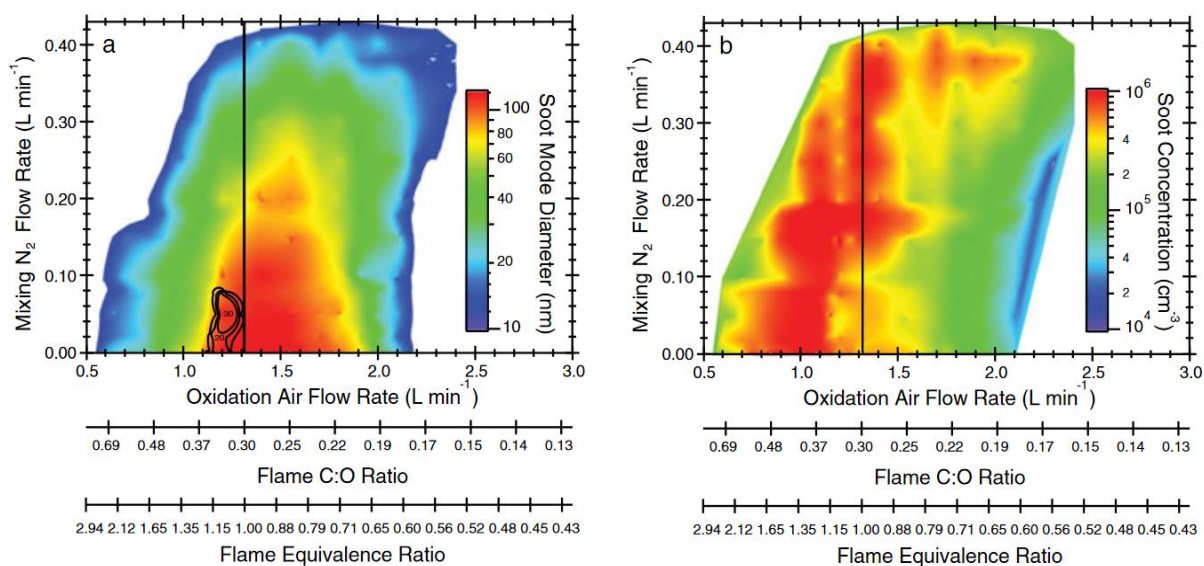


Figure III-1 Diamètre géométrique moyen (gauche) et concentration massique (droite) des particules non volatiles émises lors de la combustion de propane dans le mini-CAST « gaz » (Jing, modèle 4202) en fonction du débit d'oxydation et du débit de dilution [Moore et al., 2014]. La ligne verticale représente le ratio de débit stœchiométrique, et les contours insérés représentent une région de bi-modalité dans la distribution en taille des nvPM (gauche).

Sa description dans le Chapitre 2 a introduit l'ensemble des paramètres du système, comme le débit de carburant, le débit d'oxydation, le débit d'azote, le débit de propane et le débit de dilution. L'ensemble de ces paramètres peut impacter la structure des agrégats de suies mesurés en sortie de combustion [Richter and Howard, 2000 ; Xiang et al., 2019], mais également la stabilité de la flamme de kérosène et donc la reproductibilité expérimentale. Si maîtrisée, cette variabilité représente un atout important de ce brûleur, celui de pouvoir générer une gamme d'émissions de particules non volatiles très large.

Afin d'appréhender au mieux le fonctionnement de ce brûleur, une démarche expérimentale précise a été utilisée ayant pour objectif de qualifier le brûleur en termes d'émissions de nvPM, d'identifier ses limites de fonctionnement et de visualiser sa stabilité et sa reproductibilité. La Figure III-2 résume la démarche employée, chaque étape représentant une section de cette partie du chapitre.

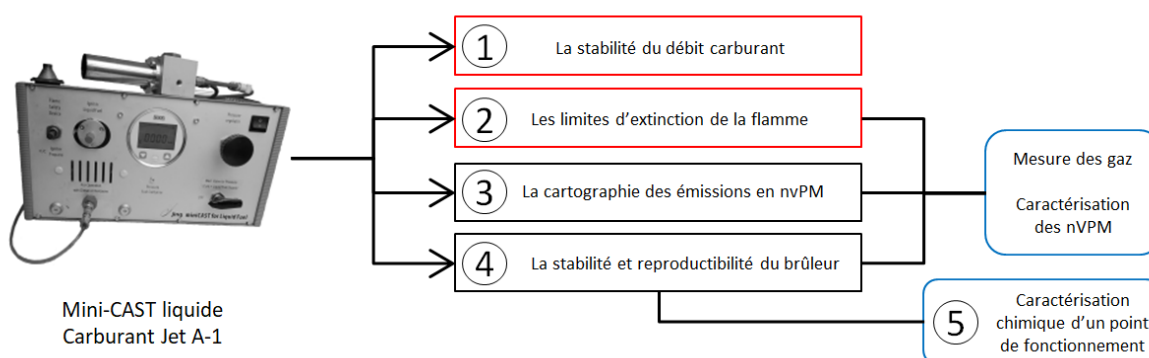


Figure III-2 Méthodologie de caractérisation du brûleur mini-CAST « liquide », visant à étudier ses limites, ses émissions de nvPM, sa stabilité et sa reproductibilité, pour finir sur une première application des techniques de caractérisation chimique des émissions sur un point de fonctionnement.

Un des principaux avantages de ce brûleur est sa faible consommation en carburant, de l'ordre de la centaine de microlitres par minute. De ce fait, une première approche a consisté à mesurer le débit imposé par le débitmètre massique, ainsi que sa stabilité. A la suite de quoi, les limites de fonctionnement du brûleur ont été identifiées, c'est-à-dire les débits (propane, carburant, oxydation) permettant le maintien de la flamme de kérosène. La caractérisation des points de fonctionnement du brûleur en termes d'émissions de nvPM a alors été réalisée. La concentration en masse, la concentration en nombre et la distribution en taille des particules de suies ont été mesurées en fonction des différents débits d'entrée. Pour finir, le point de fonctionnement utilisé par la suite a servi de référence pour étudier la stabilité du brûleur mais également comme point de prélèvement d'échantillons pour réaliser la première caractérisation chimique par spectrométrie de masse. Celle-ci a permis notamment de définir une méthodologie pour la collecte des échantillons pour l'analyse *off-line* par le système de double filtre, qui sera utilisée pour les autres campagnes de mesures effectuées dans le cadre de la thèse.

III.1.1. Stabilité du débit de carburant

Le carburant est acheminé au brûleur par un débitmètre massique externe, présenté dans la Figure III-3, qui permet d'apporter un débit stable de 0 à 105 $\mu\text{L}/\text{min}$.



Figure III-3 Le débitmètre massique déployé pour fournir un débit en carburant continu de l'ordre de grandeur de la centaine de microlitres par minutes (Jing).

Ce débitmètre massique a été calibré avec de l'eau. Avant de l'utiliser comme source de carburant aéronautique, une première approche a consisté à mesurer le débit en carburant réel. Pour cela, un prélèvement a été réalisé, sur une période de 5 minutes, pour 4 débits différents (100, 80, 60 et 40 $\mu\text{L}/\text{min}$). La masse de carburant ainsi récoltée a été mesurée à l'aide d'une balance de précision pour les différents débits carburants. Cette masse a été rapportée au débit réel en prenant en compte la masse volumique du carburant de référence de la campagne JetScreen et le débit d'évaporation du carburant à l'air libre. Ces mesures ont été répétées 3 fois pour chaque cas. Les moyennes de ces mesures et les déviations standards σ sont présentées dans la Figure III-4 et le Tableau III-1.

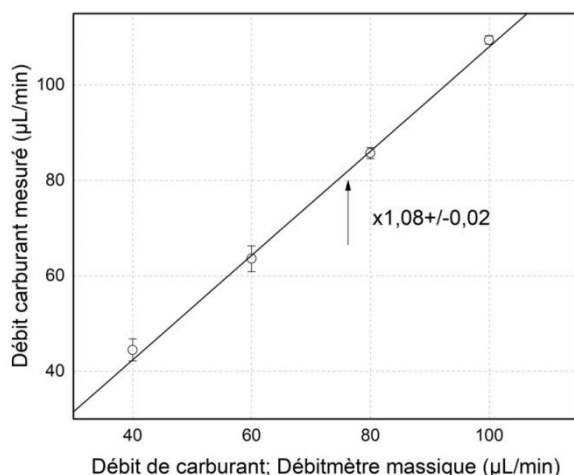


Figure III-4 Mesure ex-situ du débit carburant par l'intermédiaire d'une balance de précision en fonction du débit carburant annoncé par le débitmètre massique.

Débit volumique annoncé (µL/min)	Débit massique mesuré (g/min)	σ (g/min)	Débit volumique calculé (µL/min)	σ (µL/min)
100	0,0866	0,0007	109,4	0,9
80	0,0679	0,0009	85,7	1,1
60	0,0504	0,0021	63,6	2,7
40	0,0352	0,0018	44,5	2,3

Tableau III-1 Mesure ex-situ du débit carburant par l'intermédiaire d'une balance de précision en fonction du débit carburant annoncé par le débitmètre massique.

Le léger écart obtenu, de 11% à 40 µL/min et de 9% à 100 µL/min, peut notamment être engendré par la différence de masse volumique entre le Jet A-1 utilisé (791,7 kg/m³) et l'eau (1000 kg/m³) utilisée pour la calibration de l'instrument. Cet écart sera pris en compte lors des expériences futures en se basant sur la courbe de calibration définie ci-dessus.

III.1.2. Limites du brûleur

Lors des différents tests réalisés sur ce brûleur, les limites de fonctionnement qu'il peut présenter ont été appréhendées. Par exemple, des débits d'oxydation ou de propane trop faibles peuvent entraîner l'extinction de la flamme. Il a également pu être observé, sous certaines conditions, l'apparition d'une seconde flamme de kérosène localisée en section inférieure de la chambre de combustion, au niveau de la flamme de propane. En effet, lorsque le débit d'oxydation diminue, la quantité d'air disponible devient alors insuffisante pour réaliser la combustion complète des vapeurs de carburant au sommet de la chambre de combustion. Une première explication pourrait alors être que cette sursaturation en vapeur dans la chambre entraîne une seconde combustion de ces vapeurs

dans la section inférieure au niveau de la flamme de propane. Une seconde explication pourrait être que, comme la totalité du carburant présent dans le tuyau ne peut être vaporisée, une surpression serait présente dans le circuit carburant, entraînant une fuite au niveau de la base de la chambre de combustion. Cette légère fuite entraînerait alors la formation d'une seconde flamme de kérosène.

La Figure III-5 permet de visualiser le comportement du mini-CAST « liquide » à débit de carburant fixe (100 $\mu\text{L}/\text{min}$), en fonction du débit de propane et du débit d'oxydation. Le point rouge permet de localiser le point de fonctionnement qui a été utilisé lors de la campagne JetScreen (voir section 0).

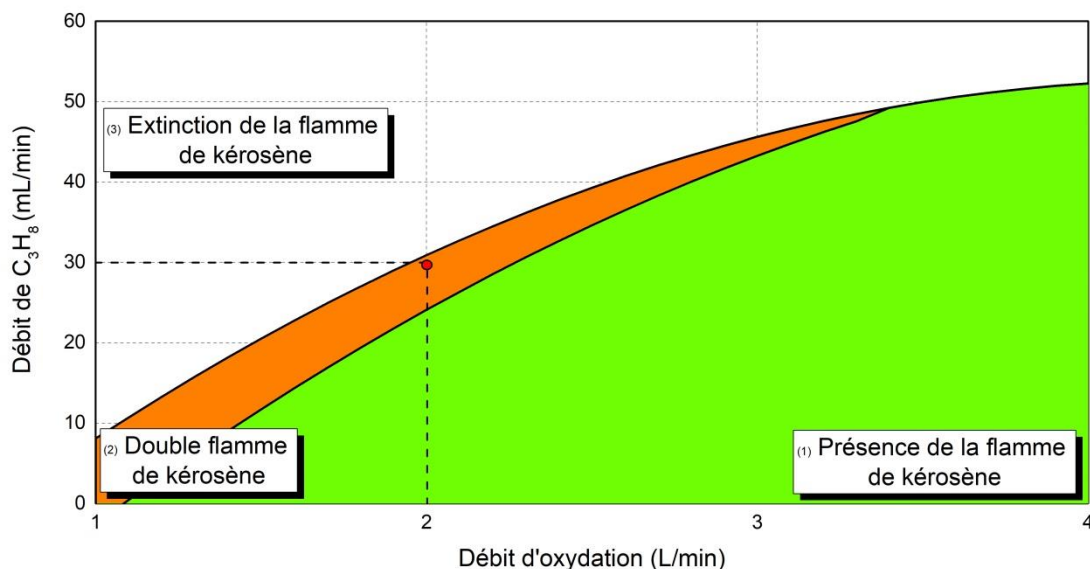


Figure III-5 Gamme de fonctionnement du mini-CAST liquide pour un débit de carburant de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. La zone verte indique le fonctionnement normal du brûleur avec la présence d'une seule flamme de kérosène en section supérieure de la chambre de combustion ; la section orange présente l'apparition d'une seconde flamme de kérosène au niveau de la section inférieure ; la section blanche représente une extinction de la flamme, causée par un débit d'oxydation trop important.

Il est également important de noter que, comme le débit d'oxydation est commun à la flamme de kérosène au sommet de la chambre et à la flamme de propane en section inférieure, le débit d'oxydation disponible pour la flamme de carburant est directement lié au débit de propane en entrée du brûleur. Les limites de fonctionnement du brûleur ainsi que le phénomène de double flamme sont résumés dans la Figure III-5 en fonction du débit d'oxydation et du débit de propane.

Pour un débit de propane de 30 mL/min , le débit d'oxydation minimum avant extinction de la flamme de kérosène est de 1,9 L/min . En dessous de cette valeur minimum, la quantité d'oxygène disponible n'est pas suffisante pour assurer son maintien. Si le débit d'oxydation a besoin d'être diminué en dessous de cette valeur, dans le but d'atteindre une structure des agrégats différente, il est nécessaire de diminuer le débit de propane pour augmenter la quantité d'air disponible pour la flamme de kérosène. Par exemple, pour un débit de propane de 20 mL/min , il est possible de réduire le débit d'oxydation à 1,4 L/min avant l'extinction de la flamme.

Cette liberté dans le maintien de la flamme de kérosène permet d'assurer des gammes d'émissions de particules non volatiles importantes.

III.1.3. Impact des différents débits sur les émissions de particules non-volatiles

L'étape suivante a consisté à réaliser la caractérisation du brûleur en termes d'émissions de particules non volatiles. Pour cela, les caractéristiques des émissions de nvPM ont été mesurées en fonction des différents débits d'entrée du mini-CAST. Dans ce but, les différents instruments ont été installés en sortie du brûleur sur la ligne de mesure. La concentration massique des particules (mesurée par LII), la concentration en nombre (mesurée par CPC) et la distribution en taille (mesurée par SMPS+C) ont été sondées en aval du lit catalytique, alors que les concentrations en gaz (CO_2/SO_2) ont été mesurées en amont de ce système. La structure de la ligne d'analyse a été modifiée en fonction des différentes études, de la disponibilité des instruments et des taux de dilution nécessaires. Le schéma suivant résume l'installation expérimentale déployée (Figure III-6).

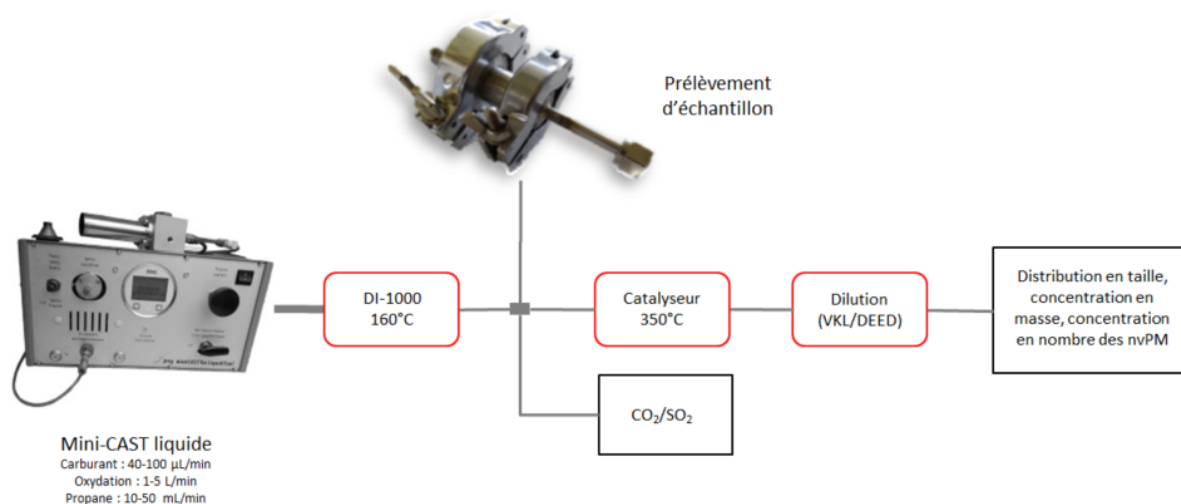


Figure III-6 Représentation schématique de la ligne de mesure utilisée pour la caractérisation des émissions de nvPM du mini-CAST « liquide ».

III.1.3.1. Influence du débit carburant

Les premiers essais ont porté sur l'impact du débit carburant sur les émissions de nvPM. Le débit de propane et le débit d'oxydation ont été fixés, respectivement à une valeur de 30 mL/min pour le propane et de 2 L/min pour l'oxydation. Ces valeurs proviennent notamment des précédentes études réalisées sur une ancienne version du brûleur sans le débitmètre massique [Delhaye et al., 2017]. Le débit de carburant a été modifié entre 100 µL/min, valeur maximale du débitmètre massique, et 40 µL/min, valeur d'extinction de la flamme de kérosène à ces conditions expérimentales (Figure III-5). Les valeurs de concentration en nombre et en masse des nvPM sont présentées dans la Figure III-7. A noter que pour cette étude, le CPC était situé en aval du dispositif DEED, et la LII en amont. Ces valeurs sont non corrigées par le facteur de dilution du DI-100, mais corrigées par le taux de dilution du DEED pour obtenir des valeurs de concentration massique et de concentration en nombre de particules localisées à un même facteur de dilution.

Dans le but de mieux visualiser les gammes d'émissions de particules du brûleur de laboratoire, les résultats présentés dans la Figure III-7 sont mis en parallèle des valeurs obtenues à 5 cm de la sortie d'un moteur d'avion, le SaM146 [Delhaye et al., 2017].

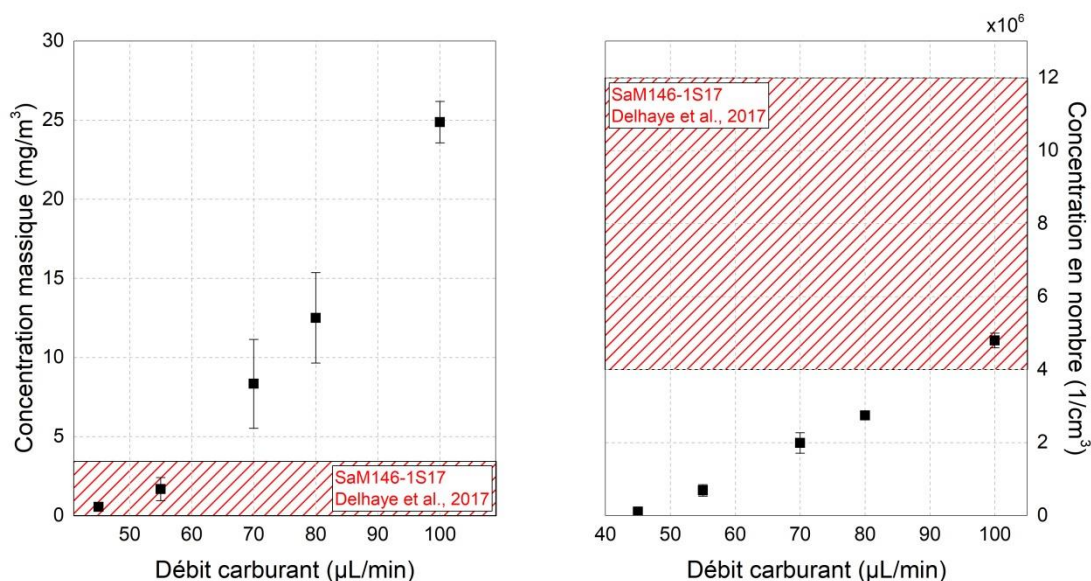


Figure III-7 Concentration en nombre (droite) et concentration massique (gauche) des nvPM en fonction du débit de Jet A-1 injecté dans le brûleur mini-CAST « liquide », à un débit d'oxydation de 2 L/min et de propane de 30 mL/min. Les valeurs obtenus sont comparées aux émissions d'un moteur SaM146-1S17 [Delhaye et al., 2017] (zones hachurées sur les figures) afin de mieux situer les gammes d'émissions du brûleur.

A débit de propane et d'oxydation constant, les concentrations en nombre et massique des nvPM augmentent avec la croissance du débit de carburant, correspondant à l'augmentation du carbone injecté (comme il a pu être observé dans la littérature sur une flamme de benzène [Peña et al., 2018] ou de toluène [Peña et al., 2017]). La gamme de concentration massique des nvPM que l'ensemble DI-1000/mini-CAST est ainsi capable de produire varie de 0,53 mg/m³ à 24,87 mg/m³ et celle de concentration en nombre varie entre 2,02.10³ particules/cm³ à 45 µL/min et 8,72.10⁴ particules/cm³ à 100 µL/min. Des mesures similaires ont été réalisées sur un moteur SaM146 par Delhaye et al. [Delhaye et al., 2017], montrant une concentration massique en nvPM variant de 0,1 mg/m³ à 3 mg/m³ et une concentration en nombre variant de 4.10⁶ particules/cm³ en fonction du régime moteur. Il est important de noter que les valeurs obtenues lors de cette étude sont entre autres dépendantes de la distance d'échantillonnage en sortie du moteur, qui va modifier le taux de dilution des émissions, ainsi que leur temps de réaction. Il ne s'agit pas ici de comparer les émissions de ces deux sources de combustion, mais plutôt de comprendre qu'en modifiant les débits d'entrée du brûleur, il est alors possible d'être représentatif des valeurs d'émissions mesurées d'un aéronef.

En revanche, il est compliqué de relier l'augmentation des émissions de nvPM en fonction du débit carburant pour le cas d'un moteur réel. Dans la littérature, les émissions sont en effet représentées en fonction du régime moteur et les données de débit carburant ne sont pas disponibles. Les différentes études ont alors montré une augmentation des concentrations en nombre et des concentrations massiques des nvPM en fonction de la puissance moteur [Onash et al., 2009 ; Masiol et al., 2014 ; Boies et al., 2015 ; Lobo et al., 2015 ; Delhaye et al., 2017 ; Agrawal et al., 2018 ; Saffarpour et al., 2020].

Les mesures des émissions en phase gazeuse (concentrations en SO_2 et CO_2) du mini-CAST « liquide » ont été réalisées avant le lit catalytique, en sortie du dispositif de dilution DI-1000, et sont présentées dans la Figure III-8.

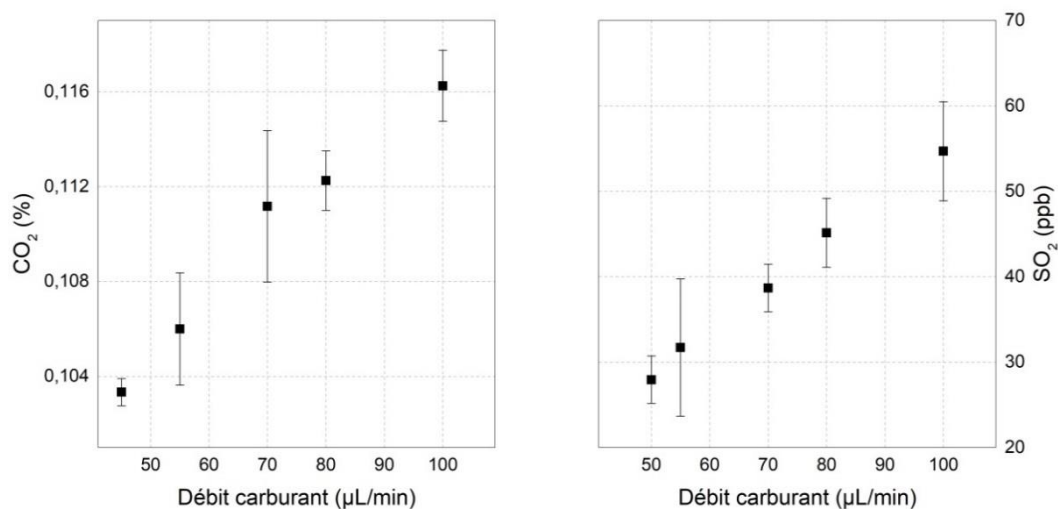


Figure III-8 Emissions de dioxyde de carbone (gauche) et de dioxyde de soufre (droite) en fonction du débit carburant.

Comme pour les émissions de nvPM, les émissions de gaz augmentent, cette fois-ci de façon linéaire avec le débit carburant, correspondant à une augmentation de la quantité de carbone et de soufre injectée dans la chambre de combustion.

III.1.3.2. Influence du débit d'oxydation et du débit de propane

L'objectif suivant a consisté à comprendre l'impact du débit d'oxydation et du débit de propane sur les émissions de particules non volatiles, en s'intéressant notamment à la concentration en nombre et à la distribution granulométrique. En effet, la modification du débit d'oxydation impacte la hauteur de la flamme et donc le temps de résidence des particules de suies, phénomène impactant la taille des agrégats de suie [Kelesidis et al., 2017 ; Wang and Chung, 2019 ; Irimea et al., 2019]. La modification du débit de propane a un impact indirect sur la flamme de kérosène et la formation des particules de suie. Le débit d'oxydation étant commun à la flamme de propane en section inférieure de la chambre de combustion et à la flamme de kérosène en section supérieure, la variation du débit de propane va impacter le débit d'oxydation disponible pour la flamme de kérosène.

Pour cette première approche, le débit de carburant a été fixé à 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ et le débit de propane à 30 mL/min, correspondant aux valeurs utilisées lors de la campagne JetScreen. La valeur du débit d'oxydation a alors été modifiée entre 4 L/min et 1,6 L/min. cette valeur minimale correspond à la limite d'extinction de la flamme aux débits de propane et de carburant employés (Figure III-5). La Figure III-9 représente la distribution en taille des nvPM, en sortie du DEED, pour différents débits d'oxydation.

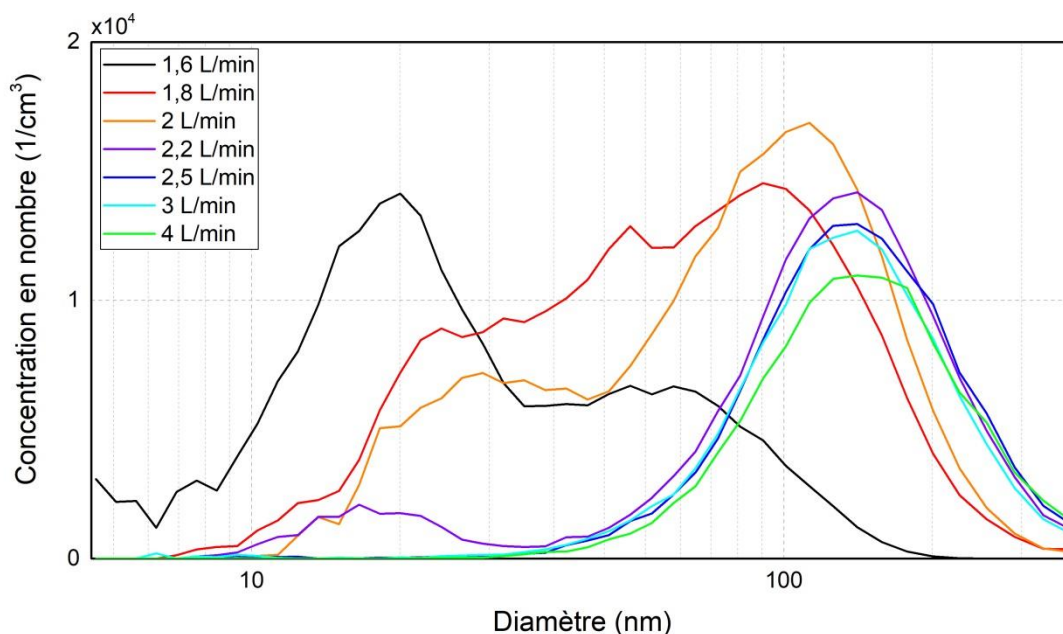


Figure III-9 Distribution en taille des nVPM en fonction du débit d'oxydation en L/min pour un débit de kérosène fixé à 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ et un débit de propane fixé à 30 mL/min. La transition d'une distribution monomodale à bimodale lors de la réduction du débit d'oxydation coïncide avec l'apparition de la seconde flamme de kérosène au niveau de la flamme de propane.

A haut débit d'oxydation, supérieur à 2,2 L/min, la distribution en taille est monomodale et le diamètre géométrique moyen augmente en fonction du débit d'oxydation, de 136 nm à 2,5 L/min à 157 nm à 4L/min. Cette augmentation est engendrée par une augmentation de la taille de la flamme. Ce phénomène est responsable non seulement d'une augmentation de la taille des particules non volatiles, mais également d'une réduction de leur concentration en nombre.

En revanche, lorsque le débit d'oxydation est inférieur à 2,5 L/min, la distribution en taille est bimodale. En effet, un second mode apparaît à une taille inférieure, de l'ordre de 17 nm à 2,2 L/min. Ce second mode ne varie que très peu et oscille autour de 20 nm lorsque le débit d'oxydation varie de 2,2 à 1,6 L/min. En revanche, l'intensité de ce mode augmente lorsque le débit d'oxydation diminue. Concernant le mode principal avec un diamètre de l'ordre de grandeur de la centaine de nanomètre, il diminue d'un diamètre de 133 nm pour un débit de 2,2 L/min à un diamètre de 52 nm pour un débit de 1,6 L/min. L'intensité de ce mode principal connaît un niveau maximum à 2 L/min puis diminue lorsque le débit d'oxydation est réduit.

Cette représentation permet d'illustrer le phénomène introduit précédemment, à savoir l'apparition d'une seconde flamme de kérosène en section inférieure de la chambre de combustion. Ce phénomène n'a encore pas pu être expliqué mais pourrait provenir d'une sursaturation en vapeur de kérosène dans la chambre causée par un débit d'oxydation insuffisant, ou par une fuite directe du circuit carburant au niveau de la flamme de propane, causée par une surpression dans la ligne de kérosène. Cette surpression pouvant notamment être causée par une vaporisation insuffisante du carburant.

Lorsque le débit d'oxydation est réduit, la taille de la flamme de kérosène en section inférieure augmente, au détriment de celle en section supérieure dont la taille diminue. Ce qui engendre une

transition entre le mode principal, autour de la centaine de nanomètres sur la distribution granulométrique, et le mode secondaire, autour de la vingtaine de nanomètres.

Pour la suite de ce chapitre, le mode considéré sera alors le mode principal localisé autour de 100 nm et correspondant à la flamme de kérosène au sommet de la chambre. Le diamètre correspondant au maximum d'intensité du mode principal, ainsi que la concentration en nombre correspondante sont représentés dans la Figure III-10 à débits de kérosène et de propane constants pour différents débits d'oxydation.

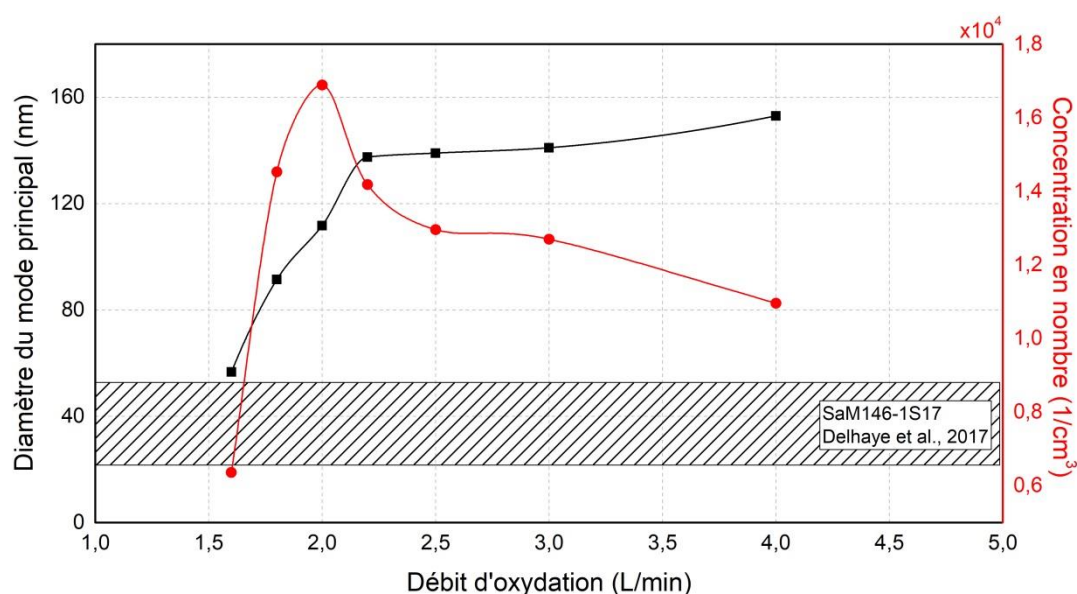


Figure III-10 Diamètre et concentration en nombre correspondant au maximum d'intensité du mode principal, en fonction du débit d'oxydation pour un débit carburant de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ et de propane de 30 mL/min.

Si l'objectif est de se rapprocher au maximum des émissions de particules non volatiles d'un moteur réel (diamètre géométrique moyen 25-50 nm [Delhaye et al., 2017], zone hachurée sur la Figure III-10), il semble nécessaire de réduire au maximum le débit d'oxydation. En revanche, cette approche entraîne l'apparition d'une seconde flamme de kérosène. Avec les informations présentées, il paraît alors compliqué d'atteindre de tels diamètres avec le brûleur mini-CAST « liquide » sans modifier l'approche expérimentale.

Cette étude a été réalisée sur un débit carburant de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ afin de correspondre aux valeurs employées lors de la campagne JetScreen (voir section 0). Pour aller plus loin dans cette caractérisation du brûleur, une telle démarche devrait être reproduite à un débit de carburant plus faible. Une telle approche devrait permettre de réduire le débit d'oxydation sans pour autant engendrer l'apparition d'une deuxième flamme de kérosène. Il serait alors possible de réduire le diamètre géométrique moyen (GMD) des nvPM et se rapprocher ainsi des nvPM émises par un moteur d'avion.

Une dernière approche a consisté à étudier l'impact du débit de propane sur la formation des nvPM. Pour cela, la concentration en nombre de nvPM a été mesurée par le CPC, localisé en aval du lit catalytique et du DEED, pour différents débits d'oxydation et différents débits de propane (Figure III-11). Le débit de carburant a ainsi été fixé à 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, tandis que le débit d'oxydation a varié de 4 L/min à 1,6 L/min, et le débit de propane a varié de 20 mL/min à 35 mL/min.

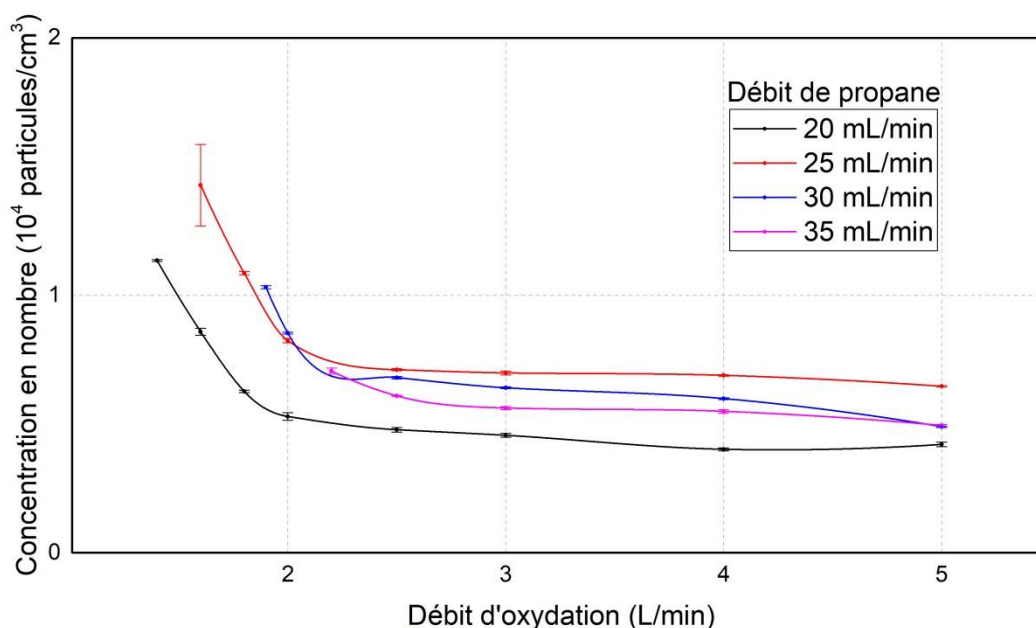


Figure III-11 Concentration en nombre de nVPM en fonction du débit de propane et du débit d'oxydation pour un débit kérosène de 100 µL/min.

A débit de propane constant, lorsque le débit d'oxydation augmente, la concentration en nombre de particules émises diminue, de manière rapide entre 1,6 et 2,5 L/min, puis de manière plus lente jusqu'à 4 L/min. La croissance de la taille de la flamme augmente le phénomène d'agglomération et de coagulation des particules non volatiles, résultant en une augmentation de leur taille et une diminution de leur concentration en nombre (Figure III-11) [Kelesidis et al., 2017 ; Wang and Chung, 2019 ; Irimea et al., 2019].

A débit d'air constant, lorsque le débit de propane est varié, entre 20 et 35 mL/min, la concentration en nombre de particules augmente, de 20 à 30 mL/min, puis diminue pour un débit de 35 mL/min. En effet, lorsque le débit de propane augmente, la flamme correspondante prélève une quantité d'oxygène plus importante et diminue donc la quantité d'air disponible pour la flamme de kérosène. Il en résulte indirectement une diminution du débit d'oxydation de la flamme de kérosène.

III.1.4. Stabilité du brûleur

Pour finir, la dernière approche a consisté à analyser la répétabilité et la reproductibilité du brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide ». Cette étude a été réalisée sur la distribution en taille des nvPM à un débit carburant de 100 µL/min, de propane de 30 mL/min et d'oxydation de 2 L/min, valeurs correspondant à celles utilisées lors de la campagne JetScreen. La reproductibilité à long terme a été évaluée en mesurant la distribution en taille des nvPM émises par le brûleur à deux semaines d'intervalle (Figure III-12.a). La répétabilité en cours de fonctionnement a été analysée en mesurant une distribution en taille des nvPM émises, en continu (c'est-à-dire toutes les 4 min puisque c'est le temps nécessaire pour établir une distribution en taille) et sur une période d'une heure (Figure III-12.b).

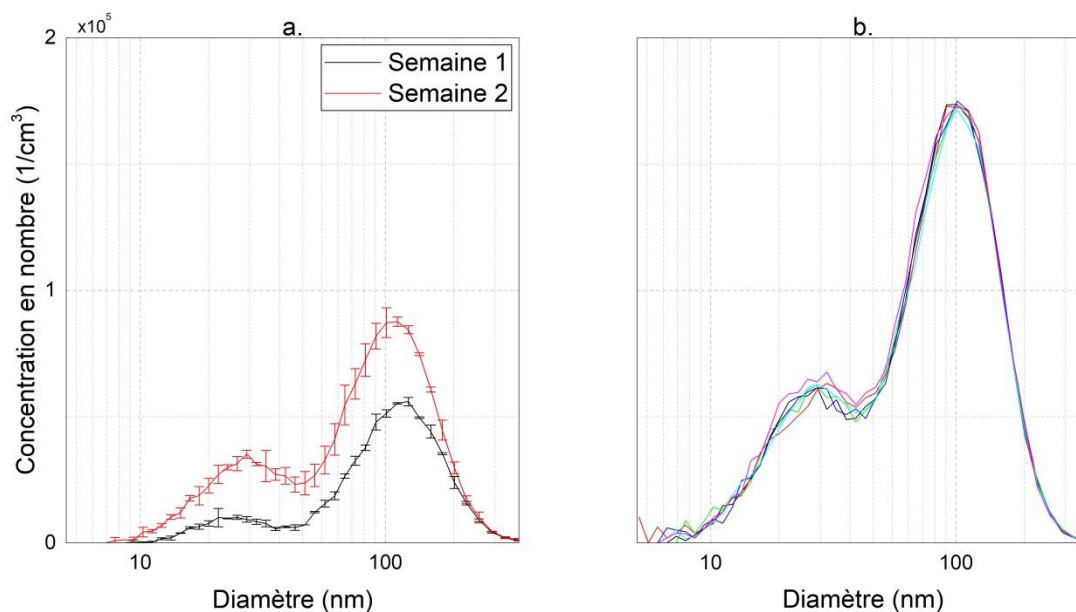


Figure III-12 Distribution en taille des particules non volatiles émises par le mini-CAST liquide à deux semaines d'intervalle (cas a) et en continu sur une heure (cas b) pour un débit de carburant de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, de propane de 30 mL/min et d'oxydation de 2 L/min .

Il a été ainsi observé que sur un intervalle d'une semaine, la concentration en nombre de particules non volatiles émises présente des variations, avec ici une diminution de 30 % de l'intensité du mode principal. En revanche, sur les deux semaines, la taille des particules émises reste constante avec un diamètre géométrique moyen lié au mode principal de 110 nm. Ces variations à long terme peuvent provenir de nombreux paramètres comme les conditions atmosphériques, l'encrassement du brûleur ou de l'arrivée des vapeurs de carburant dans la chambre. Néanmoins, sur une utilisation continue du brûleur, sa répétabilité est justifiée par la mesure d'une distribution en taille des nvPM constante sur une période d'une heure.

Ainsi, une fois la flamme stabilisée, il est possible de réaliser des mesures de façon continue. En revanche, il peut être difficile de comparer des résultats provenant de mesures espacées dans le temps. De ce fait, lors de campagnes expérimentales espacées sur plusieurs jours, il semble nécessaire de prendre en compte un cas de référence, qui sera répété régulièrement afin de justifier de la reproductibilité du brûleur sur l'intégralité de la campagne de mesure.

III.1.5. Analyse de la composition chimique des émissions

Un autre volet d'étude des émissions peut se faire sur le terrain des caractérisations chimiques. Il ne nous a pas été possible de réaliser des investigations sur les ratios entre les différentes natures de carbone produits tels que pratiqué par Moore R.H. et al. en 2014. Toutefois, le système de prélèvement d'échantillons (voir section II.4.1) a été installé sur la ligne d'analyse des particules en amont du lit catalytique. Les filtres ont été prélevés au point de fonctionnement correspondant à celui utilisé lors de la campagne JetScreen, à savoir un débit carburant de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, un débit de propane de 30 mL/min et un débit d'oxydation de 2 L/min sur une période de 1 min et un débit de prélèvement de 2 L/min . En parallèle de ce prélèvement, un filtre avant, et un filtre arrière recouvert d'une fine

couche de charbon actif, ont été laissés à l'air ambiant pendant la durée du prélèvement. Ces filtres, dits vierges (« blancs »), seront alors employés pour comprendre si des espèces chimiques, détectables lors de l'analyse par spectrométrie de masse, se sont déposés à leur surface directement à partir de l'air ambiant. Suite à cette période de prélèvement, ces 4 filtres ont été conservés à une température inférieure à 5°C, jusqu'à leur analyse, réalisée sur le spectromètre de masse haute résolution (HR-L2MS) du laboratoire PhLAM.

Les spectres de masse obtenus pour les filtres vierges sont présentés dans la Figure III-13. Pour le filtre amont (gauche) et le filtre aval (droite), la fluence du laser de désorption a été augmentée, de sa valeur minimale jusqu'à une valeur permettant la détection d'un signal. Une telle démarche permettra notamment de s'assurer que, lors des analyses futures, les espèces détectées par cette technique proviennent des prélèvements réalisés et non d'une contamination des filtres avec l'air ambiant.

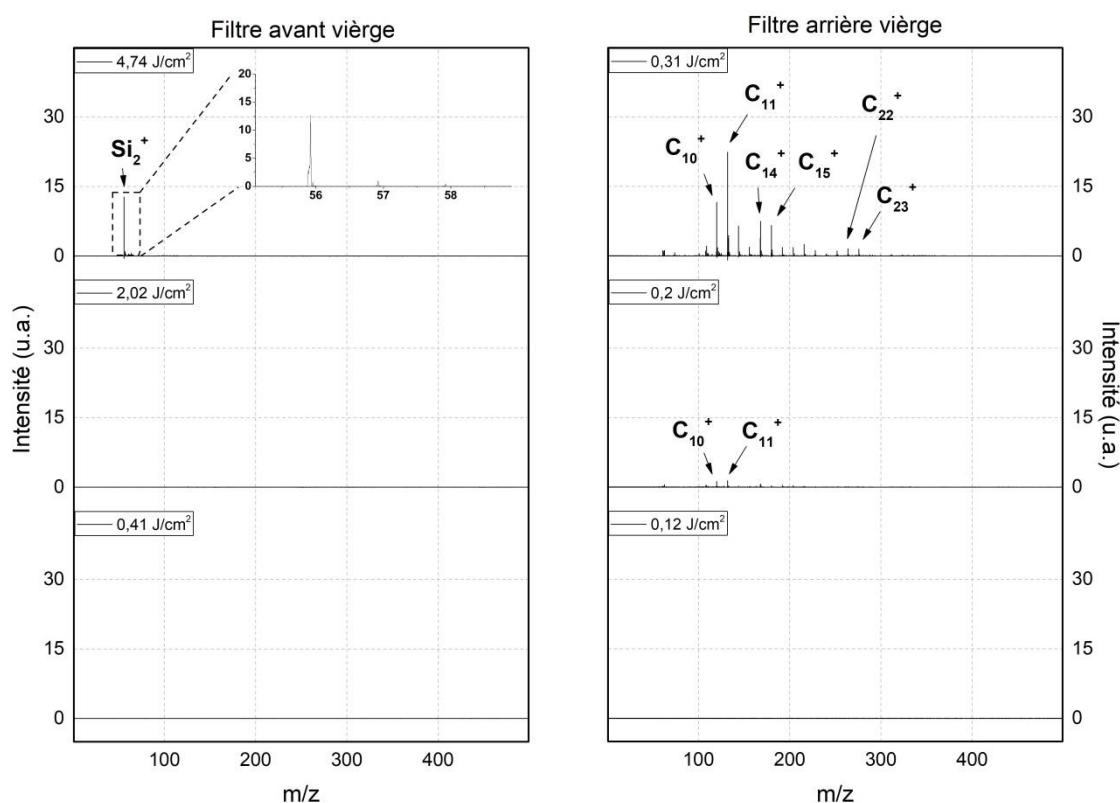


Figure III-13 Spectre de masse d'un couple de filtres laissé à l'air libre, pour le filtre avant (gauche) et pour le filtre arrière recouvert de noir de carbone (droite) à différentes fluences du laser de désorption.

Le filtre avant vierge ne présente alors pas d'espèces à sa surface, ou du moins pas d'espèces détectables par la technique d'analyse. En revanche, quand la fluence du laser est supérieure à 4 J/cm², l'ablation du filtre a lieu et il est alors possible de distinguer des signaux liés silicium (ex. : Si_2^+ , m/z 56), qui constitue le composant majoritaire des filtres en fibres de quartz utilisés. En comparaison, une fluence supérieure à 0,2 J/cm² est suffisante lors de l'analyse du filtre recouvert de charbon actif pour faire apparaître des pics liés au carbone. A une fluence de 0,31 J/cm² les pics majoritaires peuvent se distinguer avec la présence de C_{10}^+ (m/z 120) ou encore C_{11}^+ (m/z 132). Notons ici que cette fluence

(qui mène à une irradiance d'environ 80 MW/cm^2) est largement suffisante pour ablater la matrice de carbone (voir [Faccinetto et al., 2015]).

Les filtres récoltés en sortie du brûleur ont ensuite pu être analysés. La Figure III-14 présente les spectres de masse résultant de l'analyse par spectrométrie de masse haute résolution du filtre amont et du filtre aval à une fluence du laser de désorption de $0,09 \text{ J/cm}^2$ (irradiance d'environ 20 MW/cm^2) Une fluence nettement inférieure à celles identifiées sur les blancs est suffisante pour obtenir des signaux très intenses, et nous sommes bien ici dans un régime de désorption [Faccinetto et al., 2015] et non pas d'ablation, c'est-à-dire que la surface des filtres est analysée et non pas leur volume.

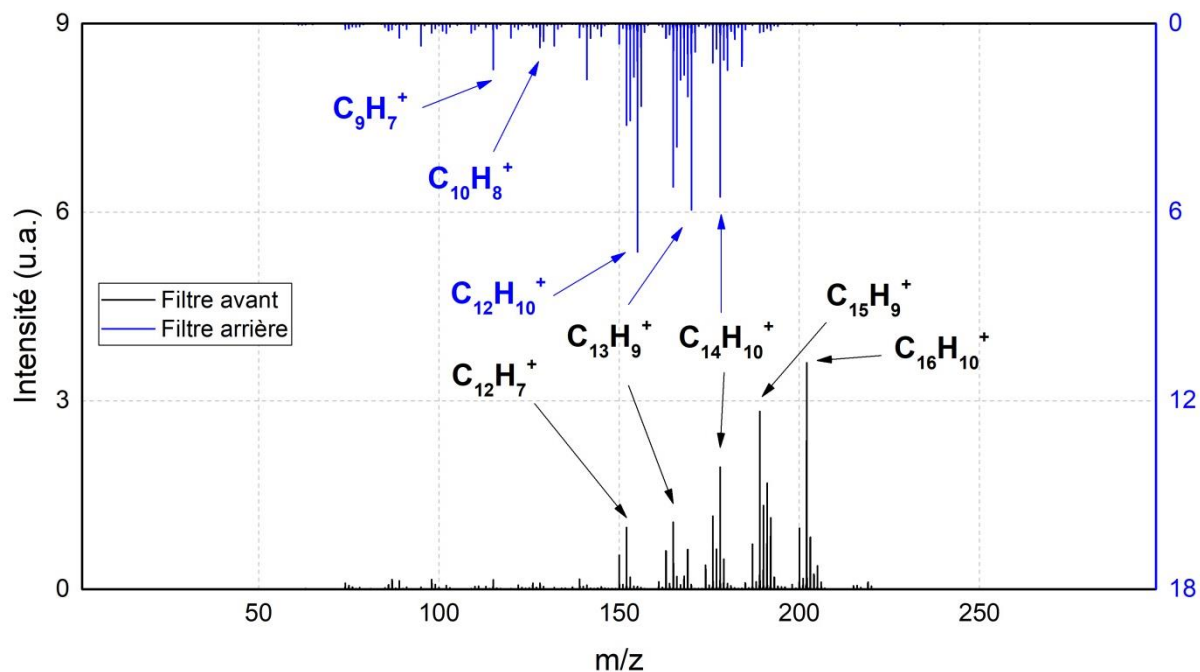


Figure III-14 Spectres de masse obtenus lors de l'analyse du filtre avant (noir) et du filtre arrière (bleu) collectés lors de la combustion de Jet A-1 par le mini-CAST liquide (débits 100/30/2, voir texte).

Les spectres de masse ainsi obtenus sont riches en pics liés aux molécules hydrocarbonées C_nH_m sur une gamme m/z de 50 à 250. Les principaux pics identifiés lors de l'analyse de la phase particulaire des émissions (filtre avant) sont le pyrène (m/z 202) ainsi que d'autres HAP comme l'anthracène (m/z 178) et d'autres molécules hydrocarbonées ($C_{15}H_9^+$, $C_{13}H_9^+$ et $C_{12}H_7^+$). En comparaison, les pics identifiés dans la phase volatile (filtre arrière) présentent des rapports m/z globalement plus faibles. Le pic majoritaire est lié à l'acénaphène (m/z 154). Il est également possible de distinguer des pics qui ne sont pas présents dans la phase particulaire comme l'indène (m/z 115) ou le naphthalène (m/z 128). En revanche le pic lié au pyrène n'est plus présent sur le spectre de masse. La gamme de rapports m/z commune aux deux phases est localisée entre l'acénaphylène $C_{12}H_8^+$ (m/z 152) et l'anthracène $C_{14}H_{10}^+$ (m/z 178).

Cette séparation entre les spectres collectés sur le filtre avant et sur le filtre arrière se fait principalement sur le nombre de cycles aromatiques des HAP. Le filtre arrière, collectant la phase gazeuse des émissions, comprend majoritairement les composés aromatiques possédant un ou deux cycles aromatiques, ces composés étant les plus volatiles. Les composés aromatiques collectés sur le filtre avant sont eux constitués d'un nombre de cycle aromatiques supérieur ou égal à deux. Les HAP possédant deux cycles aromatiques, définis comme semi-volatiles, sont détectés à la fois sur le filtre

avant et le filtre arrière. Une telle classification avait notamment été définie par [Bari et al., 2010] et confirmée avec ce système de collecte lors de la thèse de L. D. Ngo [Ngo, 2019 ; Ngo et al., 2020].

Afin d'aller plus loin dans l'identification des pics significatifs sur les spectres de masse, tous ceux possédant un rapport signal sur bruit (S/N) supérieur à 3 ont été sélectionnés. La Figure III-15 représente les défauts de masse de chacun des pics identifiés, pour la phase gazeuse et la phase particulaire des émissions.

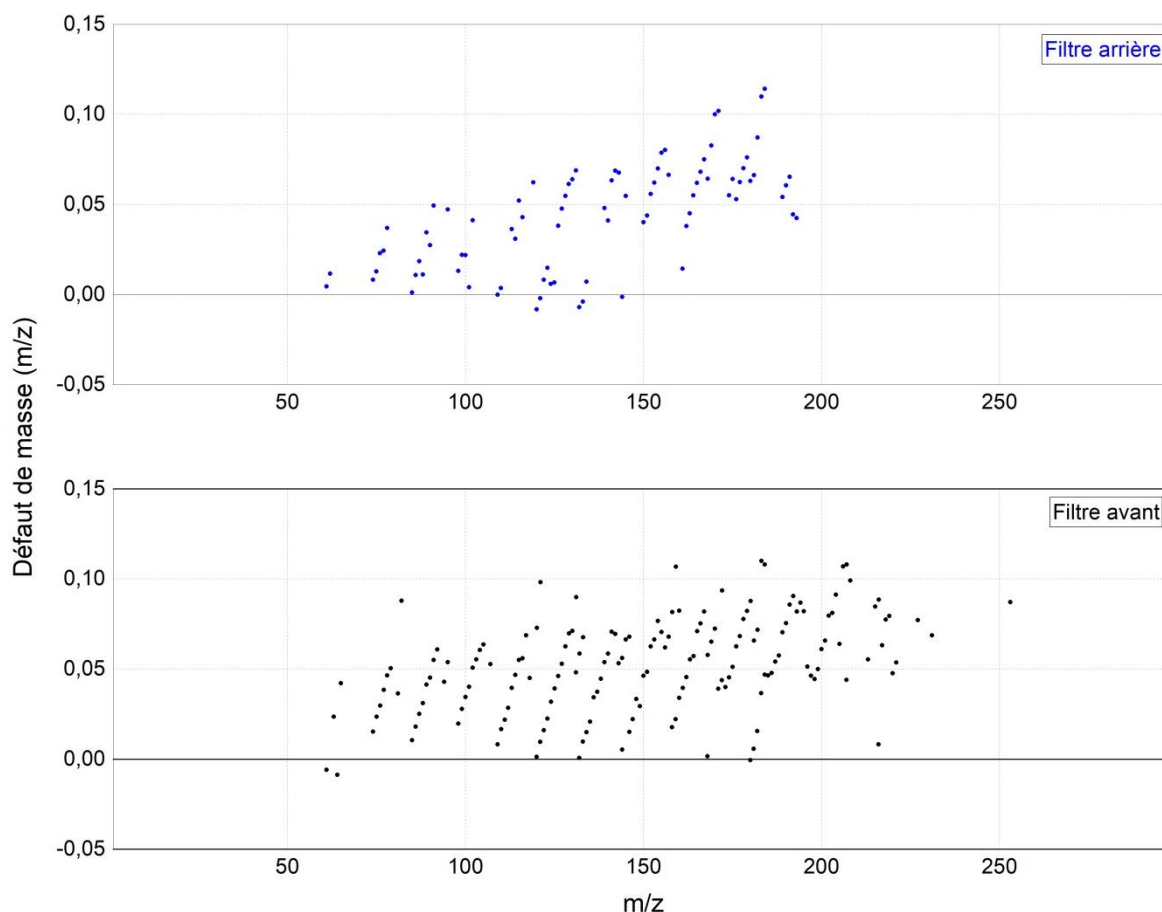


Figure III-15 Graphique des défauts de masse pour la phase particulaire (bas) et la phase gazeuse (haut)

L'ensemble des pics identifiés présentent un défaut de masse positif, représentatif des molécules hydrocarbonés $C_nH_m^+$ en phase gazeuse ou présentes à la surface des particules de suies [Popovicheva et al., 2017 ; Duca et al., 2019]. Ces graphiques de défaut de masse rendent possible l'identification de la majorité des pics, liés aux HAP et à leurs fragments [Fred et al., 1993]. L'ensemble de ces molécules identifiées sont résumées dans le Tableau III-2.

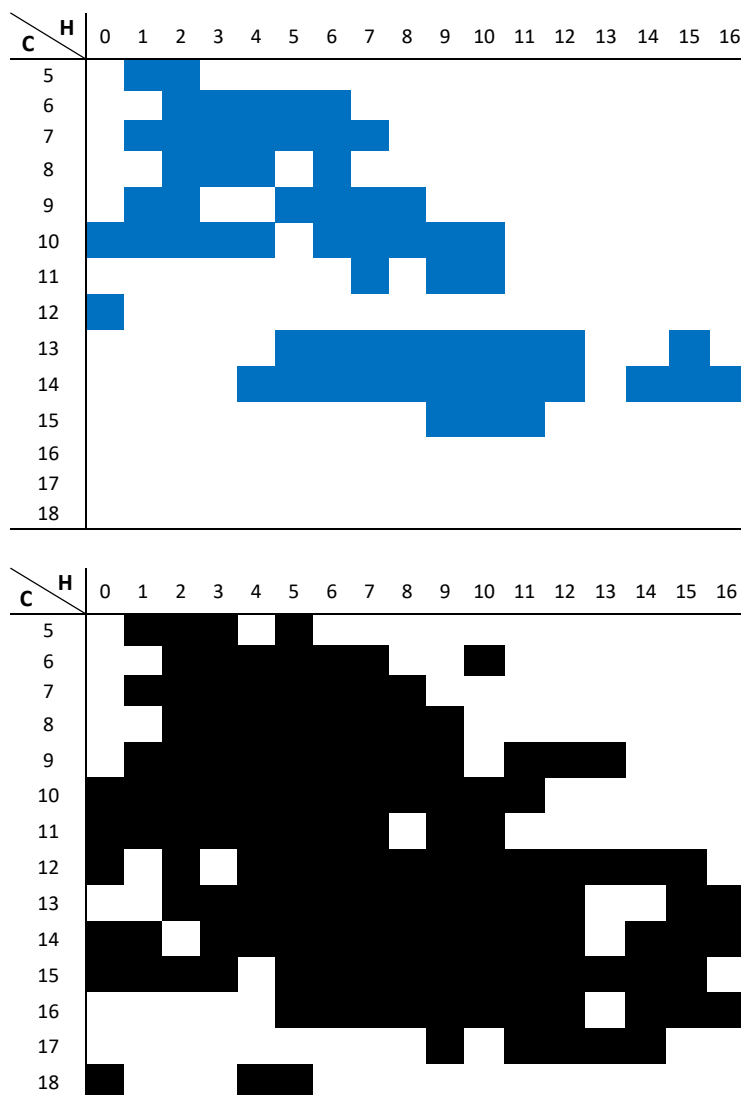


Tableau III-2 Représentation schématique de l'ensemble des molécules hydrocarbonées identifiées pour la phase gazeuse (bleu) ou la phase particulaire (noir) des émissions en sortie du brûleur mini-CAST liquide.

Au-delà des molécules $C_nH_m^+$, les graphiques de défaut de masse ont permis d'identifier les molécules hydrocarbonées possédant un atome d'oxygène, le défaut de masse négatif de l'oxygène ($\Delta m = -0,005085$ u) créant un décalage graphique avec les molécules hydrocarbonées. L'ensemble de ces molécules identifiées sont résumées dans le Tableau III-3, pour la phase gazeuse et la phase particulaire.

Phase particulaire	$C_5H_5O^+$	$C_6H_6O^+$	$C_6H_7O^+$	C_7HO^+	$C_8H_6O^+$	C_9HO^+	$C_9H_7O^+$	$C_9H_8O^+$	$C_9H_9O^+$
	$C_{10}H_4O^+$	$C_{10}H_7O^+$	$C_{10}H_8O^+$	$C_{10}H_9O^+$	$C_{10}H_{10}O^+$	$C_{11}H_{12}O^+$	$C_{12}H_8O^+$	$C_{13}H_9O^+$	$C_8H_{12}O^+$
	$C_9H_{12}O^+$	$C_{14}H_{12}O^+$	$C_{15}H_{10}O^+$	$C_{15}H_{11}O^+$					
Phase gazeuse	$C_6H_7O^+$	C_7HO^+	C_9HO^+	$C_9H_7O^+$	$C_{10}H_4O^+$	$C_{10}H_7O^+$	$C_{10}H_8O^+$	$C_{10}H_9O^+$	$C_{12}H_8O^+$
	$C_{13}H_9O^+$								

Tableau III-3 Liste des molécules oxygénées identifiées dans la phase particulaire et la phase gazeuse des émissions.

L'ensemble de cette première section du chapitre a permis d'appréhender avec plus de précision le fonctionnement de cet outil nouveau et complexe qu'est le brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide » tout en maîtrisant l'utilisation des différentes techniques de caractérisation des particules qui seront utilisées par la suite. L'ensemble des analyses portant sur la reproductibilité, la répétabilité et le bon fonctionnement de l'instrument a été réalisé aux réglages 100/30/2 pour 100 µL/min de carburant, 30 mL/min de propane et 2 L/min d'oxydation. Ce point de fonctionnement a notamment été utilisé lors de la campagne JetScreen qui sera présentée par la suite, afin de comparer les émissions de particules en fonction de la composition chimique du carburant.

III.2. Relation entre la composition du carburant et les émissions du mini-CAST « liquide »

Le brûleur de laboratoire mini-CAST, précédemment caractérisé, a pu être déployé comme source reproductible de particules d'intérêt aéronautique dans le cadre du projet européen JetScreen (<https://cordis.europa.eu/project/id/723525>). Ce projet vise à développer des outils de validation expérimentale dans le but d'évaluer les avantages et risques des carburants alternatifs. L'approche consiste à étudier les variations dans les émissions résultant de la combustion de ces carburants. Au cours de ce projet, des essais à différentes échelles ont été réalisés, en laboratoire et en banc d'essais. Le mini-CAST dont est équipé l'ONERA a ainsi été la source d'aérosols utilisée à l'échelle du laboratoire. Cette partie vise à présenter les caractérisations physiques et chimiques des émissions de particules et de gaz résultant de la combustion de quatre carburants différents : un carburant standard, un carburant hydrotraité, un carburant alternatif et un carburant résultant du mélange entre le carburant standard et le carburant alternatif.

III.2.1. Description expérimentale

Pour réaliser ces mesures, la ligne d'analyse du laboratoire CESAR a été installée en sortie du brûleur mini-CAST. Les émissions sont dans un premier temps diluées par le DI-1000 chauffé à 160°C afin d'éviter la condensation de l'eau. Après cette dilution, les émissions sont acheminées aux premiers instruments par un séparateur en acier inoxydable également chauffé à 160°C. Après ce séparateur, une partie du débit a été utilisée pour mesurer les concentrations en dioxyde de soufre. C'est également à ce niveau qu'auront lieu les prélèvements d'échantillons sur filtres pour les analyses off-line par spectrométrie de masse, afin de prélever l'intégralité des émissions (nvPM + vPM). Le reste du débit est conduit à un lit catalytique, chauffé à 350°C, qui est lui-même connecté à un diluteur DEED. Ces instruments permettent d'isoler et de standardiser les nvPM dans l'écoulement, qui seront alors mesurées par les différents instruments. La concentration en nombre de nvPM est mesurée par le CPC, la concentration massique par la LII et enfin, la distribution en taille est établie par le SMPS+C. Un aperçu de cette ligne de mesure est présenté dans la Figure III-16.

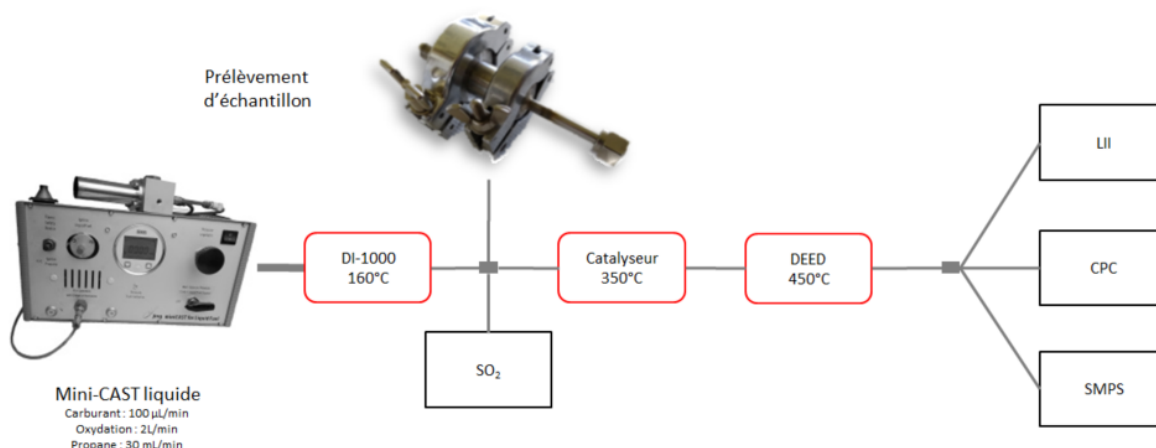


Figure III-16 Représentation schématique de l'installation instrumentale.

Cette étape du projet JetScreen a pour objectif d'évaluer l'impact potentiel de la composition du carburant sur les émissions de particules. Dans le cadre de ce projet, quatre carburants ont été sélectionnés dans l'ensemble des carburants disponibles. Ont ainsi été sélectionnés un carburant usuel, de référence, le Jet A-1 ; un carburant alternatif, réalisé à base d'alcool, l'*alcohol to jet* ATJ ; un Jet A-1 hydrotraité (HT2), sans naphthalènes et à taux de soufre réduit ; et un carburant mélange à 70 % du carburant de référence et 30 % du carburant alternatif. Ces carburants diffèrent notamment en termes de taux de composés aromatiques, de rapport H/C et de taux de soufre. Le Tableau III-4 présente un résumé de ces quatre carburants.

Carburants	Description	Contenu en hydrogène (%)	Contenu en soufre (ppm)
Jet A-1	ASTM D7566	13,99	200
Jet A-1 HT2	15-20% Aromatiques, <0.1% Naphtalènes, 10 ppm S	14,14	10
ATJ-SPK	Alcohol to Jet - Synthetic Paraffinic Kerosene	15,33	0
Jet A-1/30 % ATJ	70% Jet A-1 (Fuel 1) + 30% ATJ-SPK (Fuel 2)	14,44	140

Tableau III-4 Liste des carburants utilisés dans cette étape du projet JetScreen

Les résultats obtenus pour ces quatre carburants seront divisés en deux sections, une portant sur la mesure des gaz et des caractéristiques des nvPM (nombre/taille/masse) et une portant sur la caractérisation chimique par l'intermédiaire de prélèvements sur filtres.

III.2.2. Influence de la composition du carburant sur les émissions de particules non-volatiles

Dans cette section seront présentées les mesures des émissions de particules non volatiles émises lors de la combustion des quatre carburants utilisés sur le brûleur de laboratoire mini-CAST. Les résultats ci-dessous sont en conséquence la concentration massique des particules de suies, leur concentration en nombre ainsi que leur distribution en taille, mesurées pour un débit carburant de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, de propane de 30 mL/min et d'oxydation de 2 L/min . A noter que les résultats présentés ont été corrigés par le facteur de dilution du DEED.

III.2.2.1. Concentration massique de nvPM

Les résultats obtenus avec la LII pour les quatre carburants sont présentés dans la Figure III-17: la concentration massique mesurée est représentée en fonction du carburant (bas) et du ratio hydrogène sur carbone H/C (haut). Cette dernière représentation est comparée à la courbe de tendance établie sur un groupe auxiliaire de puissance (APU pour « auxiliary power unit ») en condition non chargée (NL pour « no load ») [Lobo et al., 2015]. Les résultats introduits ici sont les moyennes des concentrations massiques mesurées sur une période d'environ 7 min. Cette période correspond au temps nécessaire pour établir deux distributions en taille avec le système SMPS+C installé en parallèle.

Les concentrations massiques en particules non volatiles les plus importantes sont obtenues lors de la combustion du carburant standard de référence, 11,52 mg/m^3 , et les plus faibles pour le carburant alternatif, à 1,24 mg/m^3 . Le carburant hydrotraité ainsi que le carburant mélange présentent des émissions intermédiaires à ces deux extrêmes.

Pour une meilleure compréhension, ces concentrations massiques ont été représentées sur la Figure III-17 en fonction du contenu en hydrogène de chaque carburant. Dans ce cas, une corrélation peut être observée, traduisant un maximum d'émission pour le contenu en hydrogène le plus faible et inversement un minimum d'émission lorsque le contenu en hydrogène augmente. La tendance observée est en corrélation avec la littérature [Lobo et al., 2015]. Bien que cette diminution dans les émissions de nvPM soit également liée à la diminution du taux d'aromatique dans le carburant, le contenu en hydrogène (ou ratio H/C) est apparu comme un meilleur paramètre pour étudier le comportement des émissions de nvPM en fonction de la composition du carburant [Lobo et al., 2011 ; Cain et al., 2013]. Les concentrations mesurées sont résumées dans le Tableau III-5.

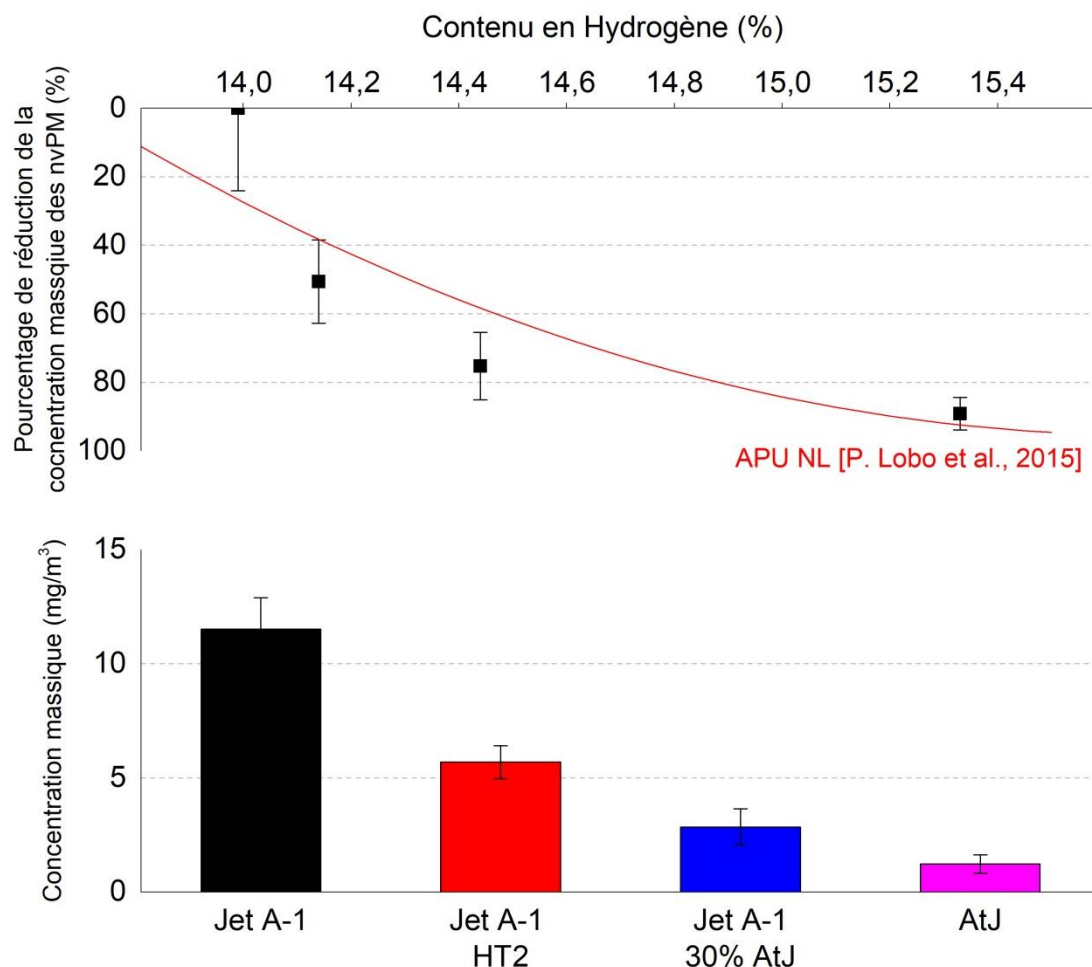


Figure III-17 Mesure de la concentration massique des particules non volatiles en fonction des carburants (bas) et du contenu en hydrogène (haut). Cette dernière représentation est comparée à la courbe de tendance établie sur un APU en condition non chargé [Lobo et al., 2015].

Carburants	Concentration massique des nvPM (mg/m ³)	σ (mg/m ³)
Jet A-1	11,52	1,38
Jet A-1 HT2	5,69	0,71
Jet A-1/30% ATJ	2,85	0,79
ATJ	1,24	0,40

Tableau III-5 Concentrations massiques en particules non volatiles mesurées en fonction du carburant, ainsi que les écarts types respectifs.

Cependant, l'augmentation du contenu en hydrogène dans le carburant est notamment liée à la diminution du contenu en aromatique. Cette augmentation conduit à la variation de la capacité thermique des produits de combustion et impacte la formation des particules de suies dans la flamme [Chalmers et al., 2012 ; Xue et al., 2017 ; Braun-Unkhoff et al., 2017 ; Zheng et al., 2018]. De nombreux autres paramètres peuvent également impacter la formation de ces particules, comme le contenu en paraffines [Corporan et al., 2012 ; Lobo et al., 2015] ainsi que la pression en vapeur saturante [Lobo et al., 2015].

Une tendance similaire a été observée dans la thèse de Linh Dan Ngo lors de la combustion d'un carburant HEFA de synthèse sur ce même brûleur [Ngo, 2019] mais également sur les émissions d'un turboréacteur [Lobo et al., 2011 ; Speth et al., 2015].

III.2.2.2. Concentration en nombre des nvPM

Les résultats obtenus sur la concentration en nombre de particules non volatiles par le CPC sont présentés dans la Figure III-18, en fonction du carburant (bas) et en fonction du contenu en hydrogène (haut). Comme dans le cas de la mesure de la concentration massique, ces résultats sont la moyenne des mesures réalisées sur une période de 7 minutes.

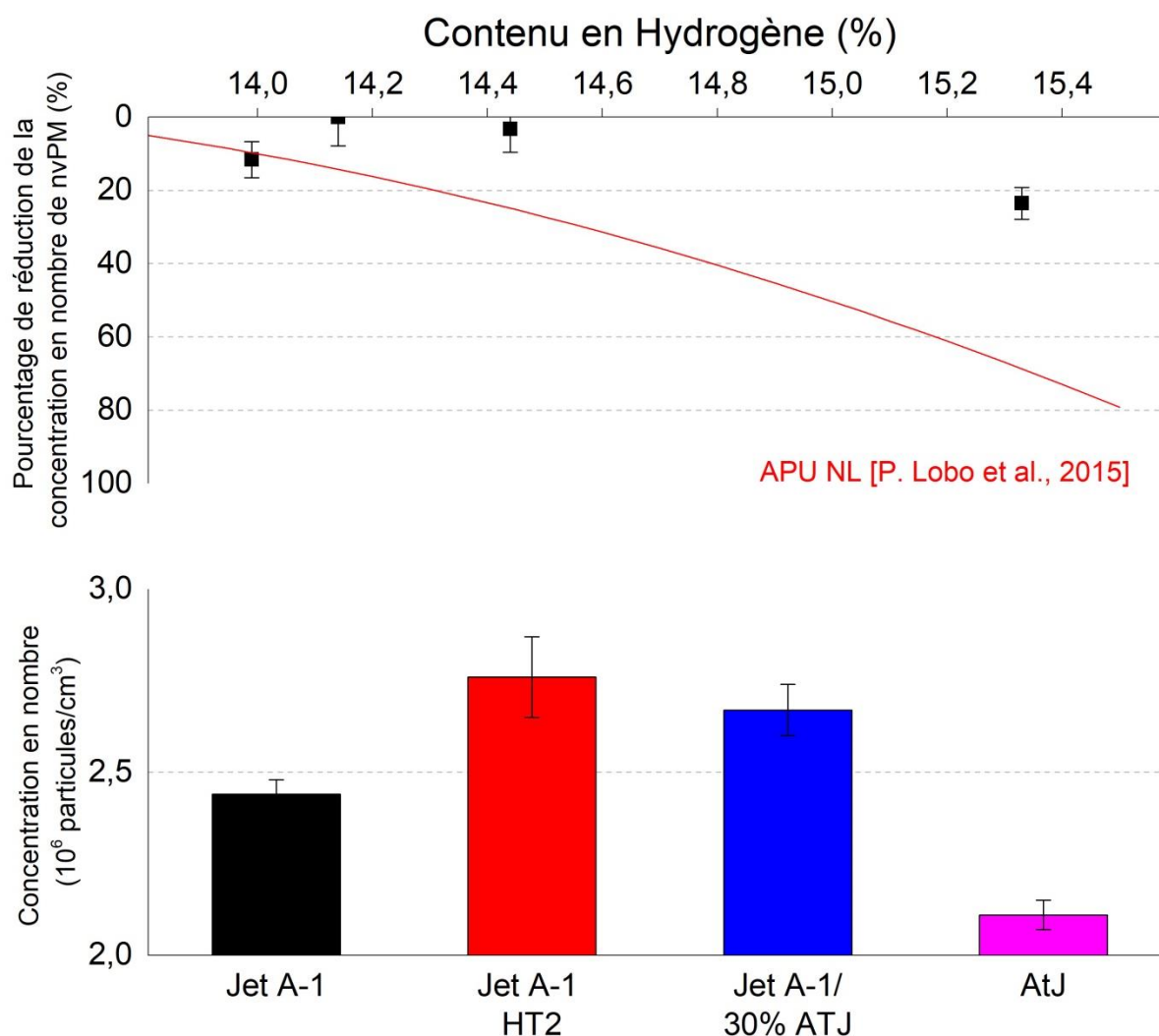


Figure III-18 Mesure de la concentration en nombre des particules non volatiles en fonction des carburants (bas) et du contenu en hydrogène (haut). Cette dernière représentation est mise en parallèle de la courbe de tendance établie sur un APU en condition non chargé [Lobo et al., 2015].

Le comportement obtenu est différent de celui observé avec les mesures de concentrations massiques. En effet, la concentration maximale en nombre de particules non volatiles est observée lors de la combustion du carburant hydrotraité, tandis que la concentration minimale apparaît lors de la combustion du carburant alternatif AtJ. La combustion du carburant de référence conduit à une

concentration en nombre de particules intermédiaire à celles rencontrées dans les cas de ces deux carburants. Les émissions issues de l'utilisation du carburant mélange présentent une concentration en nombre de particules supérieure à celle mesurée lors de la combustion séparée des deux carburants qui le composent, ce qui est contre-intuitif et va à l'encontre des observations réalisées dans la littérature. La courbe de tendance déterminée sur un APU par Lobo et al. [Lobo et al., 2015] propose une diminution de la concentration en nombre de nvPM avec l'augmentation du ratio H/C. Dans l'hypothèse que le comportement du CAST concorde avec celle de l'APU au regard de la variation des émissions de nvPM en fonction de la composition du carburant, comme il a pu être observé dans la Figure III-17, un doute sur la mesure de la concentration en nombre lors de la combustion du Jet A-1 de référence peut être appliqué. Comme les mesures de concentration en nombre (Figure III-18) et de concentration massique (Figure III-17) ont été réalisées en parallèle, la diminution de la concentration en nombre des particules par rapport à leur concentration massique dans le cas du Jet A-1 peut s'expliquer par un dysfonctionnement du diluteur DEED, engendrant un taux de dilution des émissions différent lors de la mesure. Les mesures des concentrations en nombre correspondant à la Figure III-18 sont résumées dans le Tableau III-6.

Carburants	Concentration en nombre des nvPM (10⁶ particules/cm³)	σ (10⁶ particules/cm³)
Jet A-1	2,44	0,04
Jet A-1 HT2	2,76	0,11
Jet A-1/30% ATJ	2,67	0,07
ATJ	2,11	0,04

Tableau III-6 Concentrations en nombre de particules non volatiles mesurées en fonction du carburant, ainsi que les écarts types respectifs.

III.2.2.3. Distribution en taille

Les distributions en taille des particules non volatiles établies pour chacun des carburants sont présentées dans la Figure III-19. Ces distributions sont les moyennes de deux acquisitions.

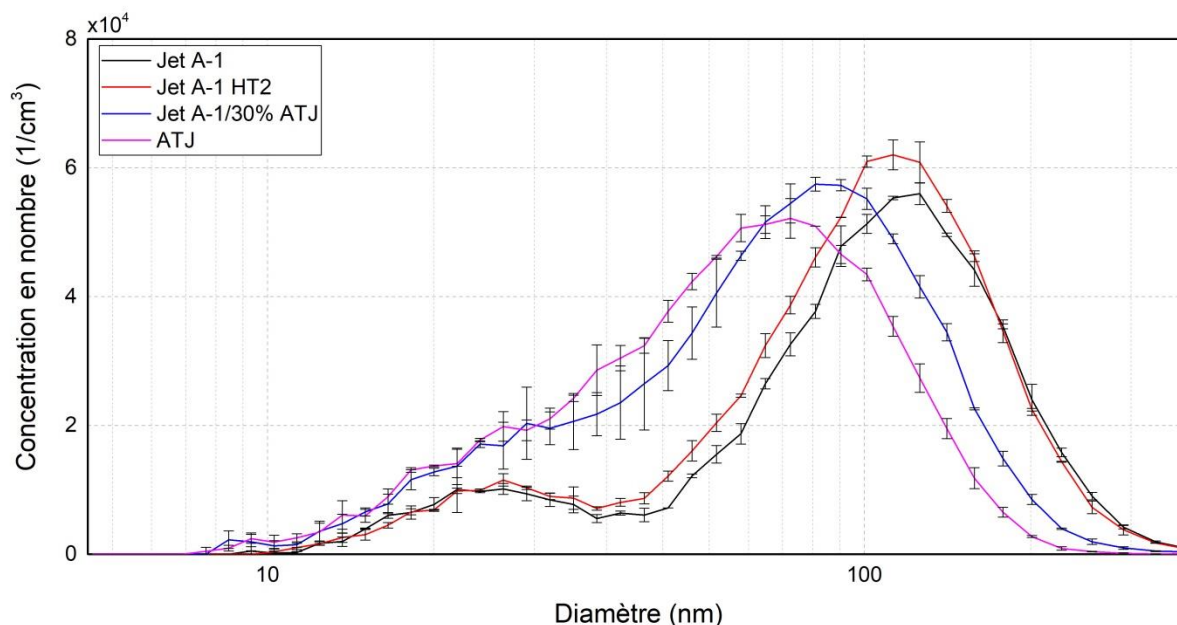


Figure III-19 Distributions en taille des particules non volatiles en fonction des carburants.

Comme il a été vu dans la section 0, à ce point de fonctionnement du mini-CAST les distributions en taille sont bimodales, et ce pour les quatre carburants. Le premier mode, situé à un diamètre géométrique moyen de 25 nm, correspond à la seconde flamme de carburant présente au niveau de la flamme de propane. La comparaison entre les carburants sera alors réalisée sur le mode principal localisé à environ 100 nm.

Les particules non volatiles produites par la combustion des carburants Jet A-1 et Jet hydrotraité présentent une distribution en taille similaire, avec un mode principal à un diamètre de 110 nm. L'intensité de ce mode, légèrement inférieure pour le carburant de référence, vient corrélérer les mesures précédentes obtenues avec le CPC. En revanche, le diamètre correspondant au mode principal diminue lors de la combustion du carburant alternatif AtJ à un diamètre de 75 nm. De même lors de la combustion du carburant mélange, le diamètre obtenu est intermédiaire au cas de référence et au cas du carburant alternatif avec un diamètre de 83 nm.

Cette diminution du diamètre géométrique moyen du mode principal est liée à l'augmentation du contenu en hydrogène et à la diminution du contenu en composés aromatiques dans le carburant. La réduction du diamètre géométrique moyen des nvPM lors de la combustion de carburant alternatif est en corrélation avec les études antérieures [Brem et al., 2015 ; Speth et al., 2015 ; Moore et al., 2014 ; Jonsdottir et al., 2019 ; Durdina et al., 2019].

En revanche, il est intéressant de revenir sur la comparaison des émissions obtenues lors de la combustion de Jet A-1 et de Jet hydrotraité. En effet, le diamètre géométrique moyen des particules non volatiles émises par leur combustion est similaire. Cependant la concentration en nombre mesurée est plus importante dans le cas du carburant hydrotraité, et la concentration massique mesurée est plus importante dans le cas du carburant de référence. Ces variations dans les caractéristiques des émissions de nvPM viennent appuyer l'hypothèse d'une variation du taux de dilution des émissions imposé par le DEED lors des mesures.

Pour compléter cette approche sur les nvPM, les filtres récoltés pour chaque carburant seront analysés par spectrométrie de masse. Ces résultats, présentés en section 0.3, seront utilisés pour

mieux comprendre comment la composition du carburant va impacter la composition chimique des émissions qui résultent de sa combustion.

III.2.2.4. Concentration de SO₂

Les résultats mesurés par le détecteur de soufre, localisé en amont du lit catalytique, sont présentés dans la Figure III-20 pour chacun des carburants utilisés et dans la Figure III-21 en fonction du taux de soufre présent dans le carburant, ainsi que de son contenu en hydrogène. Les valeurs présentées ici ont été corrigées par le facteur de dilution du DI-1000.

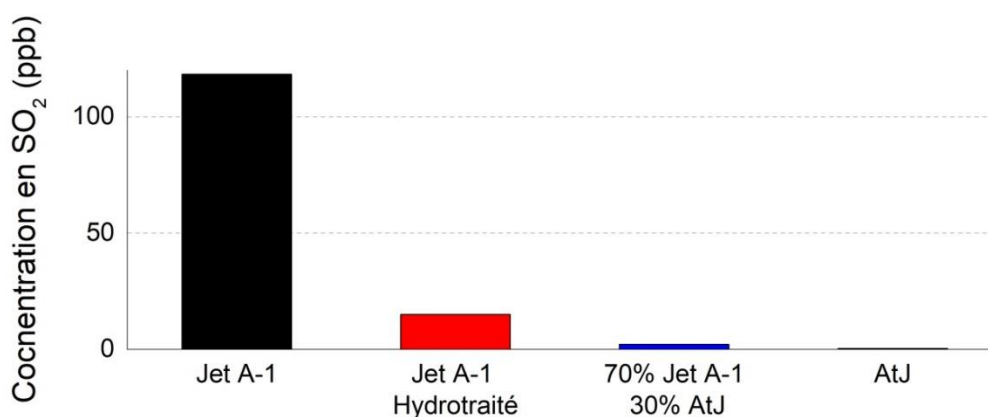


Figure III-20 Concentrations en SO₂ mesurées dans les émissions des différents carburants utilisés.

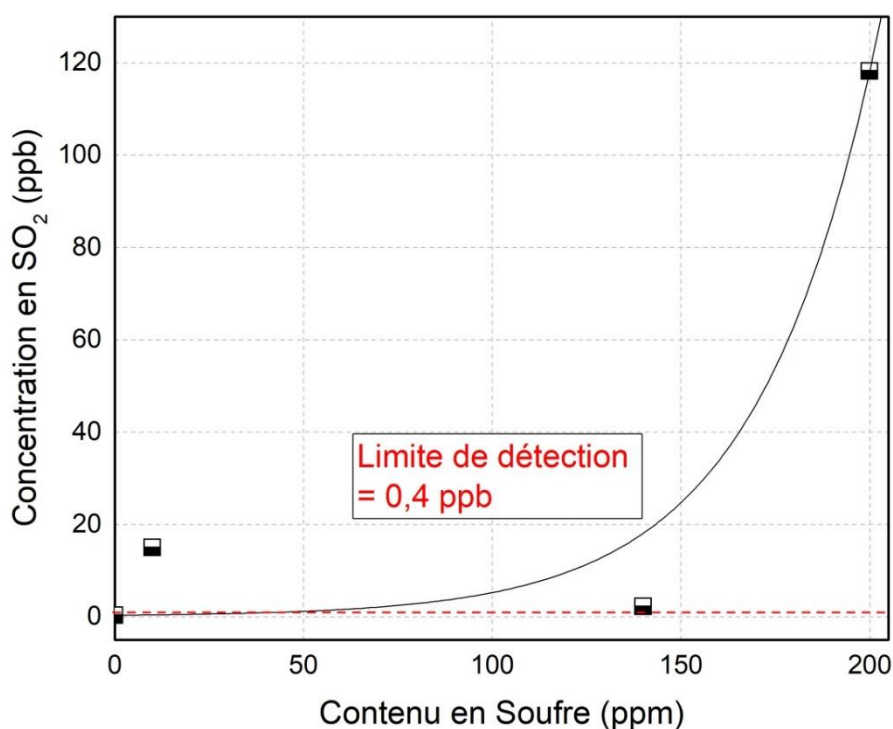


Figure III-21 Concentrations en SO₂ mesurées pour chacun des carburants, en fonction du taux de soufre qu'ils contiennent. La ligne pointillée représente la limite théorique de détection de l'instrument.

Les concentrations en dioxyde de soufre les plus importantes ont été mesurées lors de la combustion de Jet A-1 standard, carburant contenant le taux de soufre le plus important (200 ppm). Les concentrations les plus faibles (proches de zéro) ont été obtenues lors de la combustion de carburant alternatif qui ne contient pas de soufre dans sa composition. Celles liées au carburant mélange et au carburant hydrotraité présentent un niveau d'émission intermédiaire. En revanche, en s'intéressant à l'évolution des émissions de SO₂ en fonction de la teneur en soufre, la tendance observée n'est pas linéaire comme on pourrait s'y attendre. Une explication à ce phénomène pourrait notamment être liée aux émissions de SO₂ du mini CAST qui sont faibles à cause de sa faible consommation en carburant. Pour un carburant standard possédant un taux de soufre plus important, les émissions de dioxyde de soufre sont détectées par l'instrument. Cependant, pour les 3 autres carburants qui présentent un taux de soufre plus faible, les émissions sont à la limite de détection de l'instrument. La limite théorique de l'instrument est de 0,4 ppb, or la limite observée lors de son utilisation est plutôt de l'ordre de quelques ppb. Cette limite provient notamment du fait que la calibration de l'instrument a été réalisée avec 800 ppb de SO₂, correspondant à l'ordre de magnitude rencontré lors des essais sur des turboréacteurs. Dans le cas du mini-CAST « liquide », qui n'est pas représentatif de la conversion du soufre en SO₂, les émissions rencontrées sont plus bien plus faibles et l'instrument ne permet pas d'assurer une bonne précision de mesure à ce niveau de détection. Les valeurs des concentrations mesurées sont répertoriées dans le Tableau III-7.

Carburants	Concentration en SO ₂ (ppb)
Jet A-1	118,21
Jet A-1 HT2	15,03
Jet A-1/30% ATJ	2,24
ATJ	0,36

Tableau III-7 Concentrations en dioxyde de soufre mesurées en fonction du carburant.

III.2.3. Impact de la composition du carburant sur les caractéristiques chimiques des émissions

Dans le but de mieux comprendre comment la composition du carburant influe sur les émissions résultant de sa combustion, des prélèvements sur filtres ont été effectués. Analysés par spectrométrie de masse, ils permettront alors de compléter la première approche précédente réalisée sur les nvPM en s'intéressant directement à la composition chimique des émissions.

Les prélèvements ont ainsi été opérés pour le carburant de référence Jet A-1, pour le carburant mélange et pour le carburant alternatif AtJ. Ils ont été réalisés aux mêmes points de fonctionnement que lors de la précédente étude, c'est-à-dire pour un débit carburant de 100 µL/min, de propane de 30 mL/min et d'oxydation de 2 L/min et ce pour une durée de 1 min. Les filtres obtenus sont présentés dans la Figure III-22.

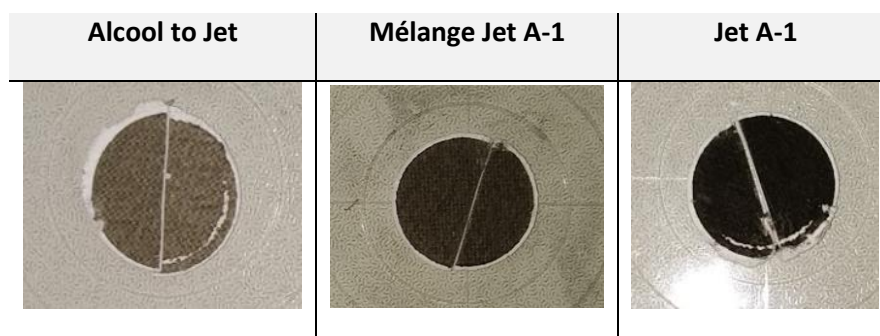


Figure III-22 Photos des filtres avant récoltés lors de la combustion de Jet A-1, d'Alcool to Jet et de carburant mélange pour un temps de prélèvement de 1 min.

Les analyses de ces filtres, ainsi que des filtres arrière correspondants, ont été réalisées par spectrométrie de masse au laboratoire PhLAM de l'Université de Lille. L'instrument utilisé est le spectromètre Jordan TOF Products (voir section II.4). Il propose une résolution en masse de l'ordre de $m/\Delta m = 1000$, suffisante pour observer les composés visés, les HAP [Focsa et al., 2006 ; Moldanova et al., 2009 ; Faccinnetto et al., 2011 ; Faccinnetto et al., 2015 ; Irimiea et al., 2018 ; Duca et al., 2019].

III.2.3.1. Spectres de masse

Dans cette section seront présentés les résultats obtenus en polarité positive des analyses par spectrométrie de masse pour la phase particulaire des filtres avant récoltés pour le carburant Jet A-1, l'AtJ et le carburant mélange. Les filtres arrière collectés n'ayant pas pu fournir d'information concluante, les analyses se sont focalisées uniquement sur ces filtres avant. L'objectif est d'identifier les composés chimiques présents sur les filtres ainsi que les variations dans la composition chimique des émissions, en fonction de celle des carburants. Afin de lisser les variations liées aux mesures (hétérogénéité de la surface du filtre, variation de la fluence des lasers), les acquisitions des spectres ont été réalisées trois fois pour chacun des cas, et les spectres ici présentés dans la Figure III-23 sont la moyenne de ces trois acquisitions.

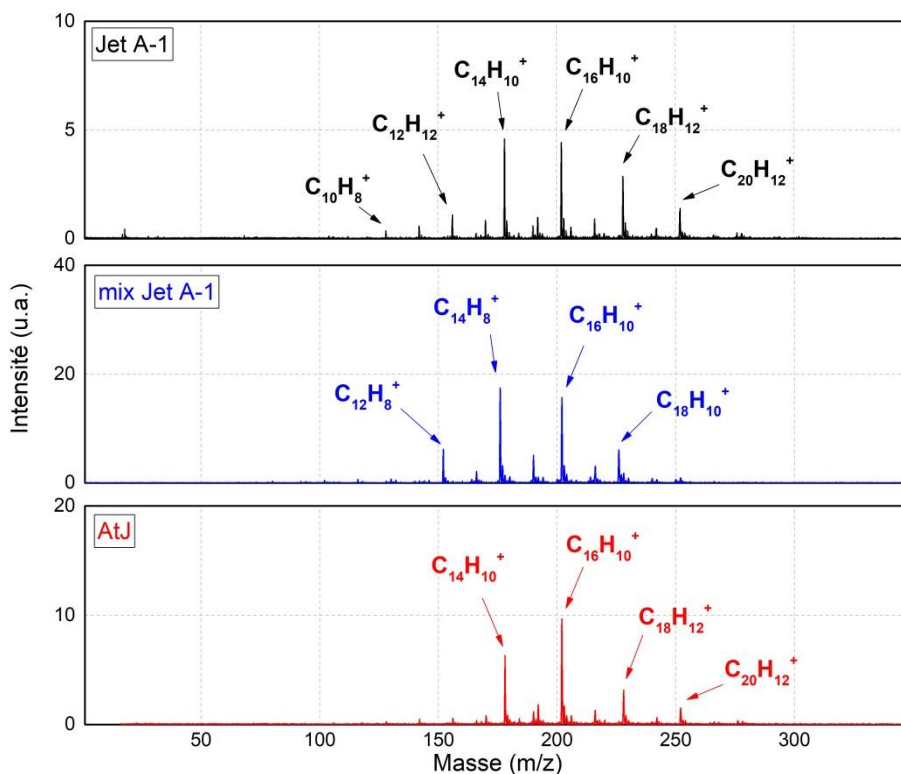


Figure III-23 Spectre de masse de la phase particulaire des émissions résultant de la combustion de Jet A-1 (noir), d'AtJ (rouge) et du carburant mélange (bleu) par le mini-CAST liquide (100/30/2).

Les composés visés étant principalement les composés aromatiques, ces analyses ont été réalisées en polarité positive, à une longueur d'onde du laser de désorption et du laser d'ionisation de 266 nm. Parmi ces composés aromatiques, les pics présentant les intensités les plus importantes sont liés aux HAP, et ce lors de la combustion des trois carburants. Dans le cas de l'analyse de la phase particulaire, pour le cas de ces trois carburants, les pics les plus importants sont ainsi liés au naphthalène ($C_{10}H_8$; m/z 128), l'anthracène ($C_{14}H_{10}$; m/z 178), le pyrène ($C_{16}H_{10}$; m/z 202), le benzo(a) anthracène ($C_{18}H_{10}$; 228) et le benzo(a) pyrène ($C_{20}H_{12}$; m/z 252).

Des variations d'intensités peuvent être observées entre les trois cas pour l'ensemble de ces composés. Le pic lié au naphthalène est ainsi plus intense lors de la combustion de carburant standard que dans le cas du carburant alternatif et carburant mélange. A l'inverse pour le pic lié au pyrène qui est plus intense lors de la combustion du carburant mélange. Une première visualisation de ces spectres semble indiquer une composition chimique relativement semblable sur les trois filtres, avec une tendance à la formation de composés aromatiques moins volatiles dans le cas du carburant alternatif en accord avec des observations préliminaires réalisées dans le cadre de la thèse de L. D. Ngo [Ngo, 2019].

III.2.3.2. Identification des espèces chimiques

L'objectif suivant a été de sélectionner un maximum de pics sur les spectres de masse, et d'identifier les molécules qui leur sont associées. Pour cela, l'ensemble des pics présentant une intensité supérieure à un ratio signal sur bruit (S/N) de 3 ont été sélectionnés. Ces pics ont alors été représentés dans la Figure III-24, permettant de visualiser leur défaut de masse respectif. Ce graphique

a été présenté dans un premier temps avec les résultats bruts (haut, calibration « grossière »), puis en corrigeant une seconde fois la calibration après l'attribution des molécules liées aux pics principaux.

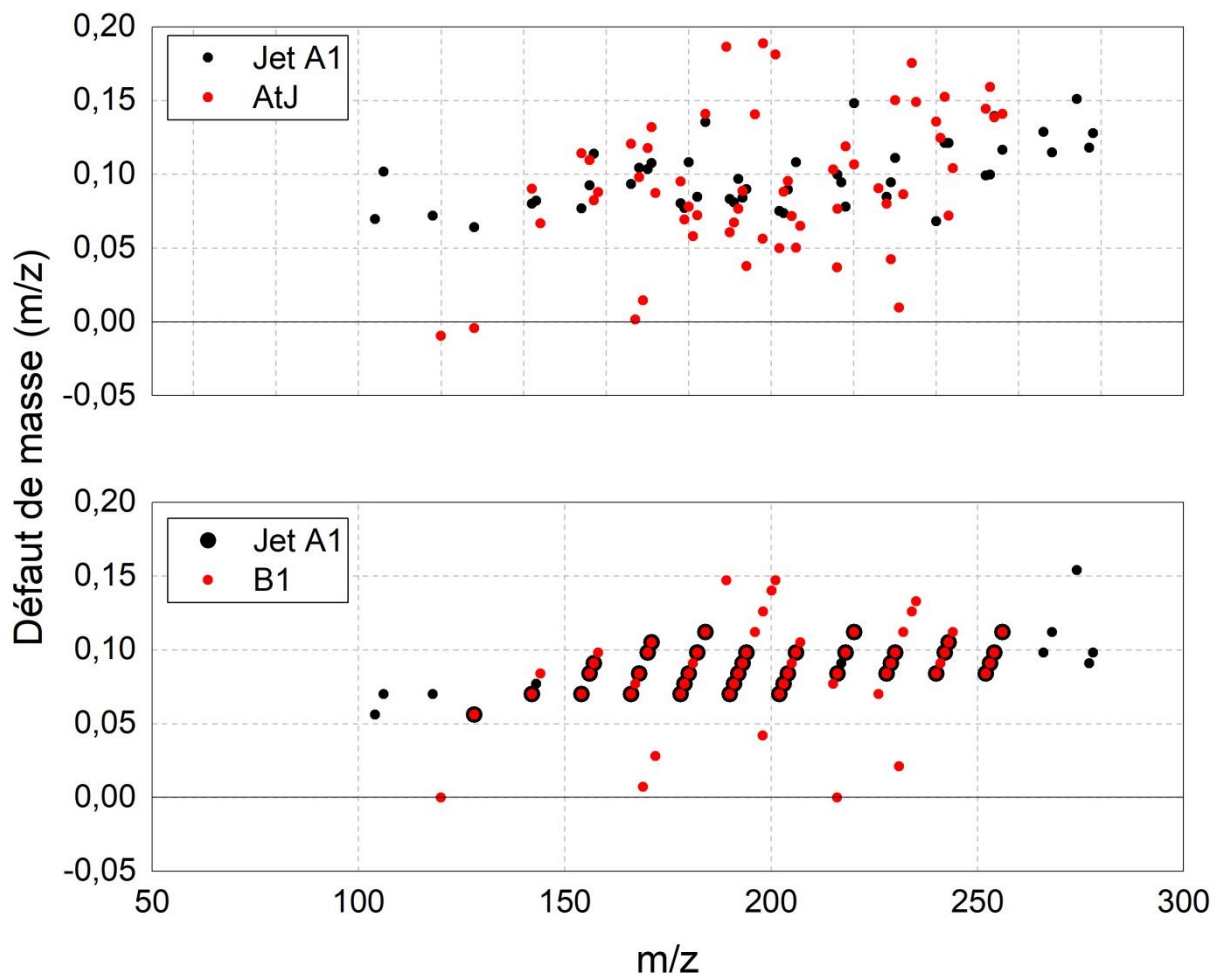


Figure III-24 Graphique de défaut de masse pour la phase particulaire des émissions liées à la combustion de Jet A-1 et d'AtJ, établis suite à une première calibration grossière (haut) puis par une calibration plus fine (bas).

Le premier graphique de défaut de masse a montré une calibration insuffisante, qui a été corrigée au fur et à mesure que les pics ont été identifiés. Ces pics présentent tous un défaut de masse nul, caractéristique des C_n , ou positifs caractéristique des C_nH_m . L'ensemble des molécules détectées ont alors pu être déterminées et sont représentées dans le Tableau III-8 en fonction du nombre d'atomes de carbone et du nombre d'atomes d'hydrogène, en noir pour celles correspondant au Jet A-1, en rouge pour celles correspondant à l'AtJ et en orange pour celles présentes dans les deux cas. La technique de spectrométrie de masse utilisée (de résolution relativement modeste) n'a pas permis de détecter la présence de composés oxygénés.

c \ H	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

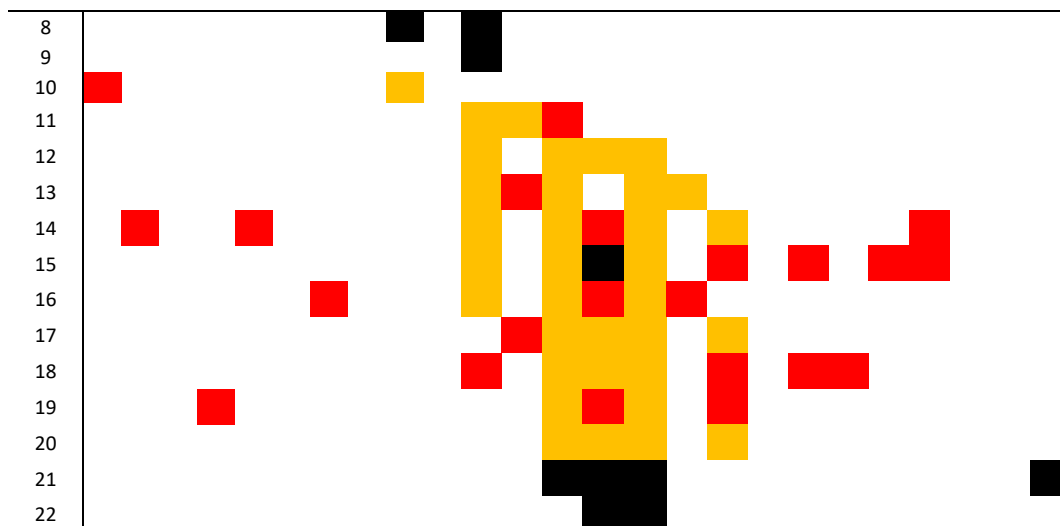


Tableau III-8 Représentation schématique de l'ensemble des molécules hydrocarbonées identifiées pour le carburant Jet A-1 (noir) et l'AtJ (rouge) ainsi que les molécules communes aux deux (orange) en sortie du brûleur mini-CAST liquide.

Les molécules qui ont été retrouvées dans les émissions du carburant alternatif et du Jet A-1 sont principalement les HAP possédant 3 et 4 cycles aromatiques comme l'antracène et le pyrène ainsi que les molécules hydrocarbonées résultant de leur fragmentation [Fred et al., 1993]. A la surface du filtre récolté dans le cas du Jet A-1 vont également être identifiés des molécules possédant un nombre de carbones moins important (C_8H_n ; C_9H_n) ou plus important ($C_{21}H_n$; $C_{22}H_n$) que dans le cas de l'AtJ.

III.2.3.3. Approche semi-quantitative

Une fois l'ensemble des pics sur les spectres de masse identifiés, l'objectif a été de réaliser une étude semi-quantitative afin de mieux comprendre et interpréter la formation des HAP en fonction de la composition du carburant et notamment de son rapport H/C, relatif à son contenu en hydrogène, comme cela avait pu être fait lors du projet MERMOSE [Delhaye et al., 2017]. Les HAP ont été sélectionnés relativement à la liste fournie dans [Duca et al., 2019]. Les intensités des pics ont été normalisées par le nombre total d'ions (NTI) de chacun des spectres de masse. Ces intensités normalisées ont été sommées par famille d'HAP, séparées entre ceux possédant une masse supérieure au pyrène (m/z 202), inférieure à l'antracène (m/z 178), ou intermédiaire, dans le but d'observer leur répartition sur les spectres de masse en fonction du carburant utilisé. Ces valeurs sont regroupées dans la Figure III-25. Cette représentation permet de mettre en évidence une diminution de l'intensité du signal lié aux HAP lors de la combustion de carburant alternatif, provenant principalement de la réduction du taux de composés aromatiques présents dans le carburant. Le signal lié aux HAP semble cependant plus important sur des masses localisées autour du pyrène et de l'antracène lors de la combustion de l'AtJ.

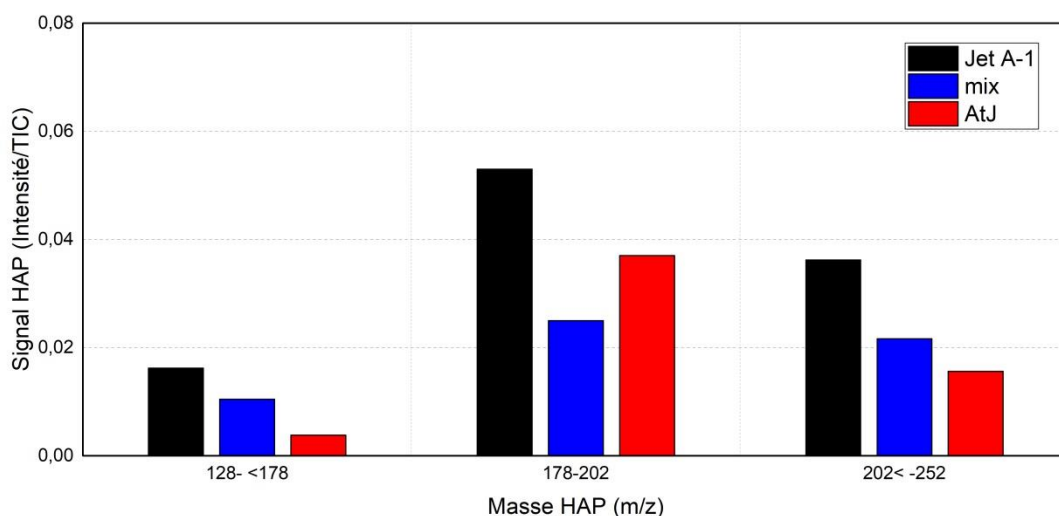


Figure III-25 Sommes des intensités des HAP, regroupées selon leur ratio m/z, normalisées par le nombre total d'ions détectés sur chacun des spectres de masse.

Cette représentation permet de mettre en évidence une diminution de l'intensité du signal lié aux HAPs lors de la combustion de carburant alternatif, provenant principalement de la réduction du taux de composés aromatiques présents dans le carburant. Le signal lié aux HAP semble cependant plus important sur des masses localisées autour du pyrène et de l'anthracène lors de la combustion de l'AtJ.

Pour aller plus loin, la somme des intensités liées à l'ensemble des HAP, normalisées par le nombre total d'ions, a été représentée pour chacun des carburants, en fonction de son contenu en hydrogène (Figure III-26). Cette approche a notamment comme objectif de comprendre si la technique de spectrométrie de masse, au-delà de l'identification des espèces chimiques, peut être utilisée, par cette méthodologie « simple », pour évaluer les variations de concentrations des composés sélectionnés, comme ici avec la concentration en HAP. Les valeurs ainsi obtenues ont été comparées à celles obtenues (par LII) dans la section III.2.2.1 sur la concentration massique des nvPM émises en fonction du contenu en hydrogène du carburant. Une excellente corrélation est observée entre les deux méthodes, ce qui valide notre approche par L2MS.

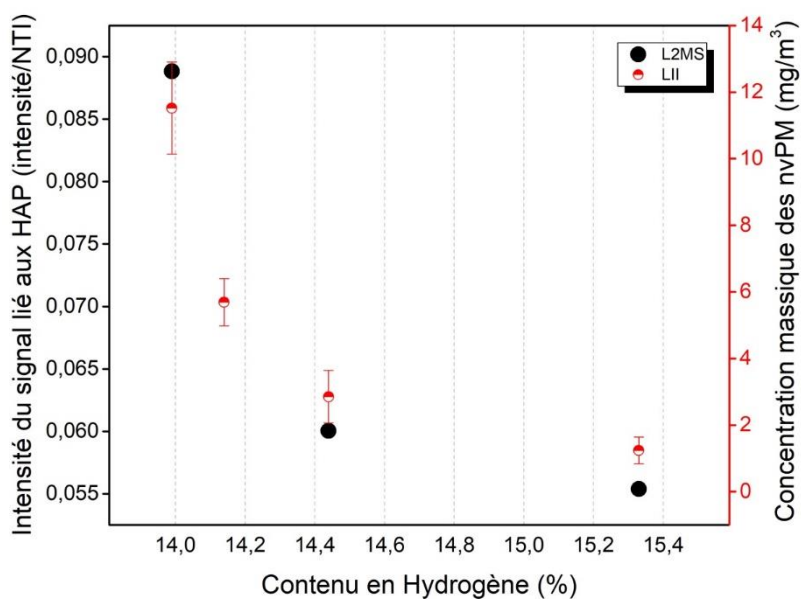


Figure III-26 Intensité relative de l'ensemble des HAP détectés par L2MS (signaux normalisés par le NTI), en fonction du contenu en hydrogène du carburant (noir) ; Concentration massique des nvPM mesurées par LII pour chacun des carburants, en fonction du contenu en hydrogène (rouge).

La figure 26 permet d'apporter plusieurs conclusions. La première est que la technique de spectrométrie utilisée, possédant une résolution moins importante que le spectromètre de masse haute résolution employé dans la section précédente, a rendu possible non seulement la détection des composés chimiques ciblés, à savoir les HAP, mais également d'appréhender une tendance quant à la variation de leur concentration en fonction de la composition chimique du carburant. Et la deuxième est que la tendance observée avec cette technique de caractérisation vient corrélérer avec les tendances observées sur les nvPM avec les techniques de caractérisation conventionnellement déployées lors de la caractérisation des moteurs aéronautiques. Les HAP étant considérés comme les principaux précurseurs des particules de suies, il est ainsi possible de relier la réduction de leur formation lors de la combustion du carburant alternatif à la réduction de la formation des nvPM.

III.3. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de valider l'utilisation des différentes techniques de caractérisation des émissions, et notamment des techniques « non conventionnelles » reposant sur une analyse de la composition chimique des émissions par spectrométrie de masse. Une telle approche visait principalement à justifier de leur utilisation à l'échelle du laboratoire, dans le but de les déployer par la suite lors de campagnes expérimentales à plus grande échelle. Pour cela, la source de combustion de carburant aéronautique utilisée a été le brûleur mini-CAST « liquide », une version modifiée du mini-CAST « gaz » permettant la combustion de carburant aéronautique en conditions atmosphériques.

Dans un premier temps, les différentes techniques de caractérisation des émissions ont été employées dans le but de tester cette nouvelle source de combustion, d'appréhender ses limites de

fonctionnement ainsi que l'impact des variations de ses différents débits de gaz en entrée sur les émissions. Des filtres ont également été récoltés en sortie de ce brûleur, dans l'objectif d'identifier la composition chimique des émissions produites lors de la combustion de carburant aéronautique dans le mini-CAST « liquide », mais également dans l'objectif de s'approprier cette méthode de caractérisation « non conventionnelle » avec l'utilisation du HR-L2MS.

Dans un second temps, ce brûleur a été utilisé comme source de combustion dans le cadre de la première partie du projet JetScreen, projet visant à comprendre comment la composition chimique du carburant va impacter les émissions. Pour débiter, les méthodes de caractérisation conventionnellement utilisées en aéronautiques ont permis de mettre en évidence une réduction de la concentration massique, de la concentration en nombre et de la taille des particules non volatiles lors de l'augmentation du contenu en hydrogène dans le carburant, augmentation liée à une diminution du taux de composés aromatiques. Les filtres prélevés ont ensuite été analysés par spectrométrie de masse, en s'intéressant particulièrement aux HAP formés lors de la combustion de chacun des carburants. En choisissant une approche semi-quantitative, cette technique de caractérisation a permis de mettre en évidence une réduction de la concentration en HAP sur les filtres lors de la combustion de carburant alternatif. Cette diminution suit notamment la tendance précédemment observée sur la réduction des nvPM lors de l'augmentation du contenu en hydrogène dans le carburant.

En retrouvant une tendance similaire entre les deux méthodes de caractérisation des émissions, ce premier chapitre a montré des résultats prometteurs quant à l'utilisation de telles méthodes qui seront par la suite appliquées à l'échelle de la chambre de combustion dans le chapitre 4, puis du moteur d'hélicoptère dans le chapitre 5.

Chapitre IV Caractérisation des émissions à l'échelle du banc de combustion

IV.1. Impact de la composition du carburant

Les différentes techniques expérimentales de caractérisation des émissions ont montré une réduction du diamètre géométrique moyen des particules ainsi que de leur concentration massique lors de la combustion de carburant alternatif sur le brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide » possédant un taux de composés aromatiques nul ou moindre dans le cas de mélange avec un carburant usuel. Les résultats obtenus ont ainsi présenté une bonne corrélation avec la littérature, justifiant alors l'utilisation du brûleur de laboratoire comme première approche expérimentale.

Cependant, dans un objectif de représentativité des émissions retrouvées en sortie d'un moteur d'avion, il est nécessaire de réaliser la combustion de ces différents carburants en conditions réelles de pression et de température. Le Tableau I-1 résume quelques expériences portant sur l'utilisation de carburants alternatifs sur moteurs réels, montrant une réduction des émissions de particules de suie lors de la diminution du taux de composés aromatiques présent dans le carburant (Figure I-13). A noter que selon les différentes études, ces résultats peuvent être présentés en fonction du rapport H/C du carburant, montrant ainsi une meilleure corrélation [Lobo et al., 2015 ; Xue et al., 2017].

Dans la continuité de ces études présentes dans la littérature, et afin de compléter l'approche réalisée lors du chapitre précédent, la combustion de différents carburants usuels et alternatifs a eu lieu sur le banc M1 de l'ONERA. Cette approche a pour but d'analyser l'impact de la composition chimique du carburant sur les émissions de nvPM, mais également sur la composition chimique des émissions par l'intermédiaire de prélèvements sur filtres et d'analyses par spectrométrie de masse.

IV.1.1. Description expérimentale

IV.1.1.1. Installation utilisée

Cette campagne de mesure fait partie de la deuxième étape du projet JetScreen, qui vise à évaluer l'impact de la composition du carburant sur les émissions de particules non volatiles. Pour cela, les 4 carburants utilisés dans la première étape du projet sur le brûleur mini-CAST « liquide » ont été brûlés sur le banc de combustion M1 dans une chambre tubulaire fournie par Safran Aircraft Engine. Le carburant est injecté dans la chambre de combustion par un système de double injecteur, l'injecteur principal et un injecteur pilote, utilisé notamment pour l'allumage de la flamme de kérosène. Une vue de cette chambre est présentée dans la Figure IV-1.

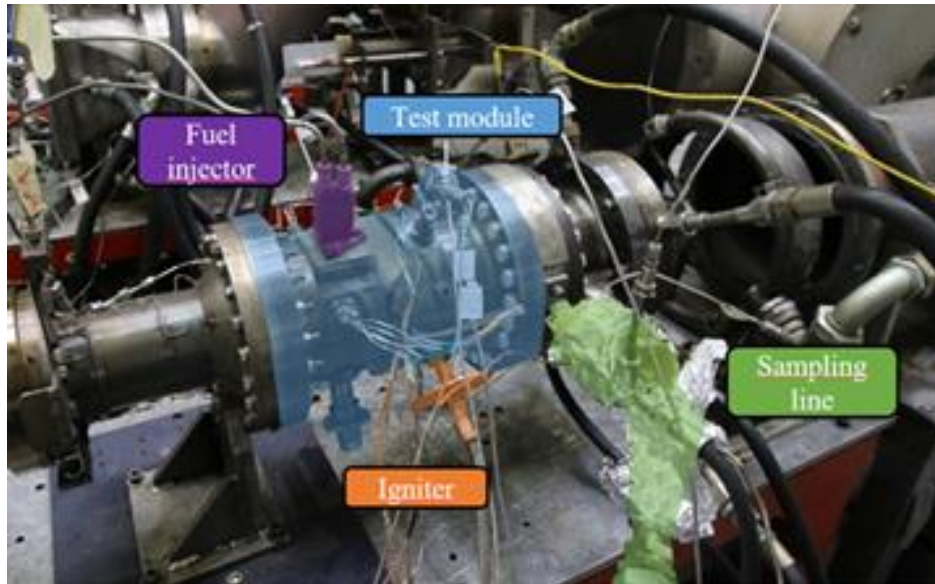


Figure IV-1 Chambre de combustion tubulaire, banc M1, ONERA Palaiseau (Rapport JetScreen, 2020).

Une sonde de prélèvement est installée dans la chambre au niveau de la flamme pour récolter les émissions de gaz et de particules résultants de la combustion des différents carburants. Une partie du débit est transportée jusqu'à la baie d'analyse des gaz liée aux installations expérimentales de l'ONERA et mesurant les concentrations en NO_x , en CO, en CO_2 et en composés imbrûlés. L'autre partie de ce débit est acheminé par deux lignes de 8 m et 2 m chauffées à 160°C , afin d'éviter la condensation, jusqu'à la ligne mobile d'analyse des particules. L'ensemble de ce dispositif est représenté dans la Figure IV-2.

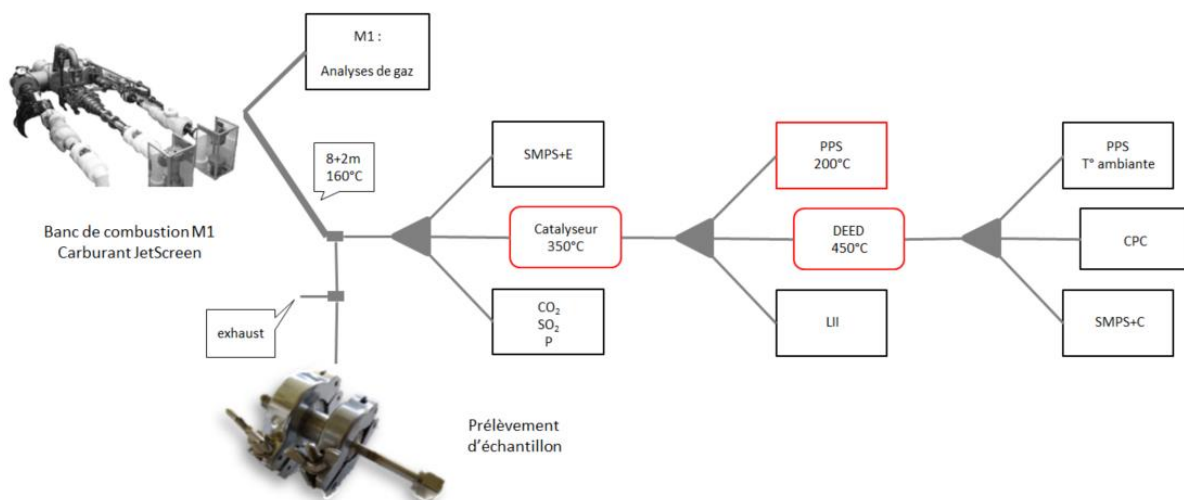


Figure IV-2 Représentation schématique de l'installation expérimentale.

Le débit d'entrée est séparé en deux en amont de la chaîne de mesure afin de réguler la pression délivrée aux instruments. La deuxième voie, contrôlée par une vanne, est dirigée directement vers l'extérieur. C'est à ce niveau que les prélèvements sur filtres ont été réalisés, dans le but de ne pas impacter les mesures continues réalisées par les différents instruments.

Des mesures sont réalisées en amont du lit catalytique afin d'établir une distribution en taille des particules totales (nvPM + vPM) grâce à un dispositif SMPS+E. C'est également à ce niveau que sont évaluées la pression dans la ligne et les concentrations en gaz ($\text{SO}_2 + \text{CO}_2$). En aval du système catalytique, seules les particules non volatiles sont présentes dans le flux. Un premier PPS est alors utilisé pour mesurer la concentration en nombre de particules non-volatiles. C'est à ce niveau que la LII est localisée pour mesurer la concentration massique en particules non-volatiles. Le dispositif de dilution DEED est ensuite installé pour établir une dilution supplémentaire dans le but de respecter les limites de détections des deux dispositifs CPC. Un est utilisé pour mesurer la concentration en nombre de particules non-volatiles, et l'autre est installé sur un dispositif SMPS pour établir la distribution en taille des particules.

IV.1.1.2. Déroulement de la campagne et les problèmes rencontrés

Un des principaux défis de cette campagne expérimentale était de couvrir le maximum de points de fonctionnement correspondant au cycle Landing and Take-Off (LTO), cycle permettant de simuler les points de fonctionnement d'un avion affectant la qualité de l'air locale (European Aviation Environmental Report 2016). Cependant, bien que le banc M1 soit conçu pour couvrir une large gamme de conditions thermodynamiques et de débits d'air et de carburant, réaliser des conditions opposées, en termes de pression et de température, avec la même installation (vannes pilotes, instruments) peut s'avérer être un exercice risqué. Pour pallier ce risque, les conditions expérimentales utilisées ont été choisies afin de pouvoir être réalisées avec les mêmes configurations du banc M1, c'est-à-dire en retirant du programme le point maximal correspondant au 100% du cycle LTO OACI.

Avant de présenter les résultats, il est important de noter qu'une non-étanchéité entre les circuits carburants de l'injecteur a été observée à une température supérieure à 500 K. Ce défaut d'étanchéité a entraîné une remontée du carburant dans l'injecteur au régime 85 %, perturbant le bon déroulement de l'injection du carburant dans la chambre de combustion. Il est alors délicat d'attester du bon fonctionnement de l'injection pour les différents régimes moteurs. En prenant en compte ces observations, les résultats qui seront présentés ici doivent être considérés avec prudence.

Ce défaut d'étanchéité a conduit à modifier le système d'injection, en commutant le débit de carburant de l'injecteur pilote sur le débit de l'injecteur principal. Cette nouvelle installation expérimentale a conduit à supprimer les points 5% et 7% du cycle LTO OACI, car ne pouvant être représentatifs avec seulement l'injecteur principal. Le Tableau IV-1 permet de visualiser les points de fonctionnements utilisés et ceux initialement prévus.

Points de fonctionnements	5% OACI	7% OACI	30% OACI	Croisière	85% OACI
T_{entrée} (K)	496	512	658	752	812
P_{entrée} (bar)	3,7	4,83	11,87	7,68	24
D_{air} (normalisé)	0,196	0,252	0,555	0,311	1
D_{carburant} (normalisé)	0,12	0,15	0,4	0,33	1

Tableau IV-1 Points de fonctionnement de la campagne JetScreen. Les débits d'air et de carburant sont normalisés par rapport aux débits maximums délivrés au point de fonctionnement 85% OACI.

Les carburants utilisés ici sont les mêmes que ceux employés à l'échelle du laboratoire (voir Tableau III-4). Les résultats obtenus pour les quatre carburants, aux trois régimes moteurs, sont présentés ci-dessous.

IV.1.2. Impact de la composition du carburant sur les émissions de particules non-volatiles

Dans cette section seront présentées les caractéristiques des émissions de particules non volatiles résultant de la combustion des quatre carburants dans la chambre de combustion du banc M1. Les instruments ont mesuré en continu et les valeurs qui seront présentées correspondent à une moyenne de 30 secondes afin de minimiser les variations pouvant apparaître dans la chambre. De ce fait, il n'est pas recommandé de comparer la concentration en nombre mesurée par le CPC, et celle présentée sur les distributions en taille. Une distribution en taille complète nécessitant 3min50s, 30 secondes ne permettent alors de mesurer que seulement une certaine gamme de taille de particule pouvant se situer sur les tailles les plus hautes ou les tailles les plus faibles.

Autre chose à prendre en compte, il a été observé une variation entre la concentration en CO₂ mesurée par la ligne de particules et celle mesurée par la baie d'analyse des gaz. Comme présenté dans la Figure IV-3 (gauche), un décalage de plus de 50% est observé au régime 30% et atteint 150% au régime de croisière. Pour ce dernier régime, la pression mesurée en entrée de la ligne particules est la pression atmosphérique (environ 1 bar). Ce qui veut dire que le débit acheminé aux différents instruments provient à la fois de la chambre de combustion et de l'extérieur. Ce phénomène a alors engendré un facteur de dilution des mesures, expliquant cet écart entre les deux valeurs de CO₂ selon l'instrument. De cet écart entre les deux valeurs de CO₂ mesurées résulte un facteur de dilution, présenté dans la Figure IV-3 (droite) en fonction de la pression mesurée en entrée. Ce facteur de dilution a alors été appliqué aux mesures des différents instruments.

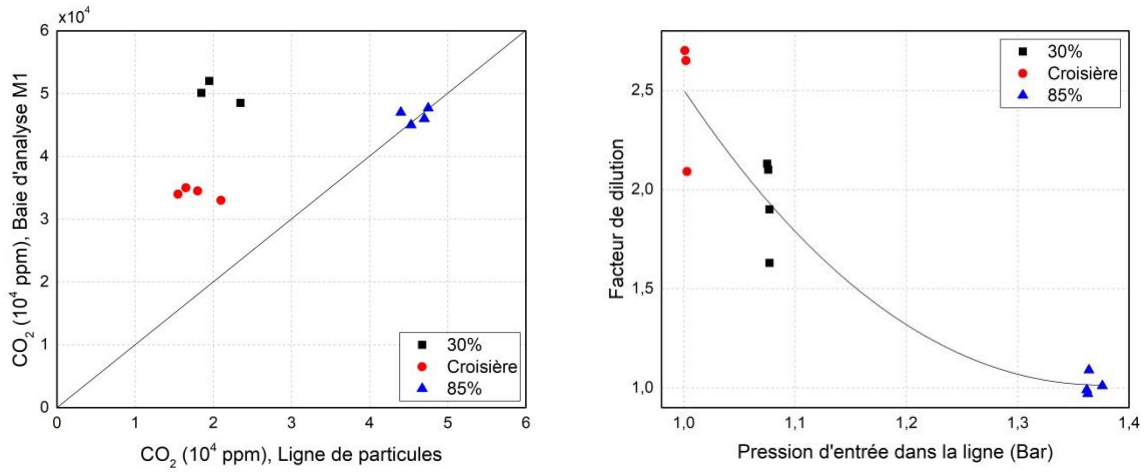


Figure IV-3 Mesure des émissions de CO₂ par la baie d'analyse des gaz du banc M1 en fonction des mesures réalisées par la ligne de particules (gauche). Facteur de dilution appliqué aux mesures des nvPM en fonction de la pression d'entrée dans la ligne de mesure des particules (droite) (rapport JetScreen).

De cet écart entre les deux valeurs de CO₂ mesurées résulte un facteur de dilution, présenté dans la Figure IV-3 (droite) en fonction de la pression mesurée en entrée. Ce facteur de dilution a alors été appliqué aux mesures des différents instruments.

IV.1.2.1. Concentration massique

La mesure de la concentration massique des nvPM, effectuée par LII lors de la combustion des quatre carburants sur le banc de combustion M1 aux trois régimes moteurs étudiés, est présentée dans la Figure IV-4 et dans le Tableau IV-2.

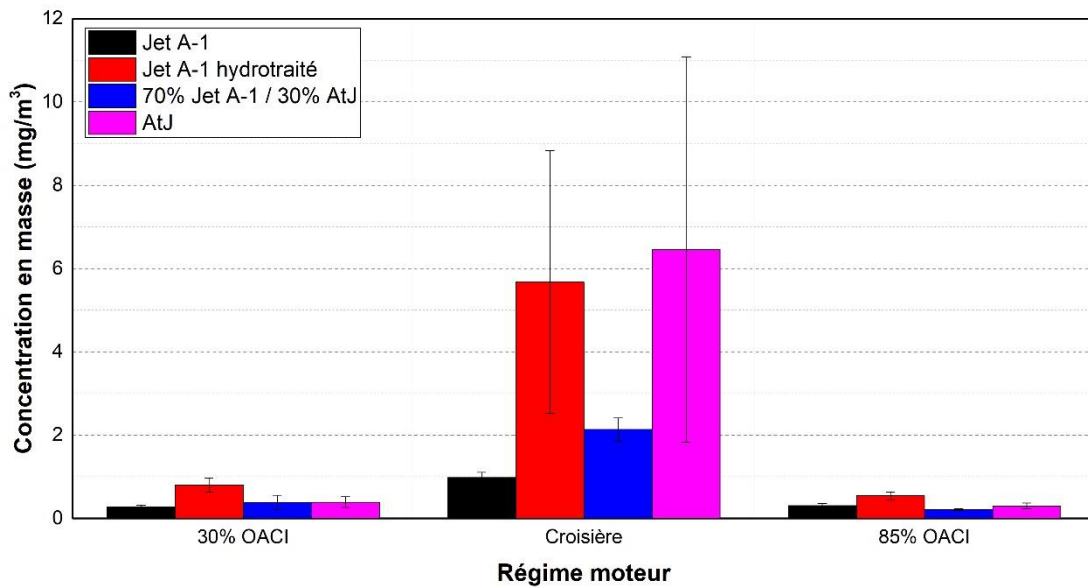


Figure IV-4 Concentrations massique en particules non volatiles (mg/m³) mesurées aux trois régimes moteurs en fonction de la nature du carburant utilisé sur le banc de combustion M1.

Le premier phénomène observé est un maximum d'émission pour le régime de croisière. Au niveau des réglages correspondants, ce régime moteur possède la pression en entrée et le débit carburant les plus faibles des trois régimes. La pression a en effet un impact direct sur la formation des particules de suie, puisque la modifier correspond à modifier la température et la vitesse de l'écoulement, mais également la structure de la flamme et la diffusivité thermique [Maugendre, 2009]. La littérature a ainsi montré une augmentation de la fraction volumique de suie pour une flamme de pré-mélange [Haynes et al., 1981]. Concernant la flamme de diffusion, les travaux de Flower et al. ont montré qu'une augmentation de la pression entraîne des particules de taille et de densité plus importantes [Flower et al., 1988]. Le phénomène observé ici semble alors contradictoire avec ces approches puisqu'il est observé au contraire une diminution des émissions de particules de suie avec l'augmentation de la pression. Avant d'apporter une conclusion sur ces observations, la concentration en nombre et la distribution en taille des particules seront étudiées.

Carburants	Concentration massique des nvPM ; 30% OACI (mg/m ³)		Concentration massique des nvPM ; Croisière (mg/m ³)		Concentration massique des nvPM ; 85 % OACI (mg/m ³)	
		σ (mg/m ³)		σ (mg/m ³)		σ (mg/m ³)
Jet A-1	0,28	0,04	0,98	0,13	0,31	0,05
Jet A-1 HT2	0,80	0,18	5,68	3,15	0,54	0,10
Jet A-1/30% ATJ	0,39	0,17	2,14	0,28	0,21	0,02
ATJ	0,39	0,13	6,46	4,63	0,30	0,07

Tableau IV-2 Concentrations massiques en particules non volatiles (mg/m³) mesurées aux trois régimes moteurs en fonction de la nature du carburant utilisé sur le banc de combustion M1.

Concernant la comparaison entre les carburants, il a été observé que le minimum obtenu a été lors de la combustion du Jet A-1 de référence au régime 30% et pour le carburant alternatif ATJ au régime 85%. Le maximum pour ces deux cas a été mesuré pour le carburant hydrotraité. Concernant le régime de croisière, des incertitudes importantes liées aux variations de combustion sont présentes et rendent difficiles une quelconque interprétation. La comparaison réalisée sur les régimes 30% et 85% restent quant à elle surprenante et ne correspond pas aux informations présentes dans la littérature, ni aux tendances observées précédemment sur le brûleur de laboratoire avec les mêmes carburants. Comme pour la comparaison des régimes moteurs, les autres caractéristiques des nvPM vont être considérées avant toute interprétation.

IV.1.2.2. Concentration en nombre

La mesure de la concentration en nombre des nvPM, effectuée par le CPC lors de la combustion des quatre carburants sur le banc de combustion M1 aux trois régimes moteurs étudiés, est présentée dans la Figure IV-5 et le Tableau IV-3. La comparaison entre les trois régimes moteurs est semblable à celle réalisée sur la concentration massique des nvPM. Le maximum d'émission est mesuré au régime croisière pour les quatre carburants, tandis que le minimum est obtenu à un régime de 85%.

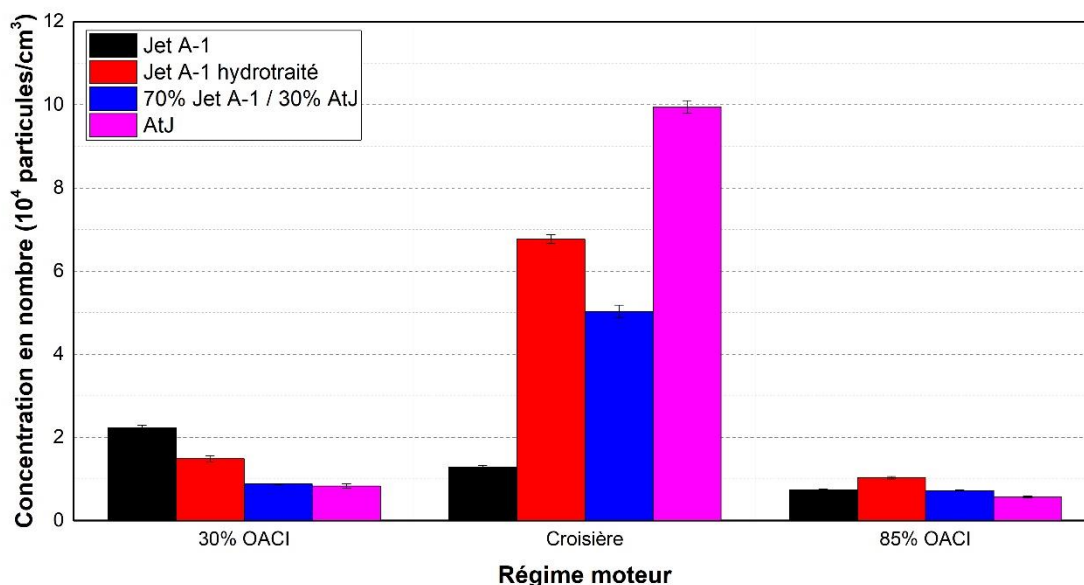


Figure IV-5 Concentrations en nombre de particules non volatiles mesurées aux trois régimes moteurs en fonction de la nature du carburant utilisé sur le banc de combustion M1.

A un régime de 30%, la valeur maximale est obtenue lors de la combustion du Jet A-1 de référence et la valeur minimum lors de celle du carburant alternatif. En régime croisière, les émissions maximales sont obtenues au contraire dans le cas du carburant alternatif, et les émissions minimales pour le Jet A-1 de référence. Finalement, pour un régime de 85%, les émissions maximales ont été mesurées pour le carburant hydrotraité. Il semble difficile d'émettre une conclusion sur ces valeurs, tant elles diffèrent de la littérature, mais également tant elles ne sont pas cohérentes entre elles. Pour l'instant, de telles observations laissent supposer un dysfonctionnement de la chambre.

Carburants	Concentration en nombre des nvPM ; 30% OACI (mg/m ³)		Concentration en nombre des nvPM ; Croisière (mg/m ³)		Concentration en nombre des nvPM ; 85 % OACI (mg/m ³)	
	(mg/m ³)	σ (mg/m ³)	(mg/m ³)	σ (mg/m ³)	(mg/m ³)	σ (mg/m ³)
Jet A-1	2,23	0,07	1,29	0,04	0,74	0,02
Jet A-1 HT2	1,49	0,07	6,77	0,11	1,03	0,03
Jet A-1/30% ATJ	0,88	0,01	5,04	0,15	0,72	0,01
ATJ	0,83	0,05	9,95	0,15	0,57	0,02

Tableau IV-3 Concentrations en nombre de particules non volatiles mesurées aux trois régimes moteurs pour les différents carburants.

IV.1.2.3. Distribution en taille

Finalement, les distributions en taille obtenues pour les 4 carburants aux régimes 30% et 85% sont présentées dans la Figure IV-6. Le régime croisière est quant à lui laissé de côté à partir de

maintenant. Le manque de stabilité à ce point de fonctionnement ainsi que les problèmes rencontrés ne permettent pas d'affirmer le bon fonctionnement de la chambre à ce régime.

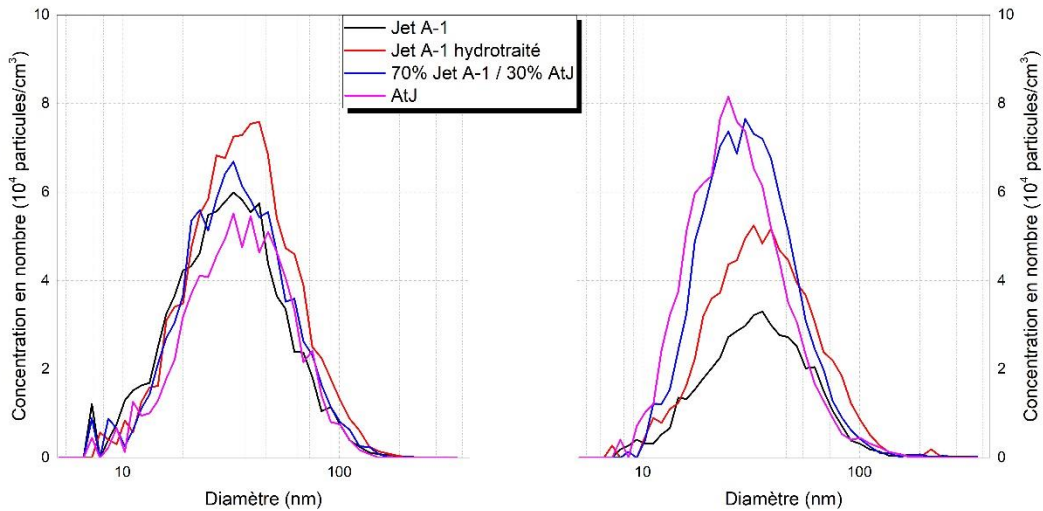


Figure IV-6 Distributions en taille des particules non volatiles mesurées à un régime de 30% (gauche) et de 85% (droite) en fonction de la nature du carburant utilisé sur le banc de combustion M1.

Pour un régime de 30%, la taille des particules est similaire pour les 4 carburants à un diamètre géométrique moyen d'environ 33 nm. La concentration en nombre la plus importante est obtenue pour le carburant hydrotraité tandis que la moins importante a été observée pour le carburant alternatif. Concernant le régime 85%, la distribution en taille est cette fois-ci bien différente selon le carburant employé. Les particules les plus grandes sont obtenues pour le carburant usuel Jet A-1 et le carburant hydrotraité tandis que les plus petites sont obtenues dans le cas de la combustion du carburant alternatif et du carburant mélange. Ces observations viennent corréliser avec celles présentes dans la littérature, montrant une diminution de la taille des particules non volatiles lors de la combustion de carburants alternatifs [Brem et al., 2015 ; Moore et al., 2014 ; Jonsdottir et al., 2019 ; Durdina et al., 2019].

IV.1.3. Emissions de SO₂ et CO₂

IV.1.3.1. SO₂

La Figure IV-7 et le Tableau IV-4 présentent les émissions de SO₂ en fonction du taux de soufre dans le carburant. Pour chacun des carburants utilisés, les émissions de dioxyde de soufre les plus importantes ont été mesurées au régime moteur 85% OACI, et les émissions les plus faibles au régime 30% OACI. Au régime croisière et au régime 85% OACI, la concentration en SO₂ augmente linéairement avec la teneur en soufre présente initialement dans la composition du carburant utilisé. Cette évolution est également observée à un régime moteur de 30% OACI, à l'exception des émissions liées à la combustion du Jet A-1 (200 ppm de soufre), qui montre une valeur moindre que celle attendue. Il semble compliqué actuellement d'expliquer ce phénomène autrement que par un dysfonctionnement de la chambre de combustion, mais également de la ligne de mesure qui montrait un prélèvement de

l'air ambiant pendant les mesures à ce régime à cause d'une pression insuffisante dans la chambre de combustion (Figure IV-3).

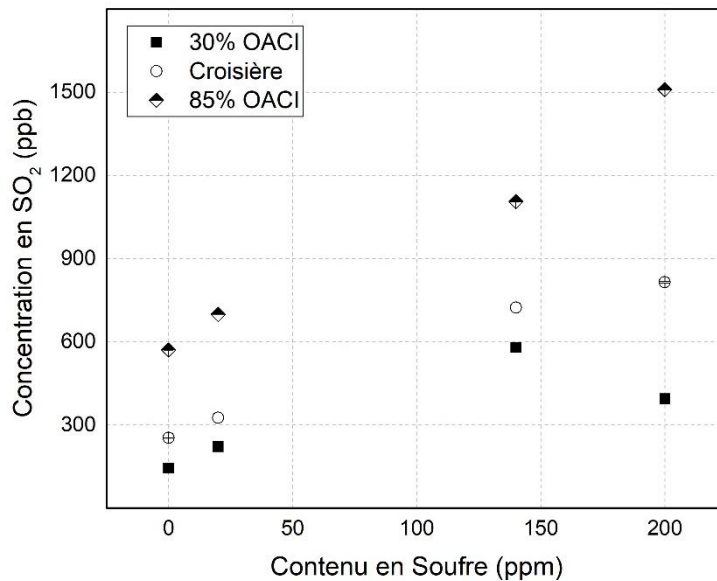


Figure IV-7 Mesure des concentrations de SO_2 émises en fonction du taux de soufre contenu pour chacun des carburants au régime 30% OACI, croisière et 85% OACI.

Carburants	Concentration en SO_2 ; 30% OACI		Concentration en SO_2 ; Croisière		Concentration en SO_2 ; 85% OACI	
	(ppb)	σ (ppb)	(ppb)	σ (ppb)	(ppb)	σ (ppb)
Jet A1	395	6	815	4	1509	1
Jet A1 HT2	222	1	326	1	699	
Fuel mix	579	1	723		1106	1
AtJ	145	1	254	1	571	1

Tableau IV-4 Concentrations en dioxyde de soufre et écarts-types correspondants, pour les quatre carburants et trois régimes moteurs étudiés.

IV.1.3.2. CO_2

Les émissions de CO_2 mesurées aux trois régimes moteurs étudiés sont présentées dans la Figure IV-8 (en fonction du contenu en hydrogène de chaque carburant) et dans le Tableau IV-5. Pour chacun des carburants employés, les émissions de dioxyde de carbone les plus importantes ont été détectées pour le régime 85% OACI. C'est en effet dans cette configuration que le débit carburant est le plus important. Les émissions de CO_2 mesurées au régime 30% OACI sont les plus faibles et se situent entre 41%, lors de la combustion de l'AtJ, et 51%, lors de la combustion du Jet A-1, des émissions mesurées à un régime de 85% OACI. Ces observations viennent notamment corrélérer avec le débit carburant

employé au régime 30% OACI, débit relatif estimé à 40% du débit carburant maximal. En revanche, le débit carburant employé lors de l'utilisation de l'injecteur au régime croisière est inférieur à celui utilisé au régime 30% OACI, estimé à 33% du débit carburant maximal. Les variations des mesures de dioxyde de carbone ne corrént pas avec les variations des débits carburants. A nouveau, il semble compliqué actuellement d'expliquer ce phénomène autrement que par un dysfonctionnement de la chambre de combustion ou par un prélèvement de l'air ambiant lors des mesures des gaz, apportant ainsi une dilution supplémentaire des gaz prélevés.

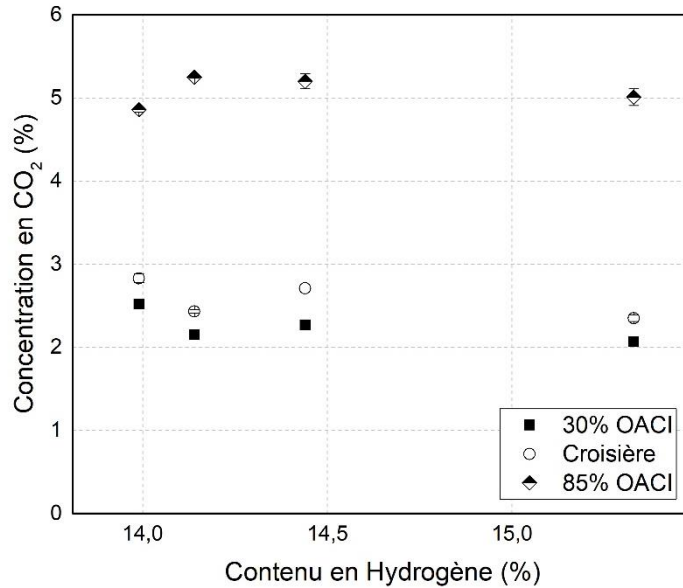


Figure IV-8 Concentrations de CO₂ mesurées en fonction du contenu en hydrogène pour chacun des carburants aux régimes 30% OACI, croisière et 85% OACI.

Carburants	Concentration en CO ₂ ; 30% OACI (%)		Concentration en CO ₂ ; Croisière (%)		Concentration en CO ₂ ; 85% OACI (%)	
	Concentration (%)	σ (ppb)	Concentration (%)	σ (ppb)	Concentration (%)	σ (ppb)
Jet A1	2,52	0,03	2,83	0,05	4,86	0,03
Jet A1 HT2	2,15	0,01	2,43	0,02	5,25	0,01
Fuel mix	2,27	0,04	2,71		5,20	0,09
AtJ	2,07	0,01	2,35	0,04	5,01	0,1

Tableau IV-5 Concentrations en dioxyde de carbone (%) mesurées aux trois régimes moteurs pour les différents carburants, ainsi que leurs écarts-types respectifs.

IV.1.4. Impact de la composition du carburant sur les caractéristiques chimiques des émissions

Afin de compléter les analyses réalisées dans le chapitre précédent, qui ont permis de mieux comprendre comment la composition du carburant impacte les espèces (notamment HAP) formées et émises, des filtres ont été collectés en sortie du banc de combustion M1 pour chacun des carburants, aux régimes moteurs 30% et 85% OACI. Ces filtres, positionnés en amont du lit catalytique sur la ligne de mesure, ont été collectés à l'aide du porte filtre à deux étages précédemment introduit. Les analyses ont par la suite été réalisées à l'Université de Lille à l'aide du HR-L2MS, le spectromètre de masse possédant une résolution plus importante que celui utilisé dans la partie laboratoire du projet JetScreen sur le brûleur mini-CAST « liquide ». Les composés ciblés sont les HAP, raison pour laquelle les analyses ont eu lieu en polarité positive, et à une longueur d'onde de désorption et d'ionisation de 266 nm.

IV.1.4.1. Spectres de masse

Comme lors des analyses des filtres collectés en sortie du brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide », les acquisitions ont été réalisées trois fois dans le but de lisser les variations liées à la mesure (hétérogénéité de la surface des filtres, variation de la fluence des lasers). Les spectres de masse présentés dans la Figure IV-9 sont ainsi les moyennes de ces trois acquisitions, pour chacun des carburants aux régimes 30% et 85% OACI, pour la phase particulaire des émissions (bas) et pour la phase gazeuse (haut).

Ces analyses ont notamment mis en évidence la présence majoritaire d'HAP à la surface des filtres collectés, pour la phase gazeuse et la phase particulaire des émissions. Les pics présentant les intensités les plus importantes sont notamment ceux liés à l'anthracène ($C_{14}H_{10}$; m/z 178), le pyrène ($C_{16}H_{10}$; m/z 202) et le chrysène ($C_{18}H_{12}$; m/z 228). Les spectres de masse ainsi obtenus présentent une répartition semblable à ceux observés lors de la combustion des carburants sur le brûleur de laboratoire, à la différence de l'absence d'HAP possédant un ratio m/z supérieur à 228, comme par exemple le benzo(a)-pyrène ($C_{20}H_{12}$; m/z 252) qui avait été observé lors de la combustion de Jet A-1 et d'AtJ.

A un régime moteur de 30% OACI, les spectres de masse liés à la phase particulaire des émissions montrent la présence de molécules hydrocarbonées possédant un ratio m/z plus faible que pour un régime moteur de 85% OACI. A un tel régime, les pics liés aux molécules C_{10} et C_{11} se distinguent sur les spectres de masse pour chacun des carburants à l'exception du cas de référence. La détection de telles molécules est caractéristique de l'ablation du « noyau » des particules de suie [Popovicheva et al., 2017 ; Duca et al., 2019], pouvant être causée par une présence moins importante de composés organiques à leur surface lors de la combustion du carburant alternatif ou du carburant mélange, en comparaison au cas de référence.

A un régime moteur de 85% OACI, la composition chimique de la phase particulaire des émissions est similaire lors de la combustion des différents carburants, avec une présence majoritaire des HAP précédemment identifiés (m/z 178, 202 et 228). Cependant, une identification des pics est nécessaire afin de détecter l'ensemble des éléments chimiques présents à la surface des filtres collectés.

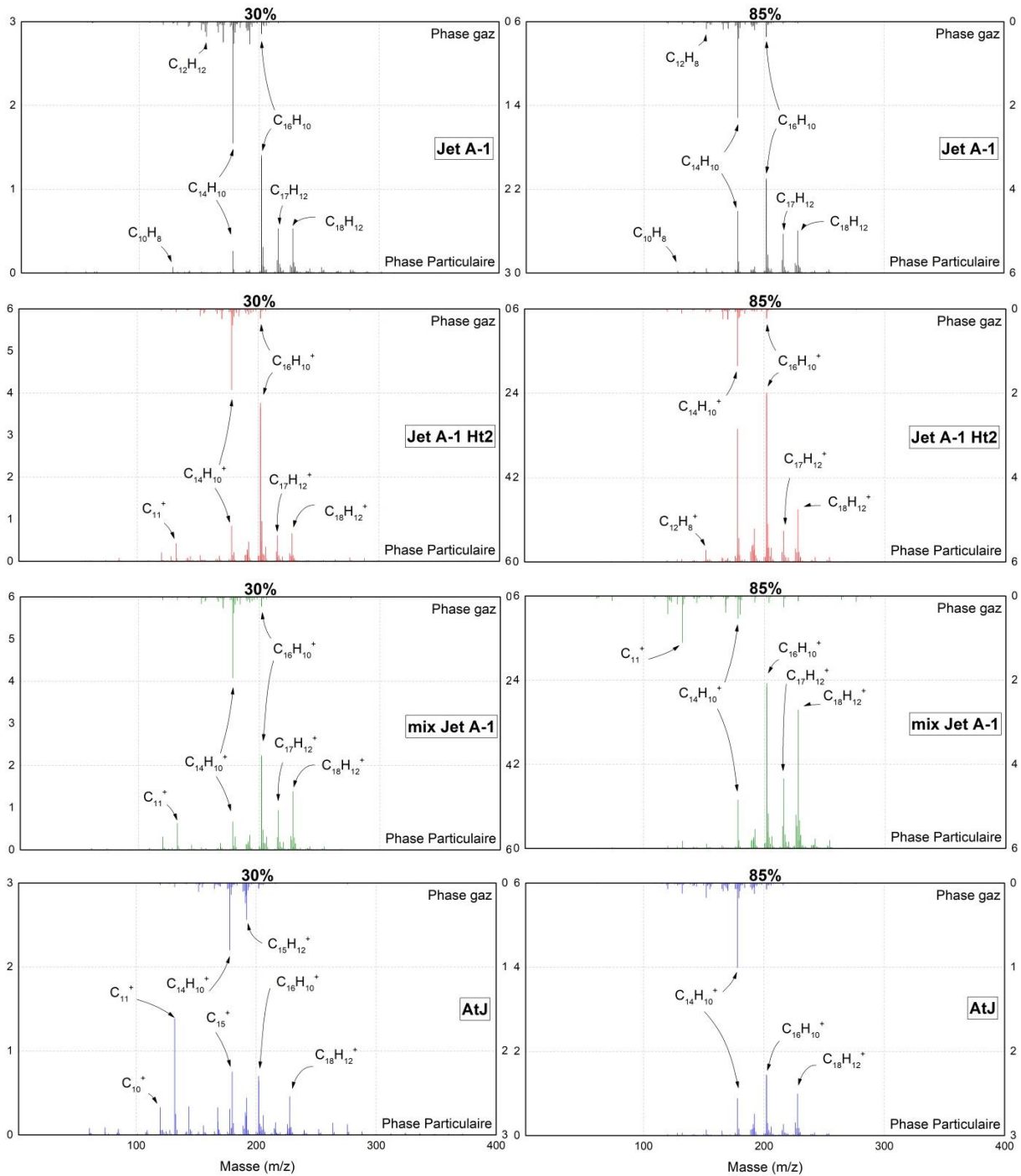


Figure IV-9 Spectres de masse de la phase particulaire et de la phase gazeuse des émissions résultant de la combustion du Jet A-1 (noir), du Jet A-1 hydrotraité (rouge), du carburant mélange (vert) et du carburant alternatif (bleu) aux régimes moteurs 30% et 85%.

IV.1.4.2. Identification des espèces chimiques

L'objectif suivant a été de sélectionner le maximum de pics détectés sur les spectres de masse, et d'identifier les molécules qui leur sont associées. Dans ce but, l'ensemble des pics présentant une intensité supérieure à un ratio S/N de 3 ont été sélectionnés. Ils sont alors représentés dans la Figure IV-10, en fonction de leur défaut de masse respectif, pour les deux cas extrêmes, à savoir le cas du Jet

A-1 de référence (noir) et le cas du carburant alternatif AtJ (rouge). Ces données ont été séparées entre le cas du régime moteur de 30% (haut) et de 85% (bas).

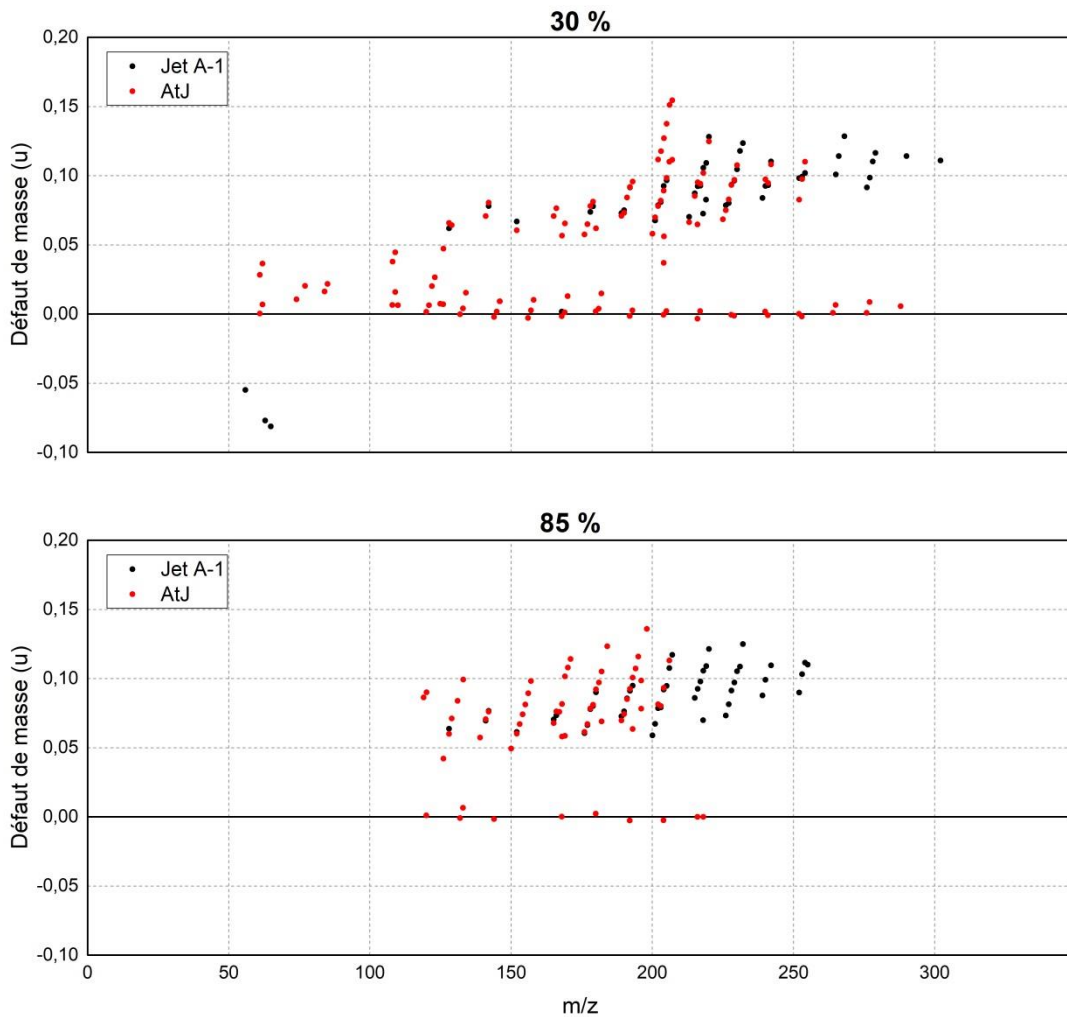


Figure IV-10 Graphique de défaut de masse pour la phase particulaire des émissions liées à la combustion de Jet A-1 et d'AtJ dans le banc M1 à un régime de 30 % (haut) et de 85 % (bas).

Cette représentation graphique a permis de mettre en évidence la présence de composés possédant un défaut de masse nul, caractéristiques de l'ablation du « noyau » de la suie et principalement observés dans le cas de l'AtJ, et positif, caractéristique des molécules C_nH_m et C_nH_mO . A l'exception du cas de la combustion du carburant de référence à un régime moteur de 30% pour lequel trois pics possédant un défaut de masse négatif ont été identifiés. Ce défaut de masse négatif peut notamment être caractéristique de composés métalliques ou de minéraux. L'ensemble des espèces détectées ont pu être identifiées pour ces quatre cas, et sont répertoriées dans le Tableau IV-6.

Les trois pics détectés lors de la combustion du carburant de référence Jet A-1 à un régime de 30% et possédant un défaut de masse négatif sont représentatifs de la présence de fer, de zinc et de cuivre à la surface du filtre collecté. Il n'est pas rare de détecter de tels éléments en sortie d'un turboréacteur. Ils peuvent notamment provenir des huiles de lubrifications des pièces en friction dans le moteur, ou directement de l'usure de ces pièces lors de leur utilisation [Kinsey et al., 2011 ; Lelièvre

et al., 2006]. En revanche, s'agissant ici d'une chambre de combustion, aucune pièce métallique n'est en mouvement et aucune huile de lubrification n'est employée. La détection de tels composés semble alors surprenante. Chronologiquement, la combustion du Jet A-1 dans la chambre était la première de la campagne expérimentale. Une hypothèse pourrait alors être que de tels éléments chimiques proviendraient du dysfonctionnement de l'injecteur employé lors des tests précédant la campagne de mesure, expliquant pourquoi ils ne sont alors plus détectés lors de la combustion des différents carburants suivant celui de référence.

C _n	C _n H _m					C _n H _m O		PAH	Autres
C ₉	C ₅ H	C ₁₄ H ₈	C ₁₆ H ₁₄	C ₁₉ H ₁₂	C ₁₄ H ₁₃	C ₈ H ₆ O	C ₁₆ H ₁₁ O	C ₁₀ H ₈	Fe
C ₁₀	C ₅ H ₂	C ₁₄ H ₁₁	C ₁₆ H ₁₅	C ₁₉ H ₁₃	C ₁₅ H ₂	C ₉ HO	C ₁₈ H ₁₁ O	C ₁₂ H ₈	Cu
C ₁₁	C ₅ H ₃	C ₁₄ H ₁₂	C ₁₇ H ₉	C ₁₉ H ₁₄	C ₁₄ H ₁₅	C ₉ H ₂ O		C ₁₂ H ₁₀	HZn
C ₁₂	C ₆ H ₂	C ₁₅ H ₉	C ₁₇ H ₁₁	C ₂₀ H ₁₃	C ₁₅ H ₇	C ₉ H ₈ O		C ₁₄ H ₁₀	
C ₁₃	C ₇ H	C ₁₅ H ₁₀	C ₁₇ H ₁₂	C ₂₀ H ₁₄	C ₁₅ H ₉	C ₁₀ H ₄ O		C ₁₆ H ₁₀	
C ₁₄	C ₉ H	C ₁₅ H ₁₁	C ₁₇ H ₁₃			C ₁₀ H ₉ O		C ₁₈ H ₁₂	
C ₁₅	C ₉ H ₇	C ₁₅ H ₁₂	C ₁₇ H ₁₅			C ₁₂ H ₈ O		C ₂₀ H ₁₂	
C ₁₆	C ₉ H ₉	C ₁₅ H ₁₃	C ₁₇ H ₁₆			C ₁₂ H ₉ O			
C ₁₇	C ₁₀ H ₃	C ₁₅ H ₁₄	C ₁₈ H ₈			C ₁₃ H ₉ O			
C ₁₈	C ₁₀ H ₄	C ₁₆ H ₈	C ₁₈ H ₉			C ₁₃ H ₁₀ O			
C ₁₉	C ₁₀ H ₉	C ₁₆ H ₉	C ₁₈ H ₁₀			C ₁₄ H ₁₁ O			
C ₂₀	C ₁₀ H ₁₀	C ₁₆ H ₁₁	C ₁₈ H ₁₅			C ₁₄ H ₁₃ O			
C ₂₁	C ₁₃ H ₃	C ₁₆ H ₁₂	C ₁₈ H ₁₆			C ₁₆ H ₈ O			
C ₂₂	C ₁₃ H ₉	C ₁₆ H ₁₃	C ₁₈ H ₁₈			C ₁₆ H ₁₀ O			

Tableau IV-6 Résumé de l'ensemble des composés chimiques identifiés à la surface des filtres avant collectés pour les différents carburants, répartis entre les différentes familles de molécules identifiées.

Concernant la phase gazeuse des émissions collectées par les filtres arrière, l'analyse de la composition chimique des différents échantillons a montré une présence majoritaire de l'anthracène (C₁₄H₁₀ ; m/z 178), et ce pour l'ensemble des cas. Les graphiques de défaut de masse, présentés dans la Figure IV-11, permettent de mettre en évidence une composition chimique similaire pour l'ensemble

de ces filtres. La poursuite de l'analyse se concentrera alors uniquement sur les filtres avant, présentant le maximum d'informations sur la phase particulaire des émissions.

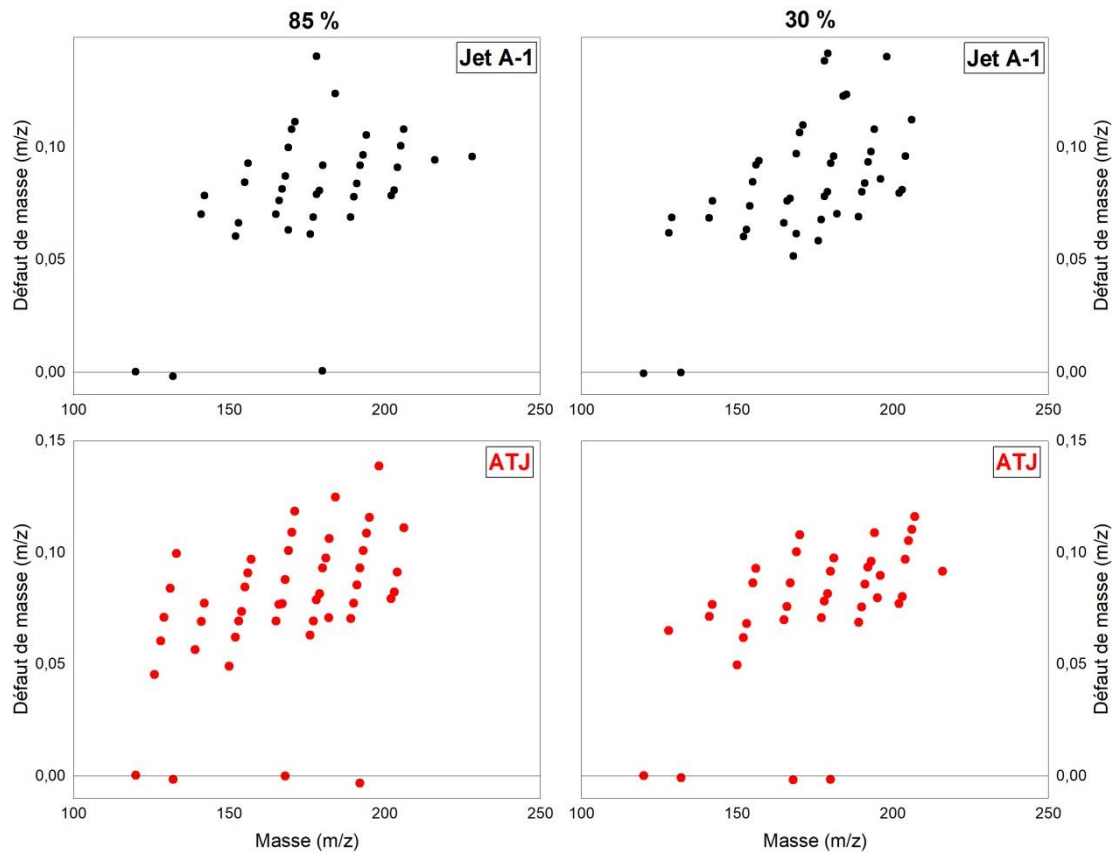


Figure IV-11 Graphique de défaut de masse pour la phase gazeuse des émissions liées à la combustion de Jet A-1 et d'ATJ dans le banc M1 à un régime de 30 % (droite) et de 85 % (gauche).

IV.1.4.3. Approche semi-quantitative

Une fois l'ensemble des composés chimiques identifiés, l'objectif a été de réaliser, comme pour le cas du mini-CAST « liquide », une approche semi-quantitative, afin de mieux comprendre comment la composition chimique du carburant influence sur celle des émissions résultant de sa combustion. Cette approche s'est à nouveau orientée sur les HAP, en prenant comme référence la liste fournie dans [Duca et al., 2019]. Les valeurs ainsi obtenues pour les HAP (droite) et pour les composés oxygénés (gauche) sont présentées dans la Figure IV-12, en fonction de la nature du carburant et du régime moteur.

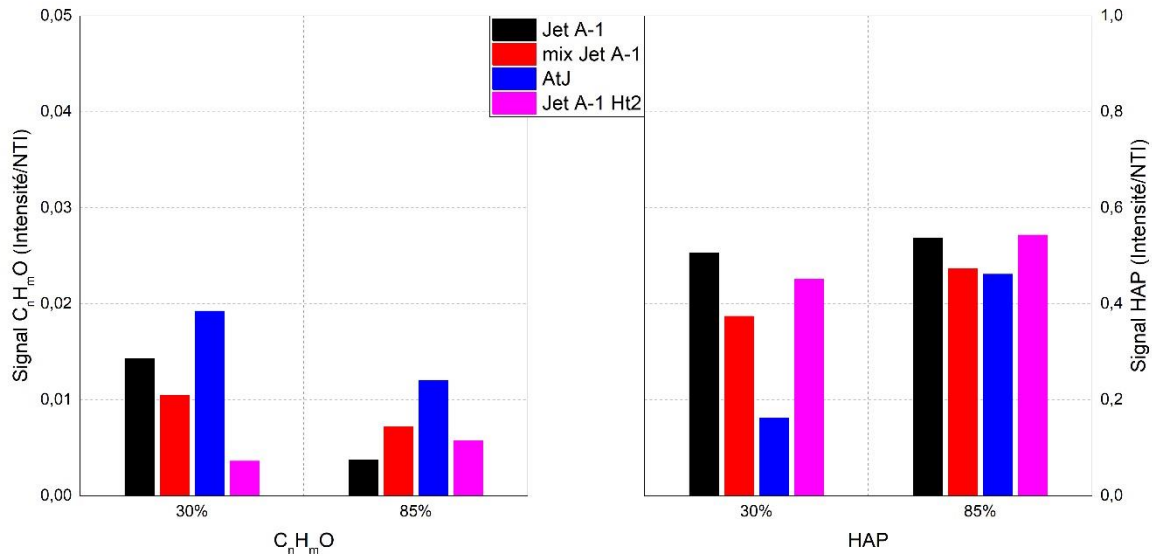


Figure IV-12 Somme des intensités des pics liés aux composés oxygénés (gauche) et aux HAP (droite), normalisée par le nombre total d'ions des pics détectés sur les spectres de masse.

Une telle représentation permet de mettre en évidence une diminution de l'intensité du signal lié aux HAP lors de la combustion de carburant alternatif, et ce pour les deux régimes moteurs. Cette réduction, liée à la diminution du taux de composés aromatiques dans le carburant et donc à l'augmentation du contenu en hydrogène, vient corréliser avec celle observée lors de la combustion de ces carburants sur le brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide » présentée dans le chapitre précédent. En revanche, aucune tendance n'a pu être détectée entre la composition chimique du carburant et l'intensité relative des molécules hydrocarbonées oxygénées en sortie du banc de combustion M1. Il peut cependant être observé que l'intensité relative maximale des composés oxygénés a été observée pour le cas de l'AtJ, et ce pour les deux régimes moteurs.

La Figure IV-13 présente le pourcentage de réduction du signal lié aux HAP par rapport au carburant usuel Jet A-1 normalisé par le nombre total d'ions des pics détectés de chacun des spectres de masse. Son ainsi présentés les résultats pour le cas du mini-CAST « liquide », obtenus avec le spectromètre de masse possédant une résolution inférieure, et pour le cas du banc M1 aux régimes 30% et 85% OACI avec l'HR-L2MS. Ce pourcentage de réduction est présenté en fonction du contenu en hydrogène de chacun des carburants.

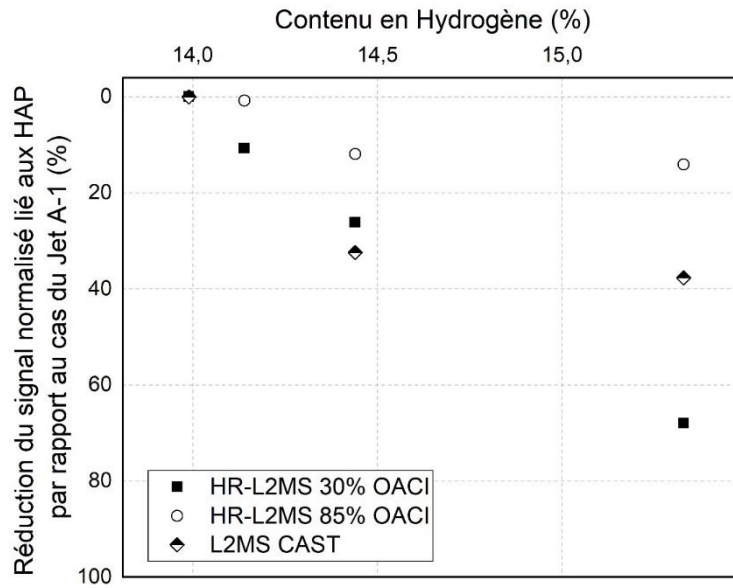


Figure IV-13 Pourcentage de réduction du signal lié aux HAP, normalisé par le nombre total d'ions des pics détectés sur chacun des spectres de masse. Ces données sont présentées en fonction du contenu en hydrogène des carburants, pour le cas du miniCAST « liquide » et du banc M1 aux deux régimes moteurs 30% et 85%.

Ainsi, il a été observé une réduction linéaire de la concentration relative en HAP avec l'augmentation du contenu en hydrogène du carburant à un régime moteur de 30 % OACI. Cette diminution est de 70 % lors de la combustion du carburant AtJ en comparaison à celle du carburant de référence Jet A-1, contre 15 % pour un régime moteur de 85 % OACI. Lors des essais en laboratoire, une réduction de 39 % de la concentration relative en HAP mesurée lors de la combustion du carburant alternatif avait été détectée. La tendance linéaire observée dans le cas du régime 30 % diffère des deux autres cas.

En revanche, pour un régime moteur de 85 % OACI, l'évolution de la concentration relative en HAP à la surface des filtres collectés en fonction du contenu en hydrogène du carburant corrèle avec celle observée sur le brûleur de laboratoire.

La caractérisation chimique des émissions par HR-L2MS a permis de mettre en évidence les variations des composés chimiques collectés sur les filtres en fonction de la nature du carburant. De plus, en réalisant une approche semi-quantitative similaire à celle réalisée dans le chapitre précédent, la technique de caractérisation a permis d'appréhender une réduction de la concentration relative en HAP dans les émissions avec l'augmentation du contenu en hydrogène dans le carburant, augmentation corrélant avec une diminution du taux en composés aromatiques, considérés comme les principaux précurseurs des particules. Cette diminution vient ainsi corrélérer avec la réduction de la concentration en nombre et la concentration en masse des particules de suies observées dans la littérature lors de la combustion de carburants alternatifs [Speth et al., 2015].

IV.2. Impact du traitement catalytique des émissions sur leur composition chimique

Au cours des différentes campagnes expérimentales, la ligne de mesure des particules a été déployée sur de nombreuses sources d'aérosols en suivant les recommandations données par le comité E31 de SAE International. Le Rapport d'Information Aérospatiale 6241 (AIR) décrit notamment la conception et le fonctionnement d'un système de mesure standardisé pour étudier les concentrations en nombre et en masse des nvPM émises par un moteur d'avion [SAE, 2020]. Cette ligne de mesure peut engendrer des variations dans les valeurs obtenues pour un même moteur, notamment en fonction du fabricant des différents instruments. Des comparaisons ont été réalisées au cours du projet VARIant (Variable Response In Aircraft nvPM Testing) et ont montré une différence maximale d'environ 12% entre deux lignes de mesures possédant des instruments de marques différentes mais une même méthodologie de standardisation des particules dans la ligne (Kinsey, 2020). Un des dispositifs nécessaires lors de la standardisation des émissions dans la ligne est un décapant de particules, qui doit pouvoir chauffer l'échantillon à 350°C et ainsi isoler les nvPM dans la ligne de mesure. Cette température étant définie par l'ICAO comme celle permettant la séparation des particules non volatiles dans les échappements [ICAO, 2018].

Différentes techniques peuvent être utilisées pour éliminer les composés volatils présents dans la phase gazeuse ou à la surface des particules de suie, comme l'adsorption, le piégeage ou la conversion. L'instrument le plus communément employé est un lit catalytique. Il s'agit d'un traitement destructif de l'échantillon visant à oxyder les composés organiques des gaz d'échappement et à éliminer les composés soufrés, par empoisonnement du système ou par l'intermédiaire d'un piège à soufre selon les systèmes [Giechaskiel and Drossinos, 2010 ; Giechaskiel et al., 2020]. Un autre instrument disponible est un thermodénudeur qui élimine la phase volatile à travers une section de chauffage et une section d'adsorption équipée de charbon actif [Riipinen, 2010 ; L. Mendes, 2016]. Des études ont déjà comparé l'efficacité de ces deux systèmes. Une première approche a été publiée en 2010 [Swanson and Kittelson, 2010] et a été réalisée sur des particules de laboratoire. Il a été établi que ces deux méthodes conduisent à des mesures de nvPM différentes avec notamment la production d'artefacts de particules semi-volatiles résultant de la nucléation de composés évaporés non complètement éliminés par le TD. Une seconde étude a été réalisée en 2018 [Amanatidis et al., 2018] et a montré la performance supérieure du lit catalytique sur la séparation des particules non volatiles dans des émissions de laboratoire ou liées au transport maritime. Cette comparaison est présentée dans la Figure IV-14 et montre notamment la réduction de la masse des composés organiques et des composés soufrés lors de l'utilisation du thermodénudeur et du lit catalytique. Cet article montre également l'absence d'impact de ces systèmes sur les nvPM puisque la masse liée au carbone noir reste constante dans chacun des cas.

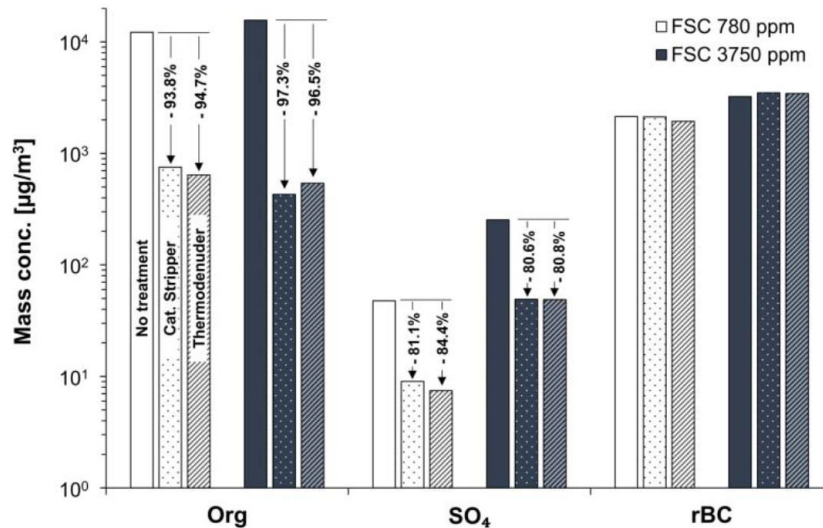


Figure IV-14 Concentrations massiques des émissions maritimes en composés organiques, en SO₄ et en carbone noir lors de leur traitement par un lit catalytique ou par un thermodénudeur. Ces mesures sont représentées lors de la combustion de deux carburants possédant deux taux de soufre distincts [Amanatidis et al., 2018].

Pour compléter ces approches, il a semblé pertinent de réaliser une expérience similaire sur des suies aéronautiques, en utilisant comme technique d'analyse la spectrométrie de masse haute résolution disponible au laboratoire PhLAM. L'étude qui va être présentée ici a été réalisée sur les émissions produite par la combustion de carburant aéronautique, un carburant certifié Jet A-1, dans une chambre de combustion représentative, la chambre MICADO de l'ONERA [Cochet et al., 2016]. Une sonde de prélèvement est localisée au cœur de la flamme et entraine les émissions vers la ligne de mesure des particules (Figure IV-15). Des filtres ont alors été collectés en sortie de la chambre dans un cas avec un lit catalytique chauffé à 350°C (DCS-100, Catalytic Instruments), un cas sans, et un cas avec un thermodénudeur non commercial chauffé à 160°C.

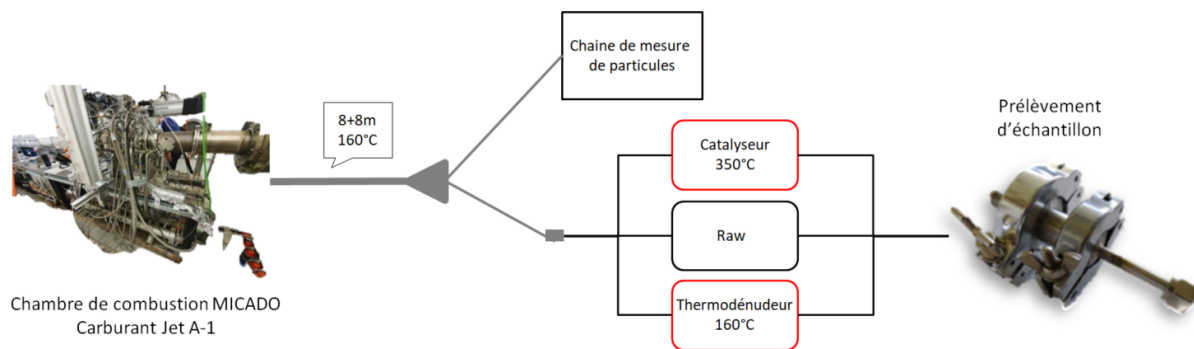


Figure IV-15 Représentation schématique de l'installation expérimentale.

Les prélèvements ont eu lieu pour une même condition expérimentale de la chambre, correspondant à l'émission maximale en particules de suies dans le but d'optimiser le temps de collecte. Le débit fixé par la pompe était de 2 L/min, pour un temps de prélèvement d'une minute. Une fois collectés, les échantillons étaient conservés à 4°C en attendant d'être analysés par spectrométrie de masse.

Les résultats seront présentés en deux parties. La première montrera les résultats bruts, les spectres de masses ainsi que l'identification des spectres par l'intermédiaire des graphiques de défaut

de masse. La deuxième consistera en une approche statistique de type PCA, afin de récolter un maximum d'information des spectres de masse. Enfin, bien que cette technique d'analyse ne permette pas de quantifier les composés présents à la surface des filtres, il a été montré dans le cadre de la campagne JetScreen sur le banc M1 et sur le brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide » qu'une approche semi-quantitative pouvait cependant être employée. Une telle approche, portant sur des familles de composés comme les HAP, les composés soufrés et les clusters de carbone, permettront alors une comparaison avec les variations observées dans le cadre des travaux de Amanatidis et al. (Figure IV-14) [Amanatidis et al., 2018].

IV.2.1. Spectres de masse

La comparaison de l'impact du lit catalytique et du thermodénudeur sur la composition chimique des émissions aéronautiques a été réalisée en collectant des échantillons dans les cas avec (CS) et sans lit catalytique (Brut), puis dans le cas avec thermodénudeur (TD). Les spectres de masse ainsi obtenus pour la phase particulaire des émissions collectées par le filtre avant sont présentés dans la Figure IV-16 pour l'analyse en polarité positive, et dans la Figure IV-17 pour l'analyse en polarité négative. L'intérêt s'est concentré sur les filtres avant uniquement, la phase gazeuse étant en très grande partie supprimée des émissions par le lit catalytique.

Lors de l'analyse des ions positifs, les spectres de masse obtenus présentent principalement des pics liés aux espèces aromatiques ainsi qu'à leurs fragments. Ces éléments sont représentatifs de la couche organique présente à la surface des particules de suie [Popovicheva et al., 2017 ; Duca et al., 2019]. Ensuite, sur les spectres de masse peuvent être visualisés les pics liés aux clusters de carbone, éléments chimiques caractéristiques du carbone élémentaire présent dans le noyau de la particule de suie [Fred et al., 1993 ; Pagels et al., 2013]. L'analyse des ions négatifs permet quant à elle de mettre en évidence la dominance des pics liés aux composés soufrés présents dans les émissions aéronautiques tels que l'acide sulfurique ou les oxydes de soufre ainsi que les pics liés aux clusters de carbone. En effet, lors de la combustion du carburant dans la chambre, le soufre qu'il contient est oxydé en SO_2 dont une partie subit immédiatement une oxydation en SO_3 puis en H_2SO_4 [Schumann et al., 2002 ; Trueblood et al., 2018]. Cet acide peut nucléer de manière homogène en gouttelettes de H_2SO_4 ou se condenser à la surface des agrégats de suies [Gysel et al., 2003 ; Wyslouzil et al., 1994].

Les spectres de masse liés à la phase particulaire permettent de mettre en évidence la diminution des intensités des pics liés aux composés organiques tels que l'anthracène ($m/z = 178$) ou encore le pyrène ($m/z = 202$) lors de l'utilisation du CS comme décapant de particules, ainsi que la présence majoritaire de pics liés aux clusters de carbone (C_{10}^+ $m/z = 120$; C_{11}^+ $m/z = 132$) lors de l'analyse des ions positifs. Cette comparaison suppose la capacité du décapant catalytique à détruire la couche organique présente à la surface des particules de suie. Ces résultats viennent notamment corrélés à ceux obtenus lors de la thèse de L. D. Ngo qui avait montré une réduction du signal lié au HAP lors de l'utilisation d'un lit catalytique sur les émissions du mini CAST liquide, engendrée par leur oxydation dans le système [Ngo, 2019].

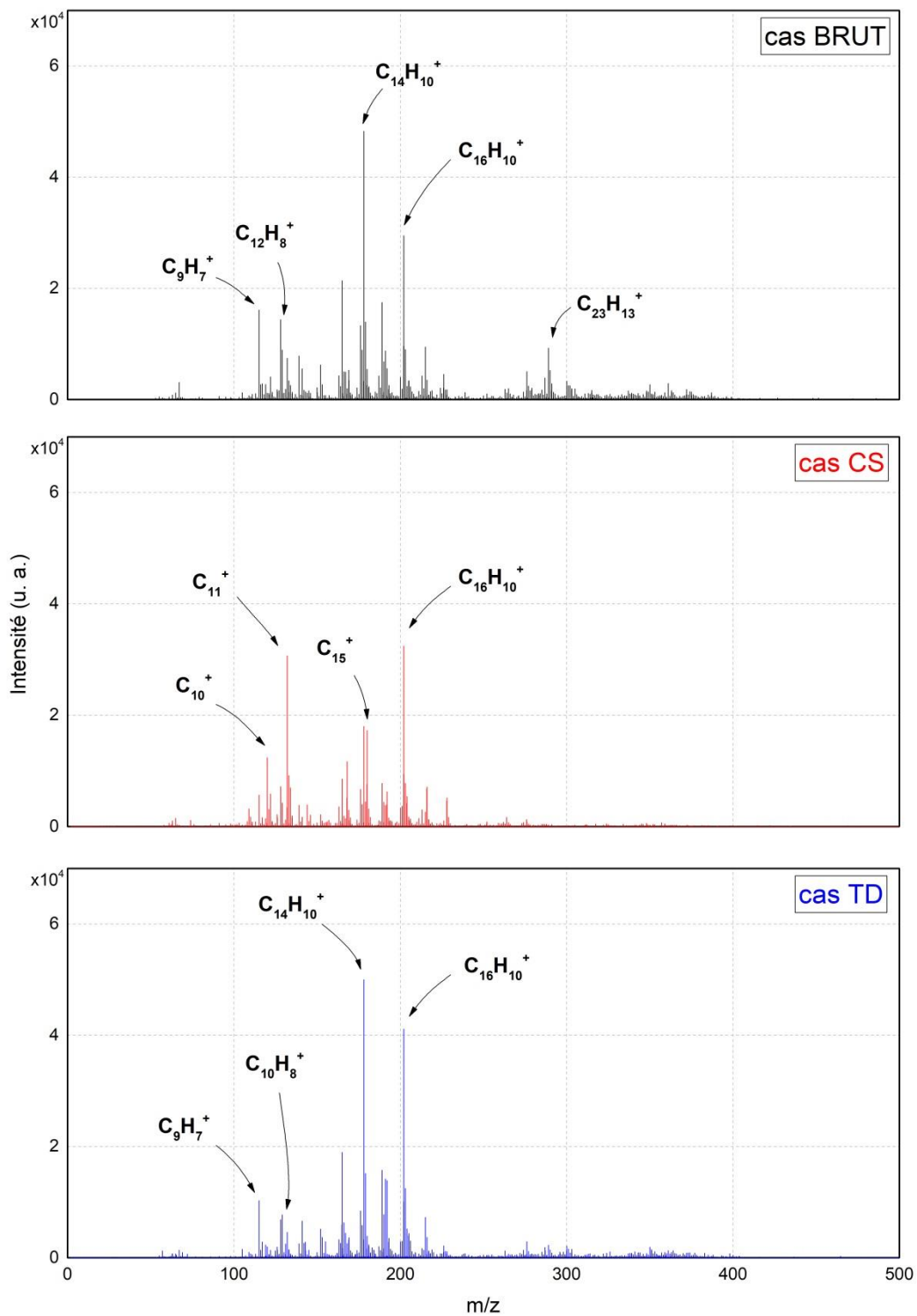


Figure IV-16 Spectres de masses obtenus pour le cas brut, le cas avec lit catalytique et le cas avec thermodénuiseur pour la phase particulaire des émissions lors de l'analyse par spectrométrie de masse haute résolution en polarité positive.

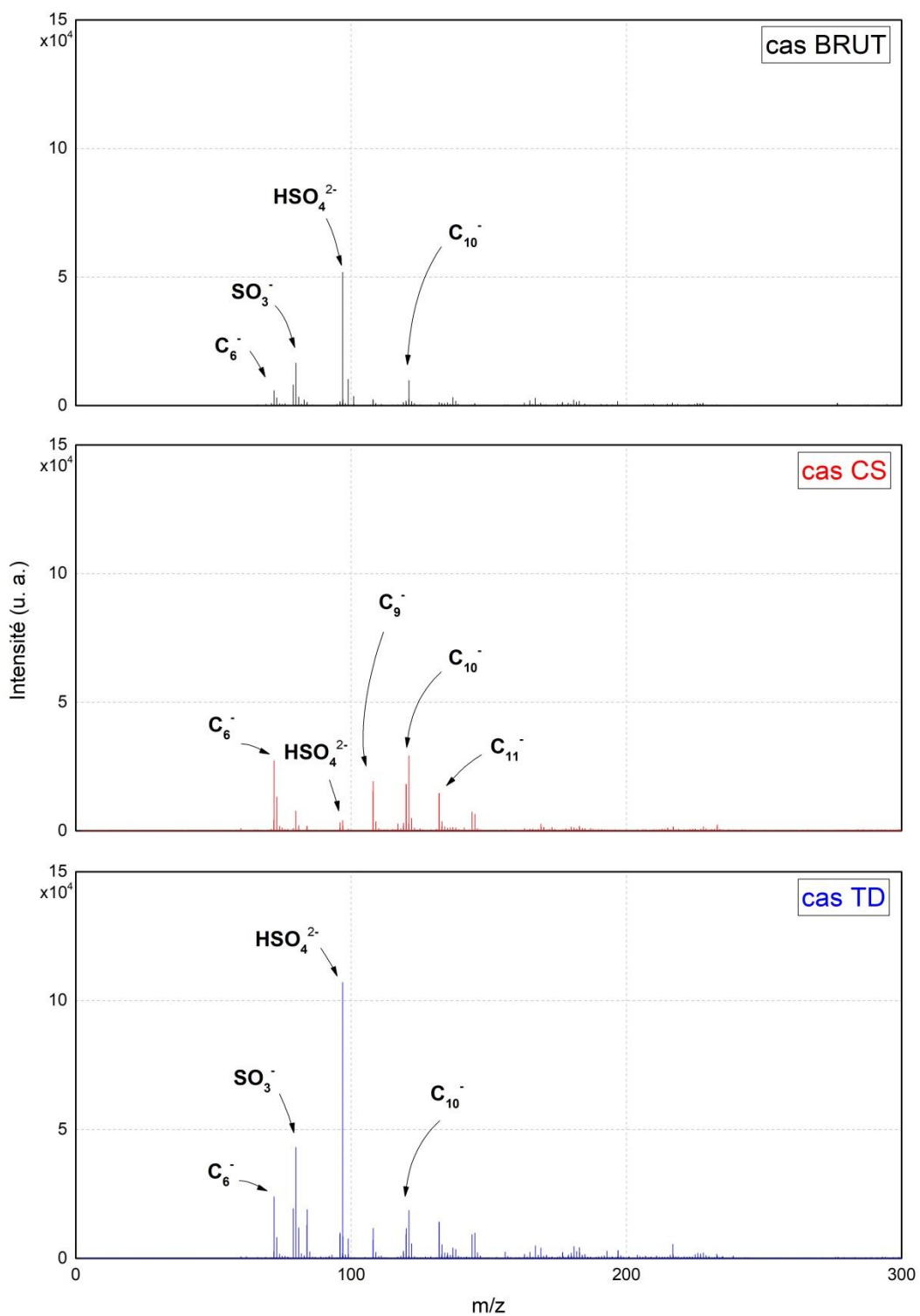


Figure IV-17 Spectres de masse obtenus pour le cas brut, le cas avec lit catalytique et le cas avec thermodénudeur pour la phase particulaire des émissions lors de l'analyse par spectrométrie de masse haute résolution en polarité négative.

De même, lors de l'analyse des ions négatifs, l'intensité des pics liés aux composés soufrés tels que l'acide sulfurique (HSO_4^{2-} $m/z = 97$) ou le trioxyde de soufre (SO_3^- $m/z = 80$) est nettement réduite lors de l'utilisation du lit catalytique, révélant principalement les pics liés aux clusters de carbone. Par contre, lorsque le thermodénudeur est utilisé, les spectres de masse révèlent une composition chimique similaire au cas brut avec principalement les pics liés à la composition chimique de la couche organique à la surface des particules de suie dans le cas de l'analyse des ions positifs, et les pics liés aux composés soufrés dans le cas de l'analyse des ions négatifs avec le pic majeur lié à l'acide sulfurique. La température imposée par le thermodénudeur n'est que de 160°C et est bien inférieure aux recommandations du SAE. Cette température ne permet pas une efficacité comparable à celle retrouvée lors de l'utilisation du lit catalytique.

IV.2.2. Approche statistique

Les spectres de masse résultants présentent une grande quantité d'informations, ce qui nécessite l'utilisation de techniques statistiques pour réduire la base de données à des informations faciles à utiliser. Afin de réaliser une telle étude, les pics possédant un ratio S/N > 3 ont dans un premier temps été sélectionnés dans le but d'être identifiés. La Figure IV-18 présente les défauts de masse relatifs à ces composés chimiques pour l'analyse en polarité positive (haut) et en polarité négative (bas).

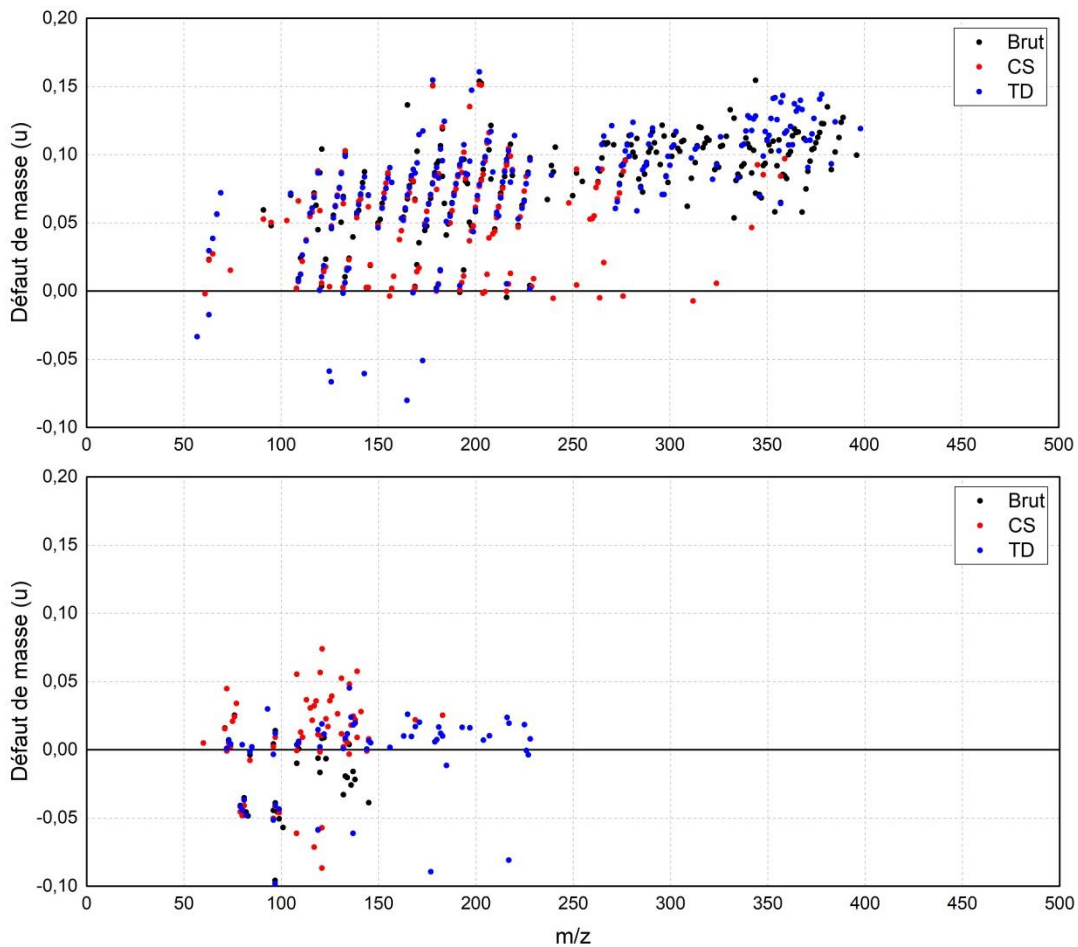


Figure IV-18 Graphique de défaut de masse de la phase particulaire en polarité positive (haut) et en polarité négative (bas).

Cette représentation graphique met ainsi en évidence une majorité de pics liés aux molécules hydrocarbonées lors de l'analyse en polarité positive, comprenant les molécules C_nH_m mais également celles pouvant posséder un atome d'oxygène. Ces composés présentent en effet un défaut de masse positif et sont donc alors aisément identifiables. A cette même polarité, ce graphique met en évidence une série de points possédant un défaut de masse négatif et uniquement présent dans le cas du thermodénudeur. Il s'agit principalement du fer ($Fe^+ m/z = 57$) et du cuivre ($Cu^+ m/z = 63$). Concernant l'analyse en polarité négative, le graphique de défaut de masse permet l'identification des différents composés soufrés collectés sur les filtres. A noter que ces composés sont également présents dans le cas du lit catalytique, montrant que l'utilisation d'un tel dispositif permet une réduction de la quantité relative de ces composés mais pas de les supprimer totalement de l'échantillon.

En utilisant les listes de pics obtenues pour les différents cas comme entrée, l'analyse en composantes principales (ACP) classe les données en fonction de leur variance, ce qui permet de transformer les variables corrélées en nouvelles variables décorrélées appelées composantes principales. Lorsque la première composante principale de l'analyse ACP comprend la majorité des données (% élevé), cet outil statistique permet d'identifier une corrélation entre les différents spectres de masse analysés. A noter qu'afin d'obtenir une corrélation distincte entre les différents cas, les analyses en composantes principales ont été effectuées sur les spectres de masse non moyennés.

Une analyse en composantes principales a été réalisée pour toutes les listes de pics obtenues pour la phase particulaire en séparant les analyses d'ions positifs et les analyses d'ions négatifs. Cette première approche, représentée sur la Figure IV-19, permet de distinguer, par l'intermédiaire des graphiques de coefficients, les contributions aux deux premières composantes principales.

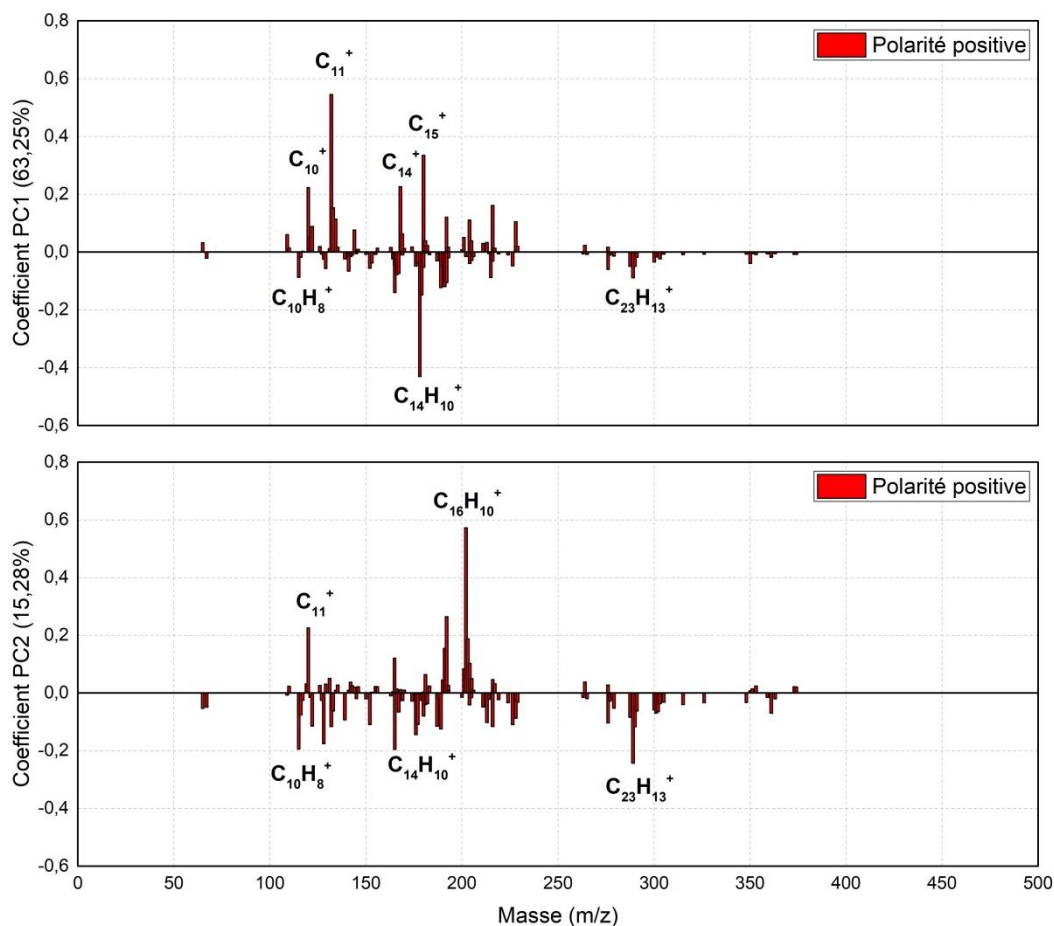


Figure IV-19 Graphique de coefficient de l'analyse ACP en polarité positive, montrant qu'un coefficient PC1 positif indique une présence majoritaire de cluster de carbone dans le spectre de masse, contre une présence majoritaire d'HAP pour un coefficient PC1 négatif.

Ces deux premières composantes comprennent à elles seules 78,5% de la variabilité de l'information. La première composante principale PC1 contient 63,3% de l'information et sépare les échantillons en fonction de leur composition en composés aromatiques et en clusters de carbone. Un score PC1 positif traduit une présence majoritaire de clusters de carbone dans les spectres, tandis qu'un score PC1 négatif traduit une présence majoritaire de composés aromatiques. La deuxième composante principale PC2 comprend 15,3% de l'information et sépare les échantillons en fonction de la nature des composés aromatiques présents à leur surface. Un score PC2 positif indique ainsi que les composés aromatiques sont concentrés autour du pyrène et possèdent majoritairement 4 cycles aromatiques, alors qu'un score PC2 négatif indique une présence hétérogène de composés aromatiques comprenant de deux (naphtalène) à sept (coronène) cycles aromatiques.

Une même approche a été réalisée sur la liste de pics identifiés lors de l'analyse des ions négatifs par ACP sur la phase particulaire des échantillons et est présentée dans la Figure IV-20.

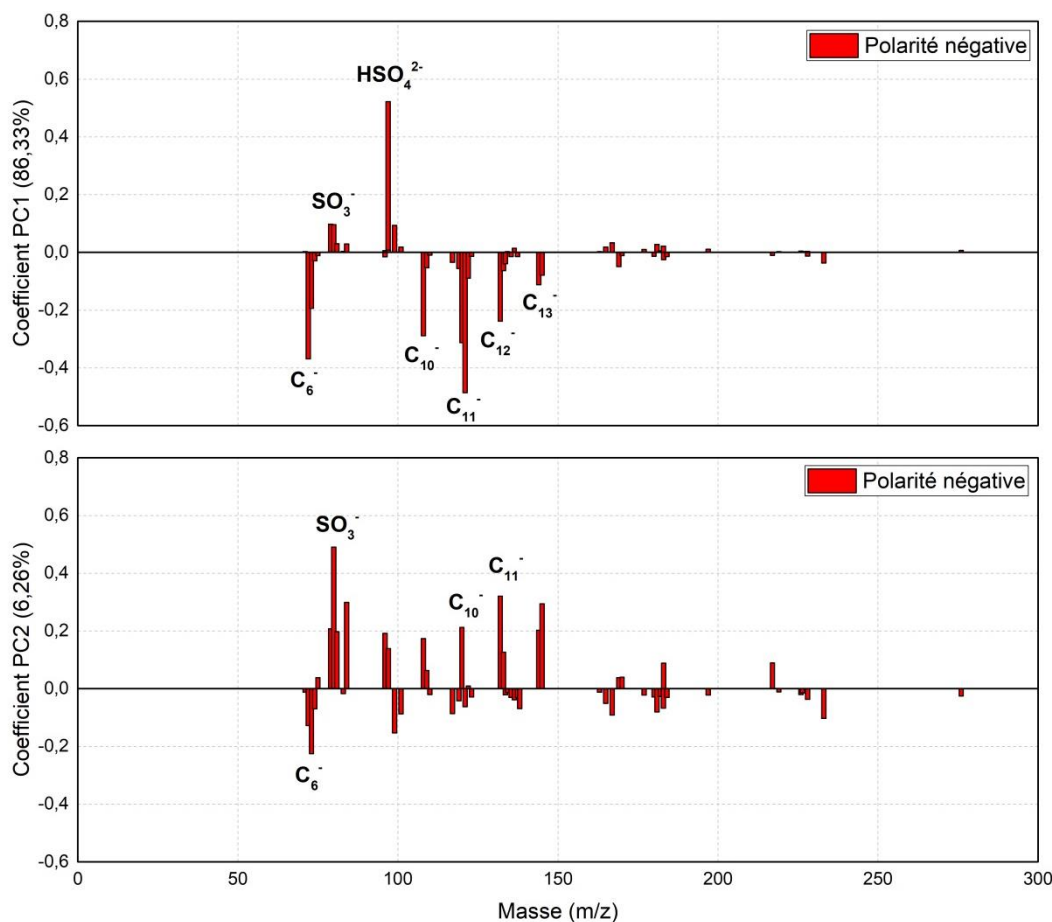


Figure IV-20 Graphique de coefficient en polarité négative, montrant qu'un coefficient PC1 positif indique une présence majoritaire de composés soufrés dans le spectre de masse, contre une présence majoritaire de cluster de carbone pour un coefficient PC1 négatif.

Les deux premières composantes principales contiennent dans ce cas 93% de l'information. La première composante principale PC1 comprend 86% de cette information et, suite à l'étude des graphiques de coefficients, sépare les échantillons en fonction de la présence de composés soufrés et de molécules carbonées à leur surface. Dans ce cas, un score positif de PC1 indique la présence de composés soufrés, principalement la présence d'acide sulfurique (HSO_4^{2-}) et de trioxyde de soufre (SO_3^-) tandis qu'un score négatif confirme une présence majoritaire d'agrégats de carbone élémentaires (C_6^- , C_9^- , C_{11}^-), représentatif du carbone élémentaire (EC). La deuxième composante principale (PC2) ne contient que 6% de l'information et un score négatif caractérise notamment une présence plus importante de composés organiques à la surface des échantillons.

Finalement, la Figure IV-21 montre le résultat de l'analyse statistique ACP, pour l'analyse en polarité positive à gauche, et en polarité négative à droite. L'interprétation des graphiques des coefficients rend possible celle de ces deux graphiques de scores et la séparation graphique des trois cas expérimentaux.

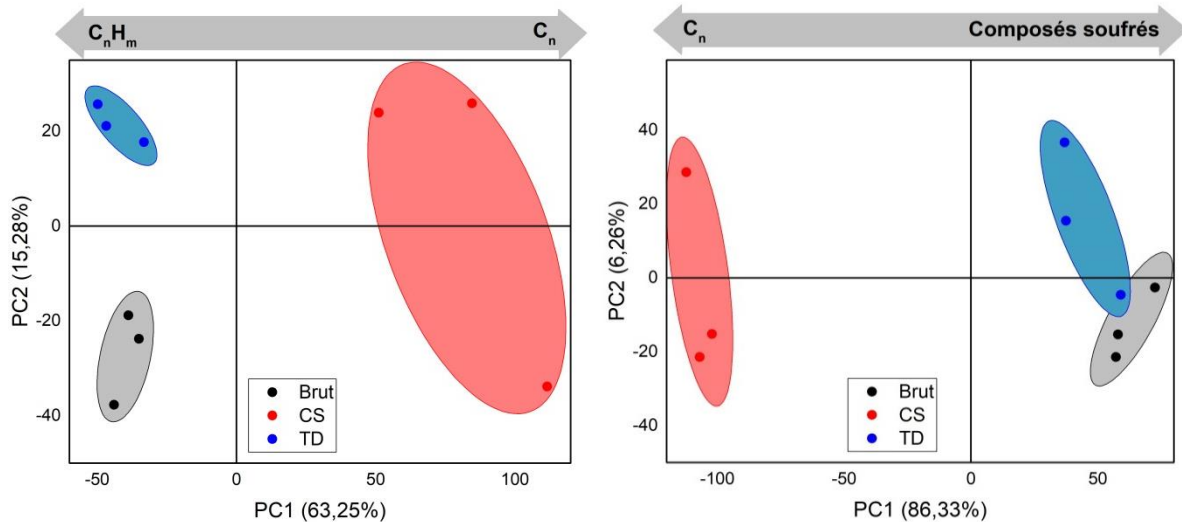


Figure IV-21 Analyse statistique PCA pour la polarité positive (droite) et négative (gauche).

Cette approche a permis de séparer les échantillons en isolant notamment ceux prélevés après le lit catalytique des échantillons prélevés dans le cas brut et dans le cas de l'utilisation d'un thermodénudeur. Ces résultats confirment la première approche obtenue lors de l'étude des spectres de masse, en montrant l'efficacité du lit catalytique à oxyder la phase organique des émissions en isolant les composés carbonés représentatifs de la surface des particules de suie, et en éliminant les composés soufrés des émissions. Au contraire, il semble que cette efficacité n'ait pas pu être obtenue avec le thermodénudeur, pour lequel la composition chimique des émissions est similaire au cas sans traitement de particules. En effet, on retrouve dans ces émissions la présence de HAP ainsi qu'une présence importante de composés soufrés tels que l'acide sulfurique ou les oxydes de soufre.

IV.2.3. Approche semi-quantitative

La technique de spectrométrie de masse employée rend possible une caractérisation chimique de la composition de la surface des filtres collectés. Afin de compléter l'approche utilisée, cette section va viser à réaliser une quantification relative des composés. En effet, les conditions expérimentales de prélèvements sur filtre ont été les mêmes pour chacun des cas, tout comme les conditions d'analyse (fluence des lasers). Il est alors possible de réaliser une comparaison des intensités liées à chaque famille de composés. Cette approche avait notamment été réalisée dans le cadre du projet MERMOSE où l'intensité des pics liés aux HAP avait été sommée pour réaliser une comparaison des émissions en fonction de la puissance moteur d'un turboréacteur SAM146-1S17 [Delhaye et al., 2016].

Pour cela, l'ensemble des pics identifiés ont été regroupés par famille. En polarité positive, les pics ont été regroupés entre les composés organiques, les molécules oxygénées C_nH_mO et les clusters de carbone C_n. En polarité négative, les pics ont été regroupés entre les composés soufrés et les clusters de carbone C_n. Les résultats obtenus ont été normalisés par le nombre total d'ions correspondant à chacun des spectres et sont présentés dans la Figure IV-22, pour le cas avec lit catalytique, avec thermodénudeur et sans traitement de l'échantillon.

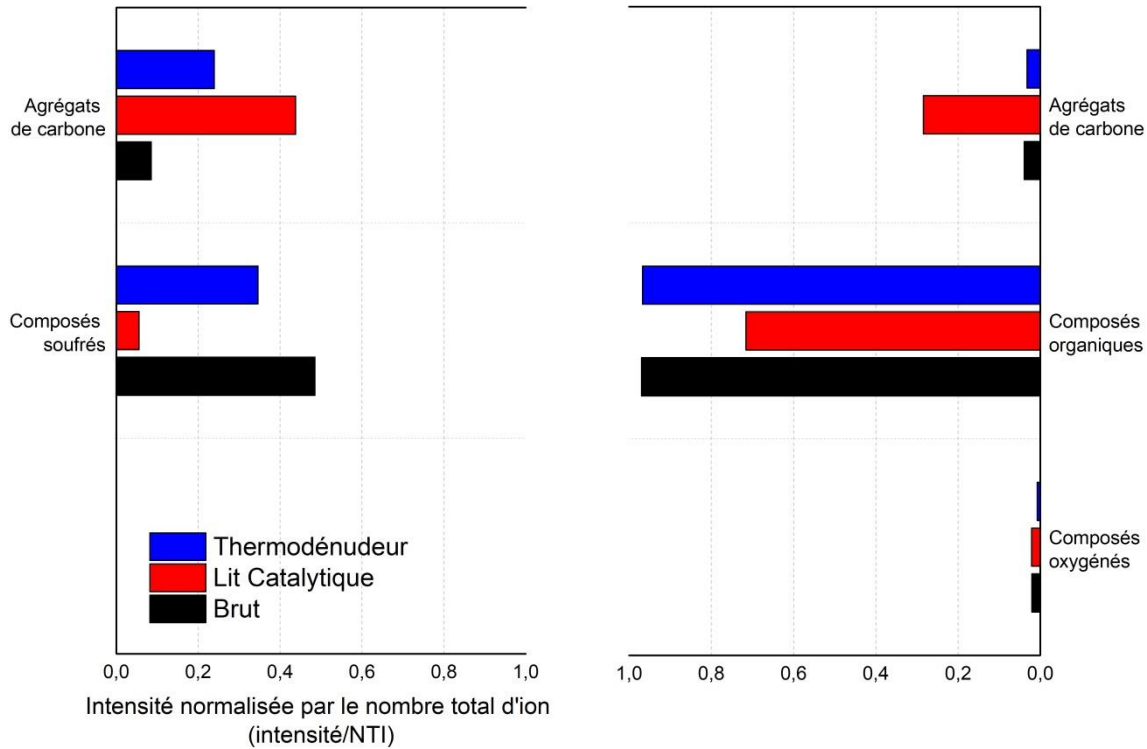


Figure IV-22 Intensité de chaque famille de composés identifiés, normalisée par le nombre total d'ions (NTI) pour chacun des spectres de masse. Ces valeurs sont représentées dans le cas de l'analyse en polarité négative (gauche) et positive (droite) pour chacun des dispositifs de traitement de l'échantillon.

Cette approche semi quantitative permet de mettre en évidence une réduction de la concentration en composés soufrés lors de l'utilisation d'un lit catalytique de 88,5%. Cette valeur correspond notamment à l'ordre de grandeur observé par Amanatidis et al. [2018], qui avaient estimé une réduction de 80% de la concentration massique en SO_4 avec un lit catalytique possédant un piège à soufre. En revanche, une telle efficacité ne peut être atteinte avec l'utilisation du thermodénudeur, principalement car la température utilisée de $160^\circ C$ n'est pas suffisante pour une efficacité optimale.

En polarité positive, il a été observé une réduction du signal lié aux composés organiques lors de l'utilisation du lit catalytique, estimée à 25%. En revanche, aucune réduction du signal lié à ces composés n'a pu être observée lors de l'utilisation du thermodénudeur, montrant une nouvelle fois la nécessité de s'orienter vers un lit catalytique pour isoler les particules de suie dans les émissions.

De plus, que ce soit en polarité positive ou en polarité négative, l'augmentation du signal lié aux C_n^+ et aux C_n^- , relativement à une diminution du signal lié aux composés organiques et aux composés soufrés, est représentatif de l'oxydation des composés présents à la surface des nvPM et la révélation du noyau des agrégats de suie. En représentant le signal normalisé lié aux composés soufrés en polarité négative en fonction du signal normalisé lié aux C_n^- , et des composés organiques en polarité positive en fonction du signal normalisé lié aux C_n^- , il est possible d'obtenir une relation linéaire montrant la transition entre la détection de la couche organique et l'ablation du noyau de la particule de suie (Figure IV-23).

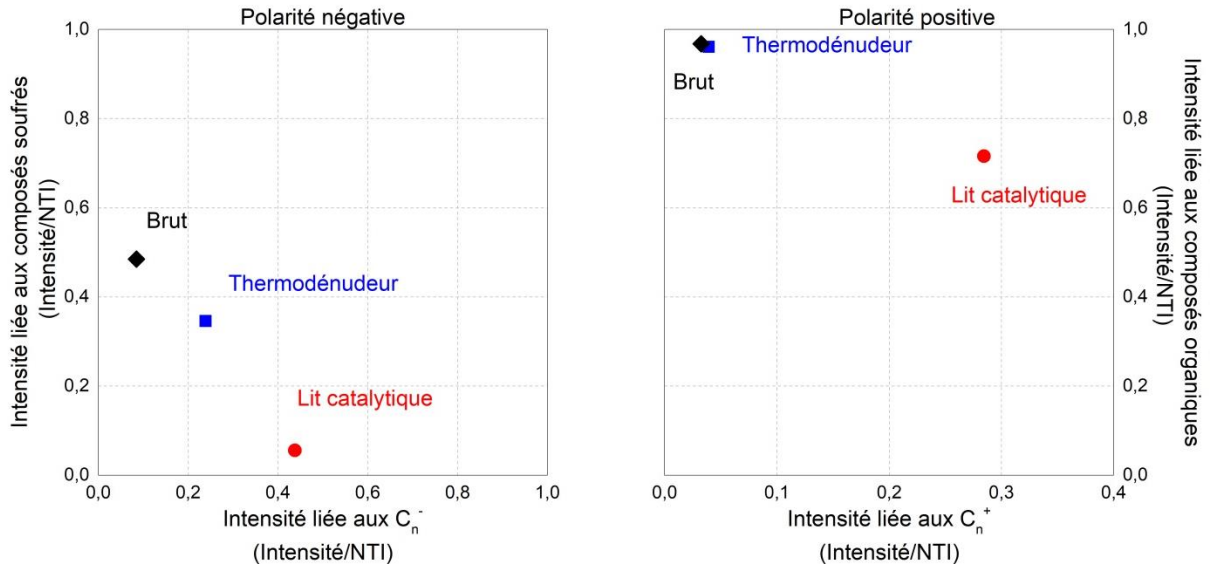


Figure IV-23 Intensité normalisée liée aux composés soufrés identifiés lors de l'analyse en polarité négative en fonction de l'intensité normalisée liée aux agrégats de carbone C_n⁻.

IV.3. Conclusion

Ce deuxième chapitre présente les travaux qui avaient pour objectif d'appliquer les méthodes de caractérisation précédemment validées à l'échelle du laboratoire dans le cadre de campagnes expérimentales sur des sources de combustion se rapprochant des conditions réelles d'un aéronef en fonctionnement.

Dans un premier temps, ces techniques ont été appliquées en sortie du banc de combustion M1, sur lequel un injecteur aéronautique a été utilisé comme source de combustion dans la continuité du projet JetScreen. Dans le but de comprendre comment la composition du carburant impacte les émissions, cette fois-ci à l'échelle du banc de combustion, les quatre mêmes carburants ont été employés. Cependant, les problèmes techniques rencontrés se sont ressentis sur les mesures des nvPM, pour lesquelles une retenue doit être apportée quant à l'interprétation de l'évolution de leur concentration massique, ou de leur concentration en nombre, en fonction du contenu en hydrogène des carburants brûlés. Une diminution de la taille des nvPM a néanmoins pu être mesurée lors de la combustion de carburant alternatif mais l'ensemble des mesures ne permettent pas d'émettre de conclusion sur l'impact de la composition du carburant comme il avait été possible de le faire dans le chapitre précédent. En revanche, en ciblant les émissions de HAP, en analysant les spectres de masse avec l'instrument HR-L2MS, et en réalisant une normalisation de l'intensité des signaux, il a été possible d'établir une tendance sur les variations de la concentration en HAP à la surface des filtres « avant » en fonction de la composition chimique du carburant. Que ce soit à un régime moteur de 30% ou de 85% OACI, la diminution du taux de composés aromatiques dans le carburant, corrélant avec une augmentation du contenu en hydrogène, entraîne une diminution de la concentration en HAP présente à la surface des agrégats de suies. Cette observation venant confirmer celle observée au chapitre 3 en sortie du brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide », elle permet de confirmer l'utilisation de la méthode « non conventionnelle » de spectrométrie de masse quant à sa capacité à caractériser chimiquement les émissions d'un moteur aéronautique, exercice qui sera notamment présenté dans le chapitre suivant reposant sur la caractérisation des émissions d'un moteur d'hélicoptère.

Dans un second temps, il a été possible de profiter d'une campagne de recherche reposant sur la chambre de combustion MICADO de l'ONERA pour l'utiliser comme source d'aérosols représentative d'un moteur d'aéronef, dans le but d'appliquer les techniques de caractérisation chimique des émissions à un système bien précis, celui du traitement des particules pour les mesures des nvPM. En réalisant des prélèvements sur filtres dans le cas brut, avec lit catalytique et avec thermodénudeur, il a été possible de comprendre comment l'utilisation de tels systèmes impacte les analyses dans la ligne de mesures. L'efficacité du lit catalytique à supprimer les composés soufrés des émissions a ainsi été évaluée, ainsi que sa capacité à supprimer les composés organiques. D'autre part, il a également été constaté que cette efficacité n'a pas pu être atteinte avec l'utilisation du thermodénudeur.

Chapitre V Caractérisation des émissions d'un moteur d'hélicoptère

V.1. Description de la campagne de mesures

Ce chapitre présente les résultats détaillés de la campagne de mesures ANTARES. Celle-ci s'est déroulée sur le centre de Safran Helicopter Engines (SHE) à Bordes (Pyrénées-Atlantiques). Etalée sur une semaine, elle avait pour but premier de caractériser les émissions de particules non volatiles d'une turbomachine (Figure V-1) pour différentes configurations et différentes puissances du moteur. Les prélèvements sur filtres, nécessaires à la caractérisation chimique des particules, ont pu être réalisés pour certaines conditions expérimentales dans le but de venir compléter les mesures « conventionnelles » des nvPM et d'appréhender la composition chimique des émissions en sortie de ce moteur.

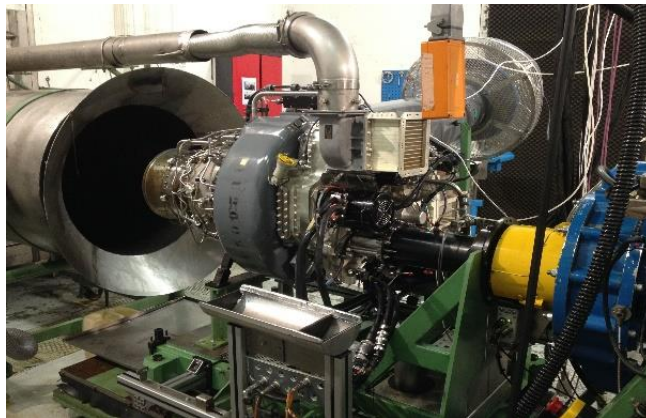


Figure V-1 Banc moteur hélicoptère, SHE, Bordes.

V.1.1. Configurations et régimes moteurs

Six configurations différentes du moteur (voir Tableau V-1) ont été testées pendant la campagne de mesures. Ces configurations permettent de faire varier les niveaux de vieillissement de l'injecteur, ainsi que ses positions dans la chambre de combustion. La configuration E permettra en outre d'étudier l'impact du rejet des huiles dans les émissions par l'intermédiaire d'un dégazeur. Cette configuration représente en particulier l'utilisation réelle du moteur.

Configuration	Description
A	<i>Injecteur de série</i>
B	<i>Injecteurs issus d'un essai d'endurance, donc significativement vieillis</i>
Cbis	<i>Injecteurs série choisis dans le stock neuf avec des caractéristiques propres à la veine d'air et au débit carburant aux extrêmes de l'intervalle de tolérance</i>
D	<i>Configuration circuit carburant modifié (le circuit de démarrage n'est pas alimenté)</i>
E	<i>Configuration Cbis, avec l'ajout d'un dégazeur rejetant les huiles de lubrifications dans les émissions</i>
F	<i>Configuration Cbis, associé à une modification du circuit carburant (le circuit de démarrage est sur-pressurisé)</i>

Tableau V-1 Configurations moteur utilisées dans le cadre de la campagne expérimentale.

Pour chacune des configurations, neuf régimes moteurs ont été caractérisés (Tableau V-2). Ces différents régimes permettent de simuler les points de fonctionnement d'un hélicoptère. Ces points sont basés sur la puissance délivrée par l'arbre à came (normalisée par rapport au plus haut régime dans le Tableau V-2). Ainsi, le point 1 (puissance normalisée 3,52%) simule un hélicoptère en attente au sol, alors que le point 9 (puissance normalisée 100%) correspond au décollage de l'hélicoptère. Nous attirons l'attention sur la différence qui existe entre les puissances normalisées introduites ici et les poussées relatives au cycle LTO introduites lors des essais réalisés sur le banc M1 (Chapitre IV).

Point de fonctionnement	Puissance normalisée (%)
1	3,52
2	10,22
3	21,26
4	35,17
5	50,03
6	64,30
7	77,63
8	90,19
9	100,00

Tableau V-2 Puissances moteur normalisées utilisées pour chacune des configurations moteur (Tableau V-1) étudiées dans le cadre de la campagne expérimentale.

Des filtres ont été collectés pour analyse au point de fonctionnement 1 dans la configuration moteur A et aux points de fonctionnement 5 et 9 dans les configurations A, Cbis, et E. Cette répartition des prélèvements permet ainsi d'appréhender l'impact de la puissance du moteur sur la composition

chimique des émissions, ainsi que d'étudier les variations de cette composition entre l'utilisation du moteur en sortie d'usine et son utilisation réelle avec le rejet des huiles dans les émissions.

V.1.2. Ligne de prélèvement et mesure

Une sonde de prélèvement (installée par SHE) est localisée au niveau de la tuyère d'échappement et permet l'échantillonnage des émissions du moteur (Figure V-2). Celles-ci sont ensuite réparties dans deux lignes distinctes. La première est réservée à la mesure des concentrations de gaz et de l'indice de fumée (smoke number) par SHE, et la seconde à la mesure des particules par la chaîne de l'ONERA.

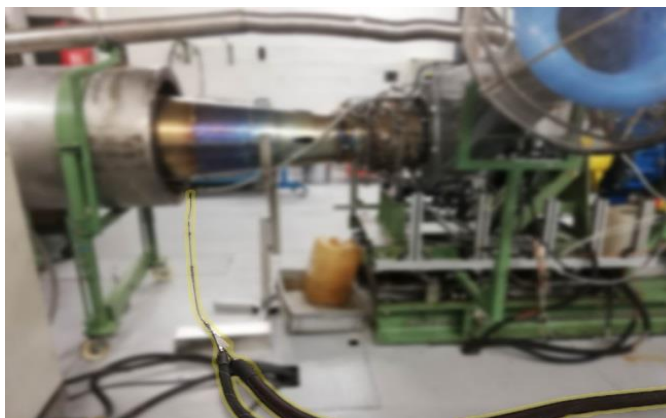


Figure V-2 Sonde de prélèvement localisée dans la tuyère d'échappement du moteur et alimentant les deux lignes de mesure SHE et ONERA (voir texte).

Après le séparateur (Figure V-3), la ligne ONERA d'une longueur de 16 m est chauffée à 160°C pour empêcher la condensation de l'eau sur les particules lors de leur transport jusqu'aux différents instruments de mesure. En entrée de la chaîne de mesure des particules, une première vanne est utilisée pour isoler la ligne des émissions du moteur en dehors des phases de mesures. Dans ce cas-là, le débit imposé par les instruments est prélevé directement sur l'air ambiant à travers un filtre HEPA. Cette étape permet de ne pas obstruer les instruments lors des phases sans mesures, tout en les nettoyant avec de l'air propre.

La particularité de la disposition des équipements repose sur l'absence d'étape de dilution en amont de la ligne, celle-ci a été retirée lors des essais préliminaires pour optimiser les domaines de mesure des instruments (voir ci-dessous). Deux détecteurs de gaz sont utilisés pour mesurer la concentration en SO₂ et en CO₂ et un capteur de pression est présent pour s'assurer du bon fonctionnement du prélèvement (légère surpression dans la ligne). Cette ligne de mesure se compose des instruments déjà présentés dans le Chapitre II : le dispositif LII qui mesure la concentration en masse des particules de suie, les appareils PPS-M qui mesurent la concentration en nombre des particules et permettent, grâce à leur forte cadence, de suivre le bon déroulement de la mesure, le CPC qui mesure également la concentration en nombre, et le SMPS+C qui mesure la distribution en taille. Ces instruments sont situés après un lit catalytique chauffé à 350°C, utilisé pour oxyder les composés volatiles et ne mesurer que les particules de suie. Au début de la campagne, un diluteur Dekati (DEED) était positionné en amont de l'instrument CPC et du dispositif SMPS. A cause de la perte de charge engendrée par la ligne (entraînant un débit insuffisant), ces deux dispositifs ont été reliés

par une ligne annexe en amont de la ligne de mesure des particules (voir Figure V-3). A noter que de ce fait les deux instruments sont situés en amont du lit catalytique et mesurent donc la totalité des émissions du moteur (vPM et nvPM), contrairement aux mesures par LII et PPS-M qui sont situées en aval du catalyseur (nvPM exclusivement).

Il est nécessaire de préciser que les mesures de l'indice de fumée (*smoke number*) et des concentrations des gaz par la baie d'analyse de SHE ne sont pas impactées par la chaîne de mesure des particules (ONERA). Il a en effet été observé lors des essais préliminaires que le débit de prélèvement de la ligne de mesure des particules n'impactait pas cette mesure. Au contraire, ces essais préliminaires ont montré que lorsque l'analyse des gaz est réalisée par SHE, le débit de prélèvement de la ligne d'analyse des particules est impacté, modifiant ainsi la mesure des nvPM. Pour cette raison, les mesures de l'ONERA et les mesures de SHE ont été réalisées en séquentiel, justifiant également la présence d'une vanne en amont de l'installation ONERA ainsi que d'un filtre HEPA comme entrée secondaire.

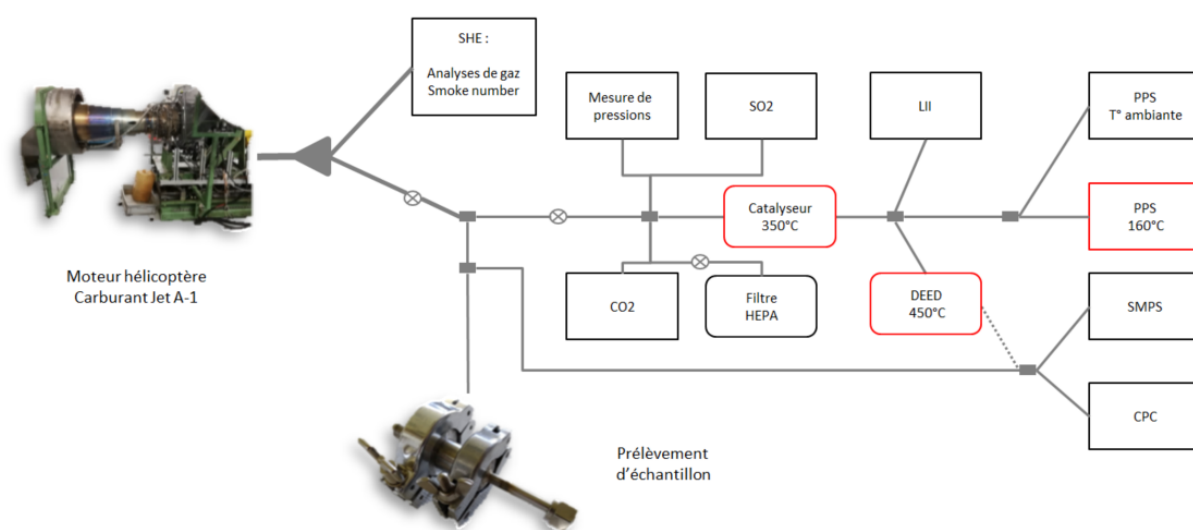


Figure V-3 Représentation schématique de l'installation instrumentale, séparée entre les mesures des gaz par SHE, la ligne de mesure des particules par l'ONERA, et les prélèvements sur filtres.

En parallèle de cette caractérisation des particules, le dispositif de prélèvement sur filtres (déjà présenté dans les chapitres précédents) a été installé sur la ligne de mesure ONERA. Pour ne pas altérer les mesures des différents instruments en faisant varier le débit, les prélèvements sur filtres ont eu lieu sur une ligne isolée par une vanne et uniquement quand les autres mesures n'avaient pas lieu.

Dans ce chapitre seront premièrement présentées les caractérisations des émissions de particules, en étudiant l'impact de la configuration et de la puissance moteur sur les concentrations en masse et en nombre et sur la distribution en taille des nvPM, et ensuite sera présentée la caractérisation chimique des émissions liées aux différentes utilisations du moteur.

V.2. Caractérisation des émissions de particules

Les résultats présentés ci-dessous sont en conséquence la concentration massique des particules de suies, la distribution en taille et la concentration en nombre des particules totales (les instruments CPC et SMPS+C ayant été déplacés en amont du lit catalytique après les premiers tests). Ces mesures ont été réalisées pour les six configurations et pour les neuf régimes moteurs étudiés. A noter que tous les régimes n'ont pas été testés pour chaque configuration et ont été adaptés en fonction des limites techniques de chaque essai ainsi que des limites expérimentales des instruments (voir ci-dessous, Tableaux V-3, V-4, V-5).

Les résultats présentés ci-dessous sont des moyennes (et les écarts-types associés) des mesures réalisées sur un point de fonctionnement (pour des temps de mesure de l'ordre de la minute). On peut également noter que les résultats introduits ici sont ceux concernant la montée en puissance du régime moteur, du point 1 au point 9. Il a en effet été observé que les résultats varient entre la montée du régime moteur et la descente, sous l'effet de la chaleur interne de la chambre de combustion après avoir atteint le régime maximal. Les résultats présentés sont normalisés par la valeur maximale mesurée, toutes configurations confondues.

V.2.1. Concentration massique des nvPM

Les moyennes des concentrations massiques des nvPM, ainsi que les écarts types associés, sont résumées dans le Tableau V-3. Comme précisé ci-dessus, ces mesures ont été normalisées par rapport à la valeur maximum observée, dans ce cas celle correspondant au point de fonctionnement 9 dans la configuration B.

Puissance normalisée (%)	Configuration					
	A	B	Cbis	D	E	F
3,5	0,132 ± 0,004	0,104 ± 0,003	0,136 ± 0,004	0,128 ± 0,007	0,112 ± 0,003	0,139 ± 0,002
10,2	0,111 ± 0,005	0,107 ± 0,002	0,120 ± 0,002	0,155 ± 0,005	-	0,141 ± 0,002
21,3	0,148 ± 0,008	0,101 ± 0,003	0,123 ± 0,002	0,238 ± 0,007	0,087 ± 0,002	0,149 ± 0,003
35,2	0,200 ± 0,008	0,185 ± 0,005	0,216 ± 0,006	-	-	0,237 ± 0,006
50	0,291 ± 0,005	0,317 ± 0,006	0,364 ± 0,007	0,475 ± 0,006	0,298 ± 0,008	0,367 ± 0,007
64,3	0,374 ± 0,008	0,650 ± 0,009	0,481 ± 0,008	-	-	0,512 ± 0,007
77,6	0,417 ± 0,014	0,759 ± 0,028	0,478 ± 0,014	0,564 ± 0,006	0,414 ± 0,006	0,485 ± 0,009
90,2	0,443 ± 0,009	0,950 ± 0,019	0,480 ± 0,008	-	-	0,500 ± 0,008
100	0,456 ± 0,010	1,000 ± 0,018	0,444 ± 0,009	0,557 ± 0,016	0,382 ± 0,005	-

Tableau V-3 Concentrations massiques des particules normalisées par la valeur maximale mesurée (point de fonctionnement 9, configuration B). « - » correspond aux points non mesurés.

L'évolution de la concentration massique (normalisée) des particules non-volatiles émises avec la puissance moteur normalisée est présentée dans la Figure V-4.a pour la configuration de référence A. Les émissions des autres configurations sont représentées dans les Figures V-4.b-d par rapport à cette configuration de référence (représentée par la ligne horizontale à 0 dans ces figures) : ainsi, une valeur de 100% sur ces figures représente un doublement des émissions par rapport à la configuration de référence A au même point de fonctionnement.

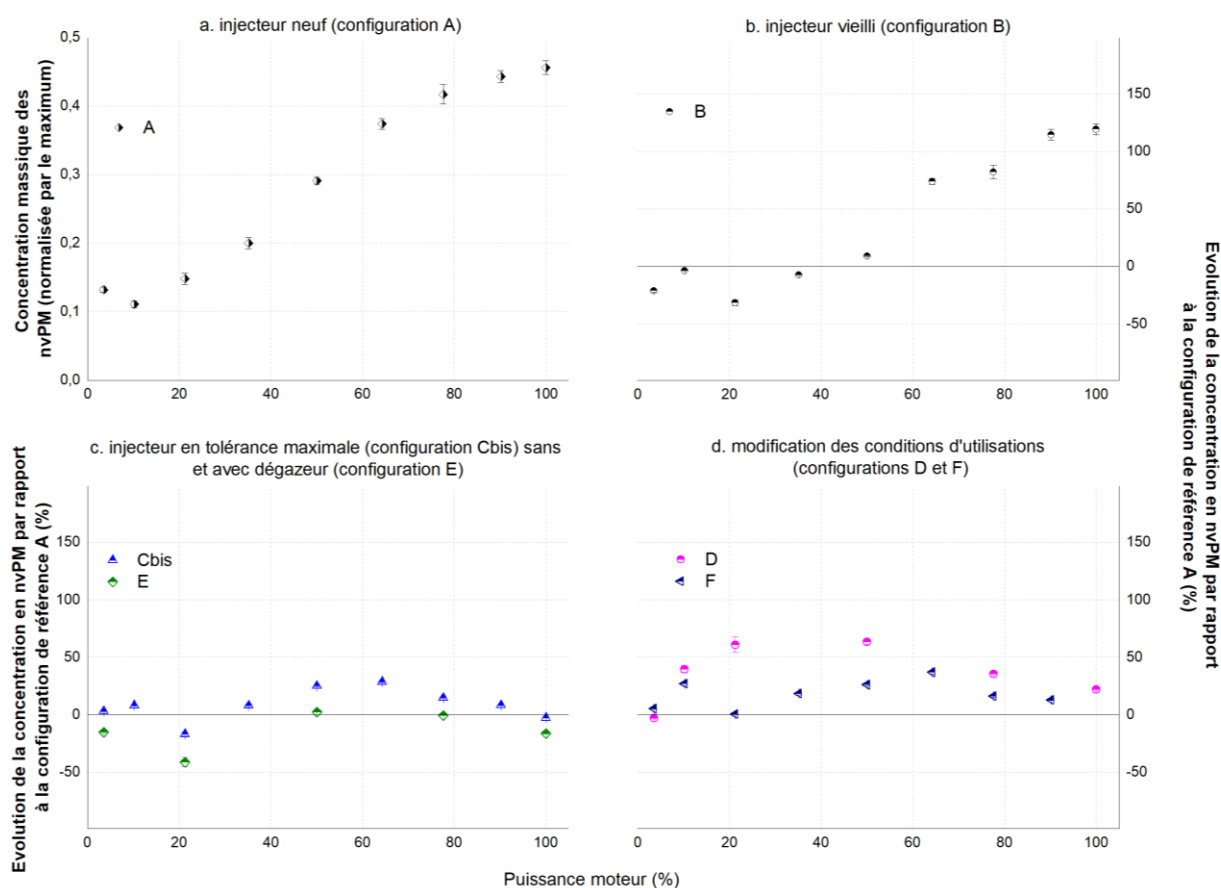


Figure V-4 Evolution de la concentration massique des émissions de nvPM avec la puissance moteur : a) configuration A, valeurs normalisées (voir Tableau V-3) par la valeur maximale mesurée ; b) configurations B ; c) configuration Cbis et E ; d) configurations D et F. Les panels b-d) présentent l'augmentation relative des valeurs normalisées par rapport aux valeurs correspondantes (même point de fonctionnement) de la configuration A (représentées par la ligne horizontale à 0%).

Pour chacune des configurations du moteur, la concentration massique des particules de suie émises croit avec l'augmentation de la puissance appliquée à partir d'une puissance relative de 10%. Deux paliers se distinguent dans les émissions de particules, un pour une puissance moteur inférieure à 35% et un pour une puissance moteur supérieure à 77,6%, avec une transition à une puissance moteur de 50,03% (point de fonctionnement 5). Les données sur les émissions des moteurs d'hélicoptère montés sur banc d'essai sont aujourd'hui absentes de la littérature, il est alors difficile de comparer ces mesures avec d'autres cas. En revanche, l'augmentation de la concentration massique des particules de suie avec le régime est un phénomène attendu et déjà observé sur les moteurs d'avion, comme par exemple sur un moteur PW4168A [P. Lobo et al., 2015], sur lequel un maximum d'émission avait été observé à partir d'un régime moteur de 85%.

La configuration D, pour laquelle la rampe de démarrage a été volontairement obstruée, se différencie de ces observations et présente une augmentation plus brutale aux bas régimes (Figure V-4.d) avec des concentrations massiques de nvPM jusqu'à 50% supérieures à celle du cas de référence (A) aux points de fonctionnement 3 et 5.

A haut régime moteur, les concentrations massiques des nvPM les plus importantes sont mesurées pour la configuration B (Figure V-4.b), correspondant à un injecteur différent de celui de référence. A la puissance maximale, une augmentation de 120% a été observée. Une telle différence vient du fait que l'injecteur utilisé en configuration B, vieilli après un certain temps d'utilisation, voit ses débits d'injection modifiés par l'agglomération de composés sur ses sections efficaces entraînant notamment une réduction de la section d'air, impactant ainsi la richesse de la combustion.

Finalement, lors d'une utilisation réelle du moteur avec rejet des huiles dans les émissions (configuration E, Figure V-4.c), les concentrations massiques des nvPM sont similaires à celle de la condition de référence. L'ajout du dégazeur ne semble alors pas impacter la formation des particules non-volatiles dans le moteur et dans ses émissions. Il sera alors intéressant d'analyser comment le rejet des huiles va impacter la composition chimique de ces émissions.

V.2.2. Concentration en nombre des particules

La concentration en nombre des particules (vPM + nvPM) émises par le moteur hélicoptère a été mesurée par le CPC pour les différentes configurations et puissances de la turbomachine. Cependant, ces mesures n'ont pu être réalisées que pour certains cas, pour causes notamment des problèmes rencontrés au niveau de l'installation expérimentale et de la limite de détection des appareils de mesures, poussant à modifier leur emplacement sur la ligne au cours des essais. De ce fait, la concentration en nombre des PM n'a pas pu être établie pour la configuration de référence A, ni pour la configuration D. Le résumé des données disponible est présenté dans le Tableau V-4, qui indique aussi les points pour lesquels ont eu lieu des prélèvements sur filtres.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	v	-	-	-	v	-	-	-	v
B	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C_{bis}	x	x	x	x	x/v	x	x	x	x/v
D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E	x	-	x	-	x/v	-	x	-	x/v
F	x	x	x	x	x	x	x	x	-

Tableau V-4 Résumé des configurations et points de fonctionnement pour lesquelles ont eu lieu des mesures de la concentration en nombre des particules émises (x) et des prélèvements sur filtre (v).

L'absence de mesures sur la configuration de référence est un problème pour la suite, notamment pour la comparaison qui sera faite entre ces techniques de caractérisation des particules, et les techniques de caractérisation chimique des émissions qui seront présentées dans la section suivante. Cependant, la variation de la concentration en nombre des particules émises par les différentes configurations, notamment par les configurations pour lesquelles ont eu lieu des prélèvements sur filtres, pourra être appréhendée par l'intermédiaire des distributions en taille présentées par la suite. La Figure V-5 présente les concentrations en nombre des particules mesurées pour les configurations B, Cbis, E et F aux différents régimes du moteur, normalisées par la concentration en nombre maximale obtenue pour la configuration B au point de fonctionnement.

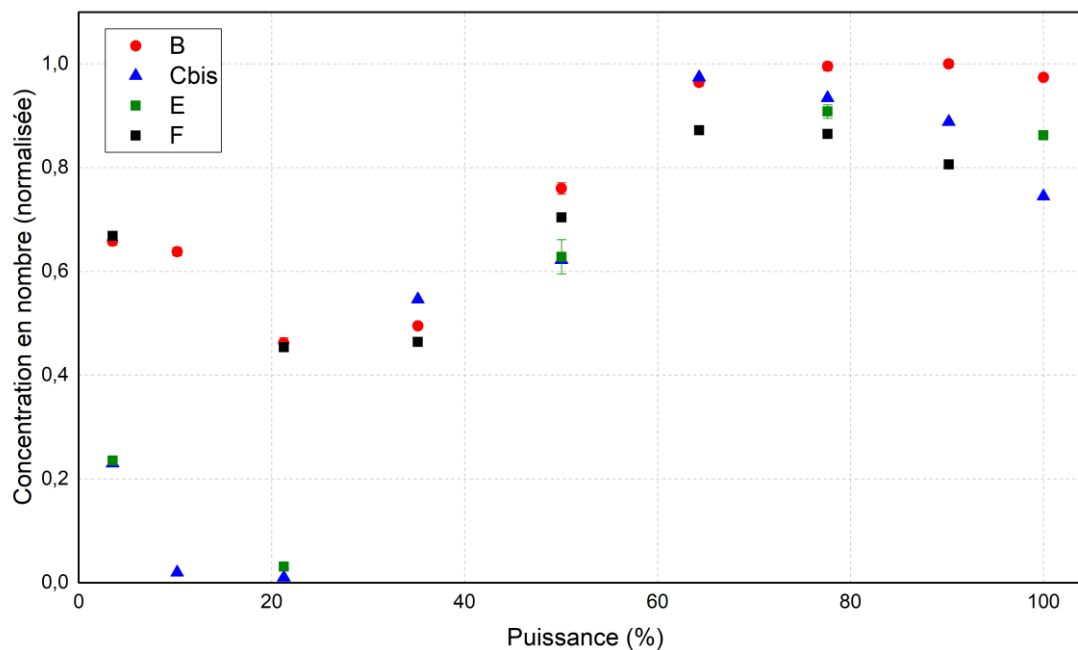


Figure V-5 Mesure de la concentration normalisée en nombre des particules totales (nvPM et vPM) en fonction de la puissance du moteur pour les différentes configurations disponibles.

Pour chaque cas, la concentration en nombre des particules diminue entre 3,52% à 21,26% de puissance moteur. Elle augmente ensuite pour atteindre un palier aux régimes les plus élevés. Cette augmentation attendue de la concentration en nombre de nvPM avec la puissance du moteur est un phénomène observé par de nombreuses études sur les moteurs d'avion [A. M. Boies et al., 2015 ; P. Lobo et al., 2015 ; D. Delhaye et al., 2017 ; A. Agrawal et al., 2019 ; M. Saffaripour et al., 2020]. Une concentration en nombre de particules élevée pour les bas régimes peut s'expliquer par une présence majoritaire de composés volatiles dans les émissions. Le minimum d'émissions à un régime d'environ 10% de la puissance maximale est en accord avec les mesures qui ont été réalisées en sortie de moteur d'avion [P. Lobo et al., 2020].

A bas régime, les concentrations en PM les plus faibles sont mesurées pour les configurations E et Cbis. Cette différence à bas régime pourrait alors s'interpréter comme une formation majoritaire de composés non volatiles à bas régime, au détriment de la formation de composés plus volatiles comme c'est le cas pour les configurations B et F. Cette observation peut également s'appuyer sur la mesure de la concentration massique des nvPM par LII, pour laquelle les valeurs obtenues à bas régime étaient comparables pour chacune des configurations. Dans le cas de la configuration Cbis et B par exemple, les concentrations massiques normalisées des nvPM mesurées au point 1 sont proches,

respectivement 0,104 et 0,136. En revanche, la concentration en nombre de PM mesurée dans le cas de la configuration B est trois fois supérieure à celle mesurée dans le cas de la configuration Cbis, caractérisant une diminution de la production de vPM, ainsi que potentiellement une augmentation de la taille des agrégats de suie.

V.2.3. Distribution en taille des particules

De même que pour les mesures de la concentration en nombre, les mesures de la distribution en taille des particules par SMPS+C n'ont pas pu être réalisées pour l'ensemble des configurations ou des puissances du moteur. Le résumé des données disponibles est présenté dans le Tableau V-5, qui précise aussi les points pour lesquels ont eu lieu des prélèvements sur filtres.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	v				v		x		x/v
B	x	x	x	x	x		x	x	x
Cbis	x	x	x	x	x/v	x	x	x	v
D	x	x	x		x		x		x
E	x		x		x/v		x		x/v
F	x	x	x	x	x	x	x	x	

Tableau V-5 Résumé des configurations et puissances moteurs pour lesquelles ont eu lieu des mesures de la distribution en taille des PM émises (x) et des prélèvements sur filtres (v).

Comme lors des mesures par le CPC, les distributions en taille réalisées en sortie du moteur en configuration A n'ont pas été exploitables à l'exception des régimes moteurs 7 (77,6 %) et 9 (100%). Dans le but d'appréhender l'impact de la configuration du moteur sur la distribution en taille des particules, en particulier lors de l'utilisation des trois configurations (A, Cbis, E) pour lesquelles ont eu lieu des prélèvements sur filtre, la Figure V-6 représente les distributions obtenues à un régime de 100 % pour ces trois configurations.

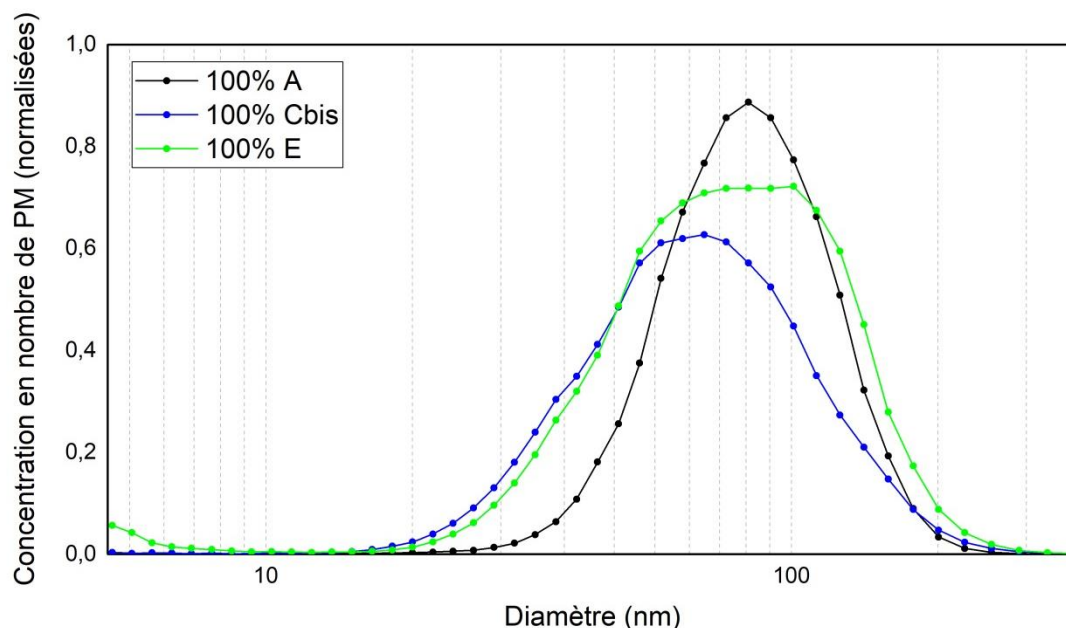


Figure V-6 Distributions en taille des particules totales à un régime moteur de 100 % pour les configurations A, Cbis et E. Ces trois configurations correspondent notamment aux conditions de prélèvement de filtres dans le but de caractériser chimiquement les émissions.

Les distributions en taille des PM mesurées sont monomodales (configurations A et Cbis) et bimodale (configuration E). Les particules détectées ont un diamètre géométrique moyen plus important lors de l'utilisation du moteur en conditions de référence A. La configuration Cbis possède un injecteur relativement proche de celui utilisé en configuration A, pourtant la distribution en taille des particules est ici différente avec en moyenne une concentration en nombre de particules et un diamètre géométrique moyen plus faible. Une hypothèse pouvant expliquer une telle différence serait une variation de la masse volumique des particules émises, expliquant le lien entre une concentration massique des nvPM relativement proche et une concentration en nombre de particules et un diamètre géométrique moyen des PM plus faible. Cependant, que la concentration en masse de nvPM mesurée précédemment soit semblable pour ces deux configurations, la mesure de la distribution en taille est ici réalisée sur les particules totales. Il semble alors risqué d'émettre une explication quant à cette différence en se basant sur une comparaison entre les émissions de nvPM et de PM. Des tests complémentaires sont nécessaires pour comprendre pleinement cette différence entre la configuration A et Cbis.

La configuration E correspond à la configuration Cbis auquel a été ajouté le rejet des huiles dans les émissions. La distribution en taille des particules mesurée en sortie du moteur se distingue des deux cas précédents, possédant un mode plus large caractérisant une modification de la structure des particules produites. De plus, un second mode est détecté à un diamètre géométrique inférieur à 10 nm, correspondant à la formation d'une nouvelle famille de particules produite par la nucléation des gaz en sortie du moteur (particules volatiles). L'ajout des émanations du dégazeur semble avoir un réel impact sur la mesure des particules en sortie du moteur, pouvant notamment représenter une interaction entre les émissions du moteur et celles du dégazeur.

Les techniques de caractérisation des émissions de particules conventionnellement employées pour la mesure des émissions aéronautiques ont permis d'appréhender l'impact de la modification de la puissance et de la configuration du moteur sur la formation des PM et nvPM. Pour une meilleure

compréhension des phénomènes observés, et notamment pour mieux comprendre comment l'ajout du dégazeur, correspondant à une utilisation réelle du moteur, va impacter les composés formés, une caractérisation chimique par spectrométrie de masse a été effectuée sur les filtres prélevés.

V.3. Caractérisation chimique

Sept prélèvements sur filtres ont été effectués, résultant en un total de 14 filtres à analyser (7 filtres avant + 7 filtres arrière). Le Tableau V-6 présente les sept filtres avant récoltés, pour les trois configurations et les trois puissances du moteur. L'ensemble de ces prélèvements a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales : débit de prélèvement de 2 L/min sur une période de 1 min.



Tableau V-6 Représentation des 7 filtres avant collectés aux différentes puissances et aux différentes configurations du moteur hélicoptère.

Il peut être noté que sur le filtre correspondant à un régime de 100% sur la configuration E, des traces d'humidités ont été observées à sa surface. Elles peuvent notamment être causées par une condensation de l'eau à l'intérieur du porte filtre suite à une descente brutale de la température entre le porte filtre à température ambiante et les lignes chauffées à 160°C. Cette présence d'humidité à la surface du filtre n'a cependant pas impacté l'analyse qualitative qui sera présentée. L'impact de la condensation de l'eau sur l'approche quantitative sera quant à elle appréhendée par la suite.

Les analyses ont été réalisées sur l'instrument HR-L2MS, en polarité positive, dans le but d'accéder aux molécules hydrocarbonées (notamment HAP), et en polarité négative, afin d'accéder en particulier aux composés soufrés.

Afin de faciliter la lecture de cette section, la méthodologie d'analyse des spectres de masse et d'identification des espèces sera présentée en détail pour un cas unique, celui de la configuration de référence A à une puissance moteur de 50%, en polarités positive et négative. Ensuite, l'impact de la configuration et de la puissance du moteur sur la composition chimique des émissions sera présenté par une étude statistique et semi-quantitative.

V.3.1. Vue d'ensemble des spectres de masse

Les analyses sur l'instrument HR-L2MS ont été effectuées à une longueur d'onde du laser de désorption de 266 nm et une fluence de désorption de 30 mJ/cm². Pour le laser d'ionisation, la longueur d'onde a été de 266 nm également et la fluence de 5 mJ/cm². Trois mesures ont été effectuées pour chaque échantillon. Les spectres présentés sont la moyenne de ces trois acquisitions.

V.3.1.1. Polarité positive

Les spectres de masse correspondant à la moyenne des trois acquisitions réalisées en polarité positive, à un régime de 50% de la configuration de référence A, sont présentés dans la Figure V-7, pour la phase particulaire des émissions collectée par le filtre avant (spectre du bas) et pour la phase gazeuse collectée par le filtre arrière (spectre du haut).

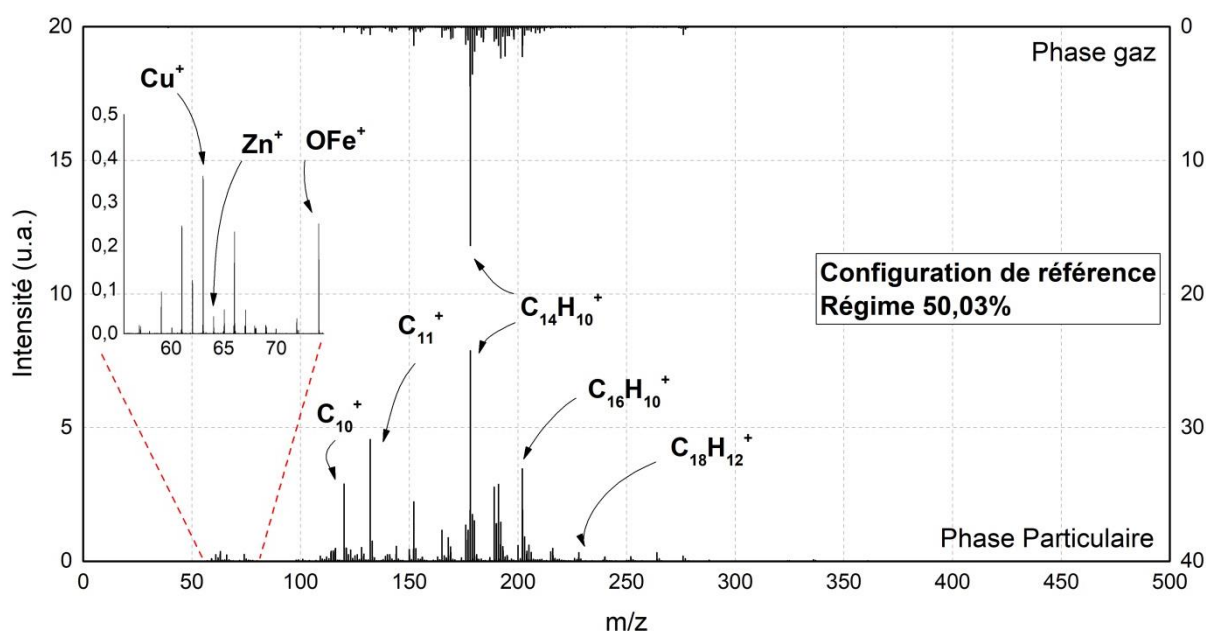


Figure V-7 Spectre de masse correspondant à une analyse en polarité positive sur l'instrument HR-L2MS de la configuration A à un régime de 50% du moteur hélicoptère, pour la phase particulaire des émissions (bas) et pour la phase gazeuse (haut).

Les spectres de masse ainsi obtenus indiquent une présence abondante d'HAP dans les échantillons analysés. L'analyse de la phase gazeuse des émissions présente comme pic prépondérant celui lié à l'anthracène (m/z 178 ; C₁₄H₁₀⁺), dominant sur l'ensemble du spectre de masse. Une telle observation avait notamment été faite dans le chapitre précédent pour les prélèvements effectués sur le banc M1 et sur la chambre de combustion MICADO. Concernant l'analyse de la phase particulaire des émissions, le pic lié à l'anthracène est à nouveau le pic majoritaire sur le spectre de masse. Il est également possible de détecter la présence d'HAP comme le pyrène (m/z 202 ; C₁₆H₁₀⁺) ou le chrysène (m/z 228 ; C₁₈H₁₂⁺), ainsi que les fragments de ces composés aromatiques. Les composés observés en sortie du moteur correspondent ainsi à ceux observés dans les chapitres précédents aux différentes échelles de combustion et sont caractéristiques de la couche organique présente à la surface des agrégats de suies. L'analyse des filtres avant en polarité positive a également permis de mettre en évidence la présence de métaux comme le Cuivre (m/z 63 ; Cu⁺) ou le Zinc (m/z 64 ; Zn⁺).

Contrairement aux sources d'aérosols précédemment employées dans la thèse, l'utilisation d'un moteur d'hélicoptère se caractérise par la présence de pièces métalliques en rotation mais également en friction. La détection de tels composés provient alors majoritairement de l'usure de ces pièces, ou des huiles de lubrification employées [M. Abeggle et al., 2016]. Ces mêmes composés ont été détectés dans la littérature dans les émissions d'un moteur d'avion dans le cadre de la campagne APEX [J. S. Kinsey et al., 2011], mais également sur le tarmac d'un aéroport [C. P. Lelièvre et al., 2006].

V.3.1.2. Polarité négative

Comme précédemment, les spectres de masse présentés en Figure V-8 pour la polarité négative sont moyennés sur les trois acquisitions réalisées par HR-L2MS. Ils correspondent à l'analyse de la phase particulaire collectée sur le filtre avant (spectre du bas) et de la phase gazeuse collectées sur le filtre arrière (spectre du haut) lors de l'utilisation du moteur en configuration de référence A à un régime de 50%.

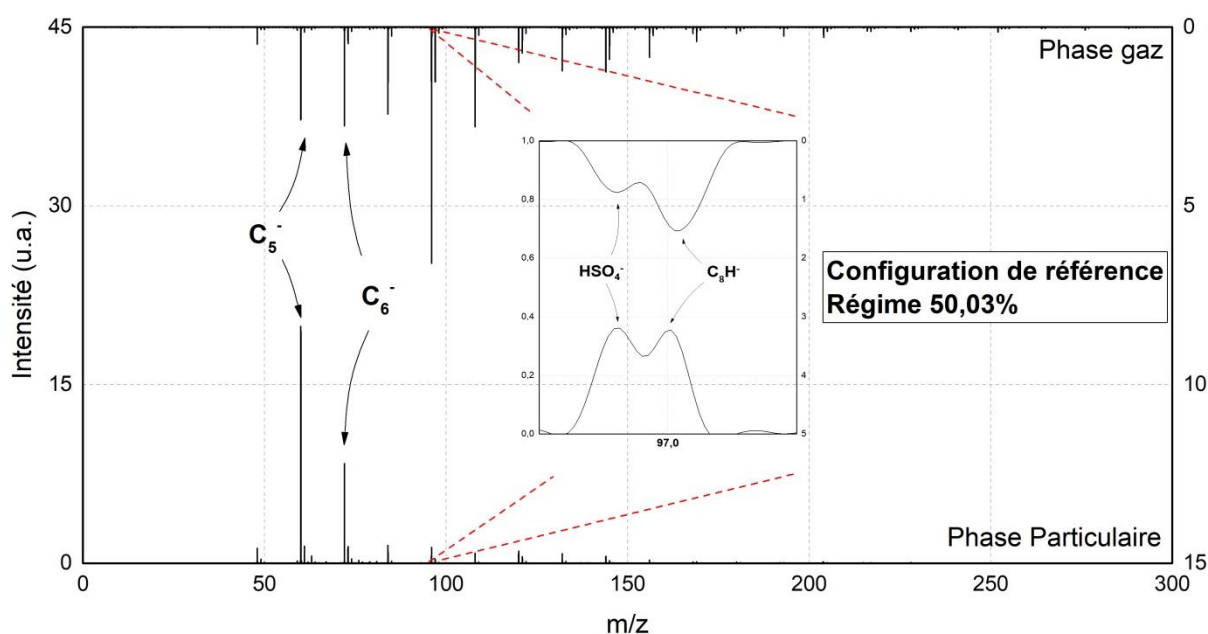


Figure V-8 Spectres de masse enregistrés par HR-L2MS en polarité négative pour la phase particulaire (bas) et pour la phase gazeuse (haut) des émissions du moteur d'hélicoptère en configuration A à un régime de 50%.

Les spectres de masse obtenus lors de l'analyse en polarité négative sont dominés par la présence de molécules carbonées C_n^- , considérées comme des marqueurs du carbone élémentaire en spectrométrie de masse [J. Pagels et al., 2013]. Sont également détectées les ions $C_nH_m^-$ possédant un ou deux atomes d'hydrogène. Cette analyse en polarité négative des filtres collectés permet également la détection d'autres composés chimiques, comme les composés soufrés, et tout particulièrement l'acide sulfurique (m/z 97 ; HSO₄⁻). Ces composés ont un fort impact sur la qualité de l'air et la santé humaine [J. Sunyer et al., 2003], particulièrement lors de la combustion du carburant en aéroport [K. N. Yu et al., 2004]. Cet acide, communément observé en sortie de turboréacteur [D. S. Lee et al., 2010], provient de l'oxydation du SO₃, provenant lui-même de l'oxydation du SO₂ dans le moteur mais également dans ses émissions [A. M. Starik et al., 2002]. Il a été évalué qu'environ 1% du SO₂ s'oxyde à l'intérieur du moteur en trioxyde de soufre SO₃, et 10% en sortie du moteur [A. M. Starik et al., 2002],

SO₃, s'oxydant ensuite et formant l'acide sulfurique H₂SO₄ [D. S. Lee et al., 2010] qui joue un rôle important comme précurseur d'aérosols [A. M. Starik et al., 2004] car il peut nucléer de manière homogène en gouttelettes, ou bien s'accumuler à la surface des particules de suies [A. M. Starik et al., 2002 ; M. Gysel et al., 2003 ; B. E. Wyslouzil et al., 1994].

V.3.2. Identification des principaux composés dans les spectres de masse

Le principal objectif à présent consiste à attribuer les signaux (pics) des spectres de masse à des composés moléculaires ou à leurs fragments. Pour cela, l'ensemble des pics possédant un ratio signal sur bruit (S/N) supérieur à 3 a été détecté et sélectionné par une procédure automatique. Les listes de pics ainsi obtenus sont ensuite étudiées par la technique de défaut de masse (voir 0).

V.3.2.1. Analyse des ions positifs

Cette approche a été réalisée dans un premier temps sur la liste de pics correspondant à la phase particulière de l'analyse en polarité positive des émissions résultant de l'utilisation du moteur hélicoptère en configuration de référence A, à un régime moteur de 50%. Le graphique de défaut de masse correspondant est présenté dans la Figure V-9.

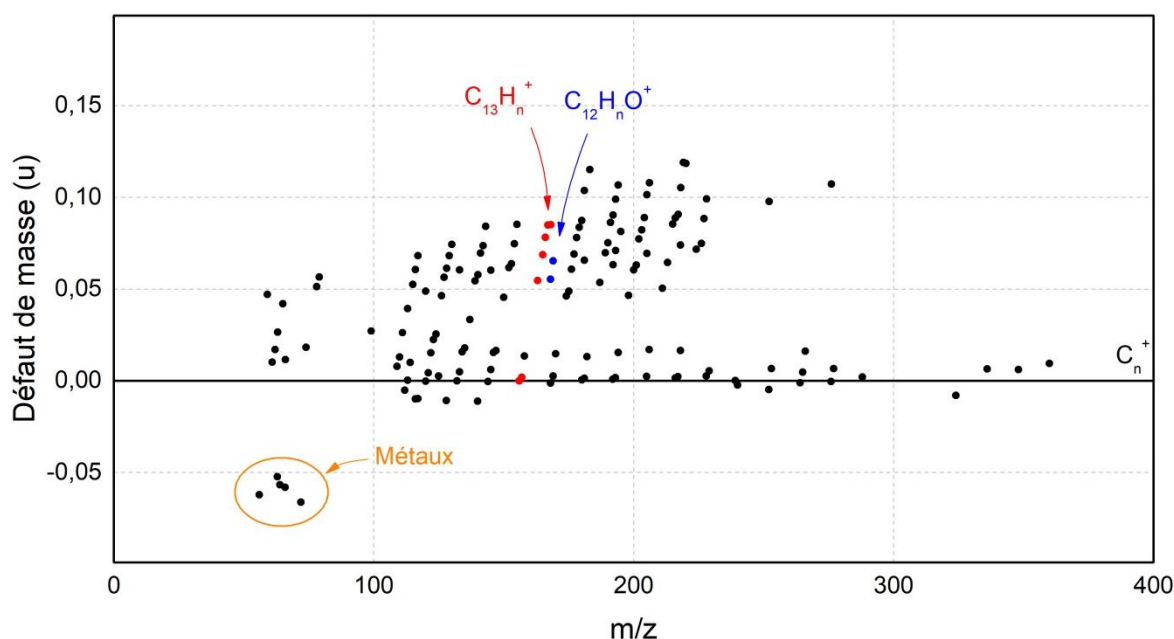


Figure V-9 Graphique de défaut de masse correspondant à l'analyse en polarité positive de la phase particulière des émissions en sortie du moteur hélicoptère en configuration de référence A à un régime moteur de 50%.

Cette représentation graphique permet l'identification des molécules hydrocarbonées C_nH_m⁺, présentes majoritairement dans les spectres et qui sont regroupées sur le graphique en fonction du nombre de carbones qui les composent (rouge). Elle permet également de mettre en évidence la présence de molécules hydrocarbonées possédant un ou deux atomes d'oxygènes (figure 9, bleu).

L'identification de tels composés est cependant plus complexe, car ils peuvent posséder une intensité inférieure à celles liées aux $C_nH_m^+$ et peuvent ainsi ne pas être détectables sur le spectre de masse. Leur identification est rendue possible par l'utilisation du spectromètre de masse haute résolution HR-L2MS, comme cela est illustré dans la Figure V-10.

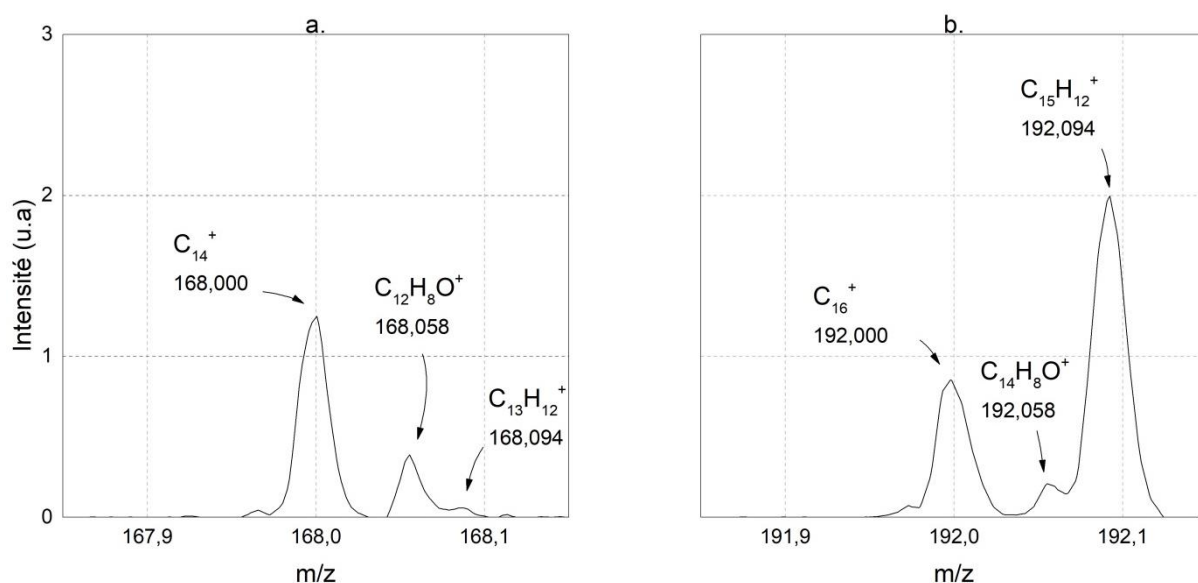


Figure V-10 Pics caractéristiques des composés oxygénés sur le spectre de masse correspondant à la phase particulaire des émissions liées à la configuration A à une puissance de 50%.

Finalement, la Figure V-9 permet la visualisation de composés possédant un défaut de masse négatif (orange), correspondant principalement à la présence de métaux ou de minéraux, pouvant provenir de l'usure des pièces en rotation dans le moteur [M. Abegg et al., 2016] ou de l'huile de lubrification et des additifs qui la compose [J. S. Kinsey et al., 2011 ; M. T. Timko et al., 2003], comme il sera présenté par la suite pour le cas de la configuration E. Ces composés pouvant en effet se retrouver absorbés à la surface des particules de suies [S. Bagi et al., 2020]. Les pics liés à ces composés métalliques sur les spectres de masse présentent de manière générale une intensité inférieure à celle liée aux molécules $C_nH_m^+$, car la longueur d'onde du laser d'ionisation utilisée n'est pas optimisée pour la détection de ces espèces. L'attribution des pics à des composés métalliques repose aussi sur l'identification de leur « signature isotopique » dans les spectres de masse. L'exemple du cuivre et du zinc, identifiés sur le cas précédent, sont ici sélectionnés (Figure V-11.rouge). Les pics pouvant être caractéristiques de ces molécules ont été détectés sur le spectre de masse (m/z 62,93 Cu^+ ; m/z 63,93 Zn^+). L'étape suivante a alors consisté à identifier les isotopes correspondants, théoriquement situé à m/z 64,93 pour le cas du cuivre, et à une intensité relative au pic principal de 44,6%. Un tel isotope est en effet présent sur le spectre de masse (ratio isotopique mesuré = 35,5% ; Figure V-11.bleu), permettant d'attester de la présence de cuivre à la surface du filtre analysé. Les isotopes caractéristiques du zinc ont également pu être identifiés (m/z 65,926 ; m/z 67,925), justifiant de la présence de cet élément à la surface du filtre.

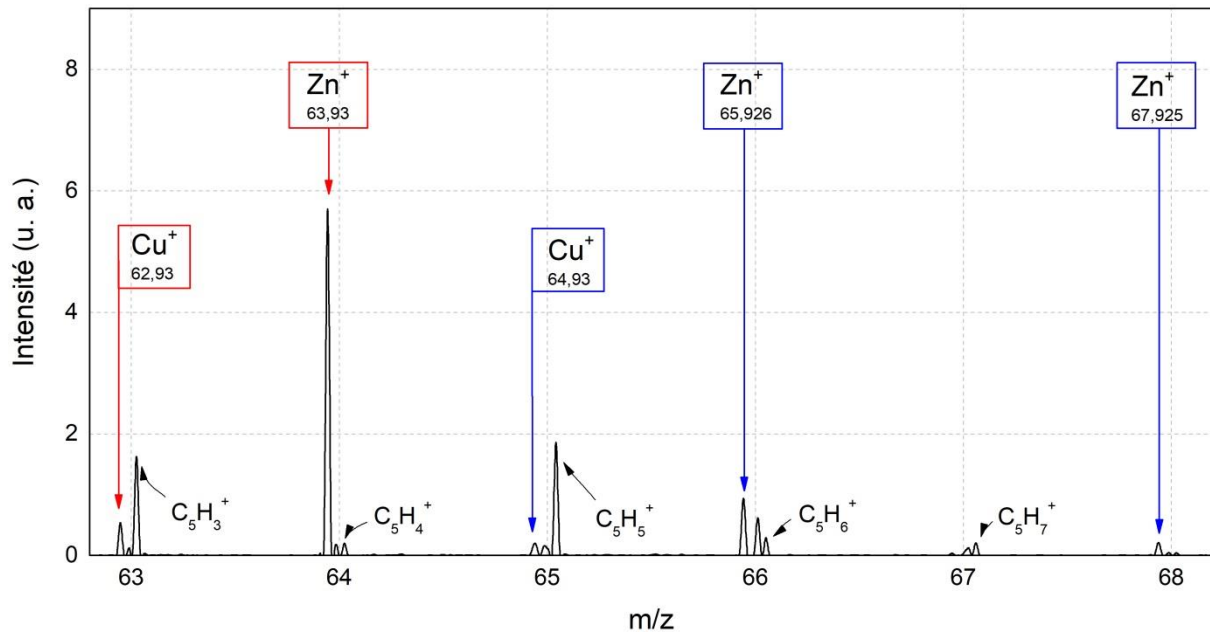


Figure V-11 Processus d'identification d'un composé métallique sur le spectre de masse correspondant à la phase particulaire des émissions lors de l'utilisation du moteur en configuration A à un régime de 50%. Exemple des pics principaux liés au cuivre et au zinc (rouge) et de leurs isotopes caractéristiques (bleu).

La majorité des pics détectés ont ainsi pu être attribués. Les tableaux suivants présentent ainsi les formules chimiques liées à chacun des pics sélectionnés dans le cas de l'utilisation du moteur à la configuration de référence, à un régime de 50% et de 100%, pour la phase particulaire des émissions (Tableau V-7) et pour la phase gazeuse (Tableau V-8).

Caractérisation des émissions d'un moteur d'hélicoptère

C _n	C _n H _m								C _n H _m O		Métaux
C ₅	C ₅ H	C ₉ H ₁₂	C ₁₁ H ₉	C ₁₃ H ₉	C ₁₄ H ₁₃	C ₁₆ H ₁₀	C ₁₇ H ₁₃	C ₂₂ H ₁₂	C ₃ H ₇ O	C ₁₄ H ₉ O	Fe
C ₁₀	C ₅ H ₂	C ₁₀ H	C ₁₁ H ₁₀	C ₁₃ H ₁₀	C ₁₅ H ₂	C ₁₆ H ₁₁	C ₁₈ H ₂	C ₂₃ H	C ₃ H ₇ O	C ₁₄ H ₁₁ O	Cu
C ₁₁	C ₅ H ₃	C ₁₀ H ₂	C ₁₁ H ₁₁	C ₁₃ H ₁₁	C ₁₄ H ₁₅	C ₁₆ H ₁₂	C ₁₇ H ₁₄		C ₃ H ₇ O	C ₁₄ H ₁₂ O	Zn
C ₁₂	C ₅ H ₅	C ₁₀ H ₃	C ₁₂ H	C ₁₃ H ₁₂	C ₁₅ H ₇	C ₁₇ H	C ₁₇ H ₁₅		C ₃ H ₇ O	C ₁₅ H ₉ O	OFe
C ₁₃	C ₅ H ₆	C ₁₀ H ₄	C ₁₂ H ₂	C ₁₄ H	C ₁₅ H ₉	C ₁₆ H ₁₃	C ₁₇ H ₁₆		C ₃ H ₇ O	C ₁₅ H ₁₀ O	Cr
C ₁₄	C ₆ H ₂	C ₁₀ H ₆	C ₁₂ H ₃	C ₁₃ H ₁₃	C ₁₅ H ₁₀	C ₁₇ H ₂	C ₁₇ H ₁₈		C ₈ H ₈ O	C ₁₆ H ₁₀ O	
C ₁₅	C ₆ H ₆	C ₁₀ H ₇	C ₁₂ H ₆	C ₁₄ H ₂	C ₁₅ H ₁₁	C ₁₆ H ₁₄	C ₁₈ H ₈		C ₉ HO		
C ₁₆	C ₆ H ₇	C ₁₀ H ₈	C ₁₂ H ₈	C ₁₃ H ₁₄	C ₁₅ H ₁₂	C ₁₆ H ₁₅	C ₁₇ H ₂₀		C ₉ H ₈ O		
C ₁₇	C ₈ H ₃	C ₁₀ H ₉	C ₁₂ H ₉	C ₁₄ H ₆	C ₁₆ H	C ₁₆ H ₁₆	C ₁₈ H ₁₀		C ₉ H ₉ O		
C ₁₈	C ₉ H	C ₁₀ H ₁₀	C ₁₂ H ₁₀	C ₁₄ H ₇	C ₁₅ H ₁₃	C ₁₆ H ₁₈	C ₁₈ H ₁₁		C ₁₀ H ₉ O		
C ₁₉	C ₉ H ₂	C ₁₁ H	C ₁₂ H ₁₁	C ₁₄ H ₈	C ₁₆ H ₁₂	C ₁₇ H ₇	C ₁₈ H ₁₂		C ₁₂ H ₈ O		
C ₂₀	C ₉ H ₃	C ₁₁ H ₂	C ₁₂ H ₁₂	C ₁₄ H ₉	C ₁₅ H ₁₄	C ₁₇ H ₈	C ₁₉ H ₁₁		C ₁₂ H ₉ O		
C ₂₁	C ₉ H ₅	C ₁₁ H ₂	C ₁₃ H	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₅ H ₁₄	C ₁₇ H ₉	C ₂₀ H ₁₀		C ₁₃ H ₈ O		
C ₂₂	C ₉ H ₇	C ₁₁ H ₅	C ₁₃ H ₂	C ₁₄ H ₁₁	C ₁₆ H ₆	C ₁₇ H ₁₁	C ₂₁ H		C ₁₃ H ₉ O		
C ₂₃	C ₉ H ₈	C ₁₁ H ₇	C ₁₃ H ₇	C ₁₄ H ₁₂	C ₁₆ H ₈	C ₁₇ H ₁₂	C ₂₂ H		C ₁₄ H ₅ O		
C ₂₄	C ₉ H ₉	C ₁₁ H ₈	C ₁₃ H ₈	C ₁₅ H	C ₁₆ H ₉	C ₁₈ H	C ₂₂ H ₂		C ₁₄ H ₈ O		

Tableau V-7 Composés identifiés dans les spectres de masse HR-L2MS en polarité positive enregistrés pour les échantillons collectés sur les filtres avant lors de l'utilisation du moteur en configuration A aux régimes de 50% et de 100%.

Caractérisation des émissions d'un moteur d'hélicoptère

C _n	C _n H _m								C _n H _m O	Métaux
C ₅	C ₉ H ₇	C ₁₂ H ₈	C ₁₃ H ₁₀	C ₁₄ H ₉	C ₁₄ H ₁₆	C ₁₅ H ₁₄	C ₁₆ H ₁₀	C ₁₆ H ₁₈	C ₁₂ H ₈ O	
C ₁₀	C ₁₀ H ₈	C ₁₂ H ₉	C ₁₃ H ₁₁	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₄ H ₁₇	C ₁₅ H ₁₄	C ₁₆ H ₁₁	C ₁₆ H ₂₀	C ₁₂ H ₉ O	
C ₁₁	C ₁₀ H ₉	C ₁₂ H ₁₀	C ₁₃ H ₁₂	C ₁₄ H ₁₁	C ₁₅ H ₉	C ₁₅ H ₁₆	C ₁₆ H ₁₂	C ₂₀ H ₁₃	C ₁₃ H ₉ O	
C ₁₂	C ₁₁ H ₉	C ₁₂ H ₁₁	C ₁₃ H ₁₃	C ₁₄ H ₁₂	C ₁₅ H ₁₀	C ₁₅ H ₁₇	C ₁₆ H ₁₃	C ₂₂ H ₁₂	C ₁₃ H ₁₀ O	
C ₁₄	C ₁₁ H ₁₀	C ₁₂ H ₁₂	C ₁₃ H ₁₄	C ₁₄ H ₁₃	C ₁₅ H ₁₁	C ₁₅ H ₁₈	C ₁₆ H ₁₄	C ₂₂ H ₁₃	C ₁₄ H ₁₁ O	
C ₁₅	C ₁₁ H ₁₁	C ₁₂ H ₁₃	C ₁₃ H ₁₅	C ₁₄ H ₁₄	C ₁₅ H ₁₂	C ₁₅ H ₁₉	C ₁₆ H ₁₆		C ₁₄ H ₁₂ O	
	C ₁₂ H ₆	C ₁₃ H ₉	C ₁₄ H ₈	C ₁₄ H ₁₅	C ₁₅ H ₁₃	C ₁₆ H ₈	C ₁₆ H ₁₇		C ₁₄ H ₁₃ O	

Tableau V-8 Composés identifiés dans les spectres de masse HR-L2MS en polarité positive enregistrés pour les échantillons collectés sur les filtres arrière lors de l'utilisation du moteur en configuration A aux régimes de 50% et de 100%.

Ce protocole d'identification des espèces chimiques a été également appliqué à l'analyse des filtres collectés pour les configurations Cbis, correspondant à l'utilisation d'un injecteur neuf choisis au maximum des seuils de tolérance, et E, correspondant au rejet des huiles de lubrification dans les émissions. L'ensemble des pics détectés à un ratio signal/bruit supérieur à 3 pour chacun des cas sont résumés dans le Tableau V-9 ainsi que le nombre d'espèces chimiques correspondantes attribuées.

	Régime moteur	Espèces détectées/attribuées (filtre avant)	Espèces détectées/attribuées (filtre arrière)
Configuration A	3%	413 – 248	193 – 98
	50%	312 – 200	214 – 97
	100%	412 – 176	222 – 103
Configuration Cbis	50%	258 – 113	161 – 92
	100%	384 – 180	168 – 87
Configuration E	50%	396 – 210	175 – 97
	100%	386 – 163	99 – 52

Tableau V-9 Résumé des composés chimiques présents sur les filtres collectés pour chacune des configurations et des puissances du moteur d'hélicoptère et analysés en polarité positive.

Afin d'aller encore plus loin, l'objectif suivant a été d'identifier les molécules présentes uniquement dans le cas de la configuration E, c'est-à-dire lorsque les huiles sont rejetées dans les

Caractérisation des émissions d'un moteur d'hélicoptère

émissions du moteur d'hélicoptère, correspondant alors à son utilisation réelle. Ces composés chimiques sont ainsi représentés dans le Tableau V-10..

C_nH_mO	C_6H_7O	C_7H_6O	C_7H_7O	C_7H_9O	$C_7H_{10}O$	C_8H_7O	C_9H_7O	$C_{12}H_{10}O$
	$C_{13}H_6O$	$C_{14}H_{10}O$	$C_{15}H_6O$	$C_{15}H_7O$	$C_{15}H_{11}O$	$C_{20}H_{14}O$		
Métaux	Co	Mn	OTi	Al_2O	Al_3O	Ga		
C_nH_m	C_7H	C_8H_9	C_8H_{10}	C_9H_{10}	C_9H_{11}	$C_{10}H_{11}$	$C_{10}H_{12}$	$C_{10}H_{13}$
	$C_{13}H_4$	$C_{13}H_5$	$C_{13}H_6$	$C_{15}H_{18}$	$C_{16}H_7$	$C_{17}H_{10}$	$C_{18}H_9$	$C_{19}H_{12}$
	$C_{19}H_{13}$	$C_{20}H_{13}$	$C_{20}H_{15}$	$C_{21}H_{14}$	$C_{21}H_{15}$			

Tableau V-10 Listes des molécules présentes uniquement lors de l'utilisation de la configuration E, c'est-à-dire lors de l'ajout du rejet des huiles de lubrification dans les émissions du moteur hélicoptère.

Cet ajout entraîne la détection de nombreuses molécules hydrocarbonées pouvant également posséder un atome d'oxygène. Ces composés peuvent provenir des huiles organiques utilisées, mais également d'une altération avec les molécules résultantes de la combustion du carburant dans la chambre en sortie de tuyère. De plus, l'ajout du rejet des huiles de lubrification dans les émissions entraîne la présence de nombreux composés métalliques en sortie du moteur, composés se retrouvant sur les filtres collectés et pouvant être détectés par la technique d'analyse de spectrométrie de masse. Parmi ces composés identifiés sont retrouvés du Cobalt (m/z 59 ; Co), du Chrome (m/z 52 ; Cr), du Manganèse (m/z 55 ; Mn), du Gallium (m/z 69 ; Ga), ainsi que des oxydes d'Aluminium (m/z 70 ; Al_2O , m/z 97 ; Al_3O). Ces composés peuvent provenir à la fois de la composition chimique de l'huile utilisée, mais également de l'usure des pièces métalliques du moteur, dont les éléments résultant de cette usure sont absorbés et transportés par les huiles de lubrification. Le Chrome par exemple est un élément couramment utilisé dans les alliages d'acier inoxydable [R. L. Vander Wal et al., 2016]. Le Cuivre et l'Aluminium sont principalement employés comme matériaux de liaison pour les revêtements de barrière thermique [R. Vassen et al., 2010]. Le Cobalt, le Titane et le Gallium sont également utilisés dans l'usinage des pièces du moteur et proviennent directement de son usure lors de la friction des pièces en rotation [M. Mazaheri et al., 2013 ; M. Abegglen et al., 2016].

V.3.2.2. Analyse des ions négatifs

La démarche d'identification des espèces chimiques détectées sur les spectres de masse a ensuite été appliquée lors de leur analyse en polarité négative. La Figure V-12 présente le graphique de défaut de masse correspondant à la phase particulière des émissions liée à une utilisation du moteur en configuration de référence A, à une puissance du moteur de 50%, lors de leur analyse en polarité négative.

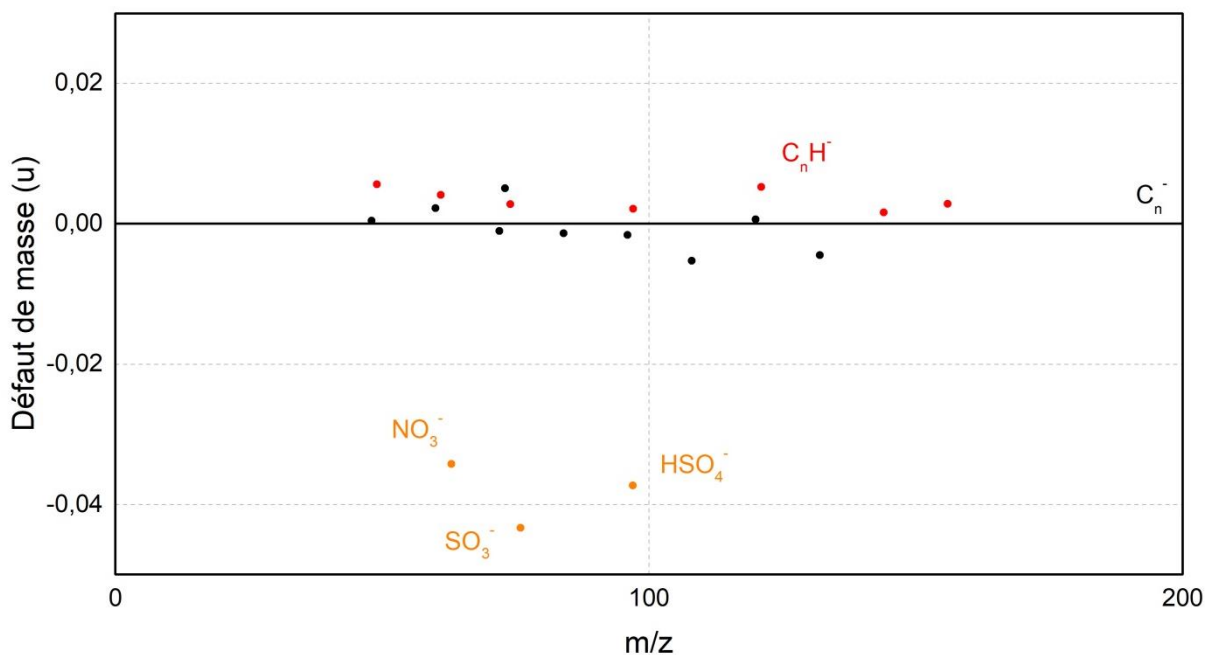


Figure V-12 Graphique de défaut de masse correspondant à l'analyse de la phase particulaire des émissions en sortie du moteur hélicoptère en configuration de référence A à un régime moteur de 50% en polarité négative.

Cette représentation graphique met ainsi en avant la présence de molécules carbonées C_n^- pouvant également posséder un ou deux atomes d'hydrogène ($C_nH_{1-2}^-$). Ce graphique permet aussi de mettre en avant les molécules possédant un défaut de masse négatif, pouvant correspondre aux composés soufrés (m/z 80 ; SO_3^- , m/z 97 ; HSO_4^-) ou azoté (m/z 62 ; NO_3^-). L'utilisation du HR-L2MS rend une fois de plus possible la séparation entre les composés ciblés et les pics liés aux molécules C_nH_m possédant une même masse nominale (Figure V-13).

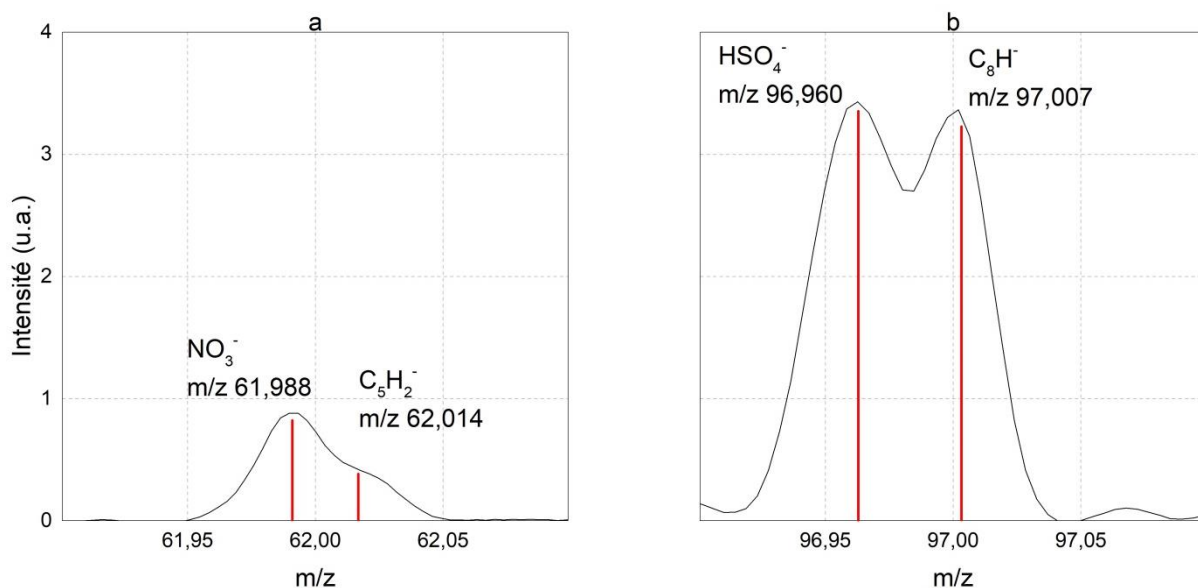


Figure V-13 Identification de la molécule NO_3^- (a) et de la molécule HSO_4^- (b), dissociées des molécules C_nH_m possédant la même masse nominale par l'utilisation de l'HR-L2MS.

La majorité des molécules détectées ont ainsi pu être identifiées. Les tableaux suivants présentent les formules chimiques liées à chacun des pics sélectionnés dans le cas de l'utilisation du moteur à la configuration de référence, à un régime de 50% et de 100%, pour la phase particulaire des

Caractérisation des émissions d'un moteur d'hélicoptère

émissions (Tableau V-11) et pour la phase gazeuse (Tableau V-12). Les composés soufrés proviennent directement de la combustion du carburant dans le moteur, combustible comprenant originellement du soufre dans sa composition [D. S. Lee et al., 2010]. Le Phosphore détecté est souvent utilisé dans le phosphate de tri-crésyle comme additif anti-usure qui empêche le contact direct entre les pièces métalliques dans le moteur [R. L. Vander Wal et al., 2016].

C _n		C _n H _m			C _n H _m O	Composés soufrés	Composés azotés	Autres
C ₄ ⁻	C ₁₁ ⁻	C ₄ H ⁻	C ₁₀ H ⁻	C ₁₅ H ⁻		SO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₃ ⁻
C ₅ ⁻	C ₁₂ ⁻	C ₅ H ⁻	C ₁₀ H ₂ ⁻	C ₁₆ H ⁻		HSO ₄ ²⁻	HNO ₃ ⁻	SiO ₃ ²⁻
C ₆ ⁻	C ₁₃ ⁻	C ₆ H ⁻	C ₁₁ H ⁻	C ₁₆ H ₂ ⁻			H ₂ NO ₃ ⁻	
C ₇ ⁻	C ₁₄ ⁻	C ₇ H ⁻	C ₁₂ H ⁻				C ₅ N ⁻	
C ₈ ⁻	C ₁₅ ⁻	C ₈ H ⁻	C ₁₂ H ₂ ⁻					
C ₉ ⁻	C ₁₆ ⁻	C ₈ H ₂ ⁻	C ₁₃ H ⁻					
C ₁₀ ⁻	C ₁₇ ⁻	C ₉ H ⁻	C ₁₄ H ⁻					

Tableau V-11 Molécules présentes sur la phase particulaire pour la configuration de référence A

C _n		C _n H _m			C _n H _m O	Composés soufrés	Composés azotés	Autres
C ₄ ⁻	C ₁₁ ⁻	C ₄ H ⁻	C ₉ H ⁻	C ₁₃ H ⁻	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	SO ₃ ⁻	C ₃ N ⁻	PO ₃ ⁻
C ₅ ⁻	C ₁₂ ⁻	C ₅ H ⁻	C ₁₀ H ⁻	C ₁₄ H ⁻		HSO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	
C ₆ ⁻	C ₁₃ ⁻	C ₆ H ⁻	C ₁₁ ⁻	C ₁₄ H ₂ ⁻			HNO ₃ ⁻	
C ₇ ⁻	C ₁₄ ⁻	C ₆ H ₂ ⁻	C ₁₁ H ⁻	C ₁₅ H ⁻				
C ₈ ⁻	C ₁₅ ⁻	C ₇ H ⁻	C ₁₁ H ₂ ⁻	C ₁₆ H ⁻				
C ₉ ⁻	C ₁₆ ⁻	C ₈ H ⁻	C ₁₂ H ⁻	C ₁₆ H ₂ ⁻				
C ₁₀ ⁻		C ₈ H ₂ ⁻	C ₁₂ H ₂ ⁻					

Tableau V-12 Molécules présentes sur la phase gazeuse pour la configuration de référence A

Ce protocole d'identification des espèces chimiques présentes sur les filtres collectés a été appliqué à ceux correspondant aux autres configurations du moteur, à savoir à la configuration Cbis et la configuration E. L'ensemble des pics détectés à un ratio signal/bruit supérieur à 3 pour chacun des cas sont résumés dans le Tableau V-13 ainsi que le nombre d'espèces chimiques correspondantes attribuées.

	Régime moteur	Espèces détectées/attribuées (filtre avant)	Espèces détectées/attribuées (filtre arrière)
Configuration A	3%	80 – 53	96 – 49
	50%	104 – 58	78 – 49
	100%	94 – 54	80 – 52
Configuration Cbis	50%	111 – 59	103 – 57
	100%	71 – 37	105 – 58
Configuration E	50%	136 – 71	120 – 67
	100%	84 – 54	82 – 51

Tableau V-13 Résumé des composés chimiques présents sur les filtres collectés pour chacune des configurations et des puissances du moteur d'hélicoptère et analysés en polarité négative.

Il a ainsi pu être observé que les composés chimiques présents sur les spectres de masse obtenus lors de l'analyse en polarité négative des filtres collectés pour différentes configurations et différentes puissances du moteur sont semblables, à l'exception de quelques variations dans les molécules C_nH_m détectées. L'analyse en polarité négative a ainsi pu être employée pour mettre en avant la présence de composés soufrés et azotés dans les émissions du moteur, mais ne permet pas de détecter de composés uniquement présents pour une certaine configuration, comme cela avait pu être le cas lors de l'analyse en polarité positive montrant la présence de composés liés au rejet des huiles dans les émissions.

V.3.3. Approche statistique

Les composés collectés sur les filtres lors de l'utilisation du moteur hélicoptère en conditions A, Cbis et E, pour une puissance moteur de 50 et 100 %, et présents en phase gazeuse ou à la surface des nvPM ont été identifiés en spectrométrie de masse lors de l'analyse des ions positifs et négatifs. Cela a fourni une grande quantité d'information, pouvant nécessiter l'utilisation d'outils statistiques pour une interprétation optimale. Pour cela, la technique d'analyse en composantes principales (ACP) employée dans le chapitre IV a été utilisée sur ce nouveau jeu de données, en séparant en amont les listes de pics relatives à une analyse en polarité positive, de celles relatives à une analyse en polarité négative [C. Irimiea et al., 2018 ; C. Irimiea et al., 2019 ; D. Duca et al., 2019]. Les graphiques de score résultant de cette analyse statistique sont présentés dans la Figure V-14, pour l'analyse en polarités positive (gauche) et négative (droite).

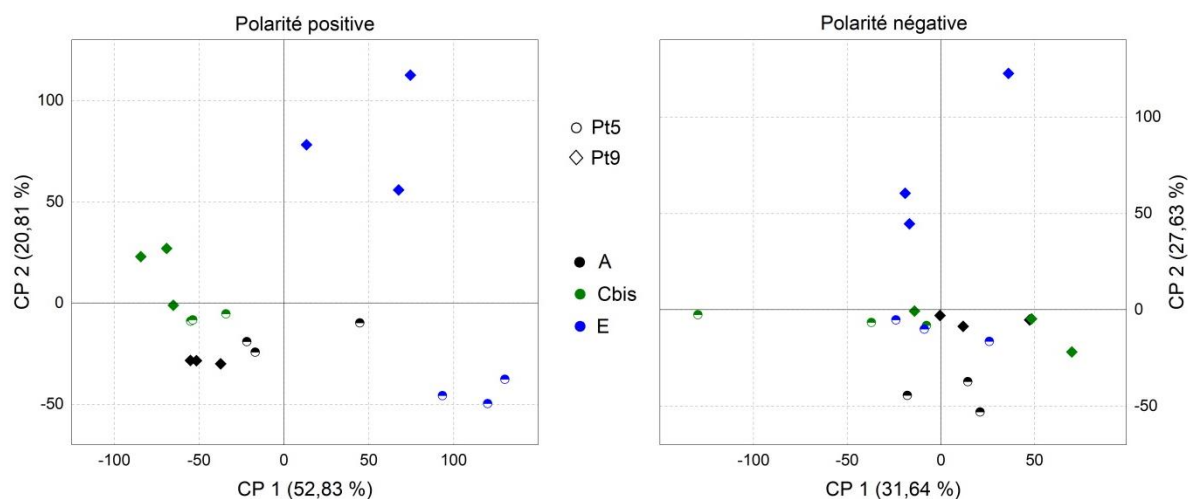


Figure V-14 Graphique de score de l'analyse en composante principale (ACP) relative à l'analyse de la phase particulaire des émissions en polarité positive (gauche) et négative (droite) résultant de l'utilisation du moteur pour les configurations A, Cbis et E aux régimes 50 et 100 %.

Le premier graphique de score, relatif à l'ACP en polarité positive, sépare principalement la configuration E des deux autres configurations du moteur. Cette séparation se fait sur la première composante principale (CP 1), comprenant 52,83 % de l'information différenciante. La deuxième composante principale (CP 2), comprenant 20,81 % de l'information différenciante, sépare graphiquement les spectres de masse liés à la configuration E à un régime de 100 % des autres conditions expérimentales. Le deuxième graphique de score, correspondant à l'analyse en polarité négative, ne permet pas une bonne séparation des spectres correspondant aux différentes configurations et puissances du moteur. La première composante principale, comprenant 31,64 % de l'information, isole un spectre de masse lié à la configuration Cbis à un régime de 50%. Cela montre principalement une hétérogénéité de la surface des échantillons, séparant les acquisitions liées à un même filtre collecté. La deuxième composante principale, comprenant 27,63 % de l'information, permet quant à elle d'isoler les spectres de masse liés à la configuration E à un régime de 100%.

Afin d'interpréter ces graphiques de score, il est nécessaire de comprendre comment les composantes principales sont impactées par les variations des composés identifiés pour chacun des cas, en s'intéressant aux graphiques de coefficients correspondants. La Figure V-15 et la Figure V-16 représente ainsi les coefficients liés aux deux premières composantes de l'ACP relatives à l'analyse HR-L2MS en polarité positive et en polarité négative.

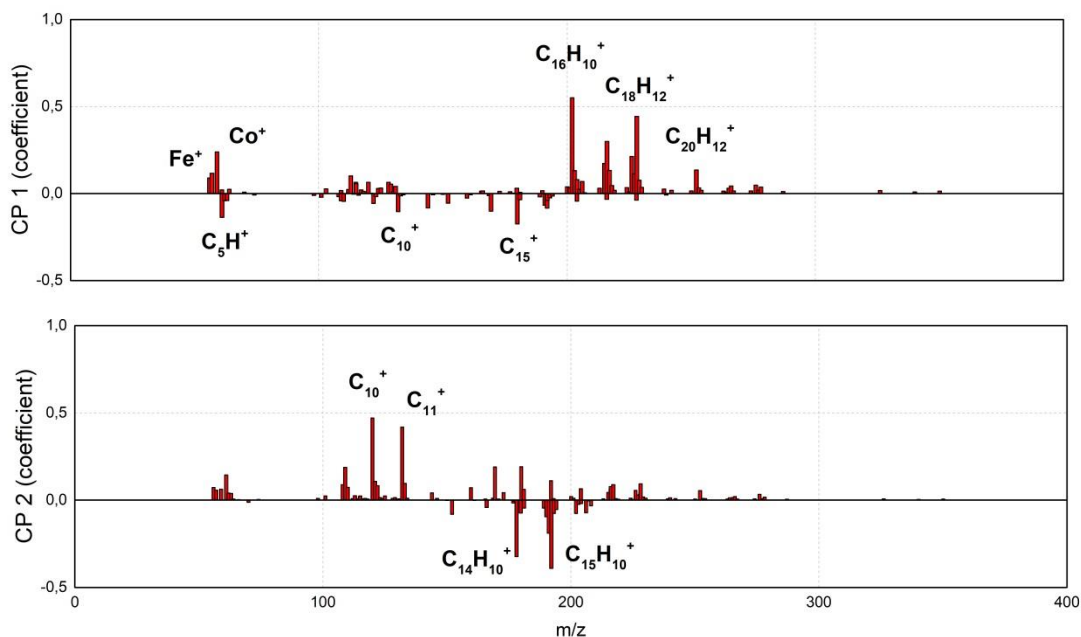


Figure V-15 Graphiques de coefficients liés à la première et à la deuxième composante principale de l'ACP relative à l'analyse HR-L2MS en polarité positive.

Ainsi, les composés présentant un coefficient positif sur la première composante principale (CP 1) participent à la séparation des spectres de masse correspondant à la configuration E aux régimes 50 et 100 % des autres conditions expérimentales. Ces spectres de masse se dissocient des autres configurations du moteur par l'intensité des pics liés au pyrène ($C_{16}H_{10}^+$; m/z 202), au chrysène ($C_{18}H_{12}^+$; m/z 228) et au benzo(a)pyrène ($C_{20}H_{12}^+$; m/z 252). Cette séparation se fait également vis-à-vis de l'intensité des pics correspondant à des composés métalliques comme le fer (Fe^+ ; m/z 56) ou le cobalt (Co^+ ; m/z 59). Au contraire, l'intensité des pics liés aux clusters de carbones est moins importante lors de l'analyse des filtres en sortie de la configuration moteur E. Cette approche permet de mettre en évidence l'augmentation de la quantité de métaux dans les émissions lors de l'ajout du dégazeur, les composés accumulés dans les huiles de lubrifications venant se cumuler à ceux directement retrouvés en sortie du moteur, comme ici avec le cas du fer observé précédemment pour la configuration de référence.

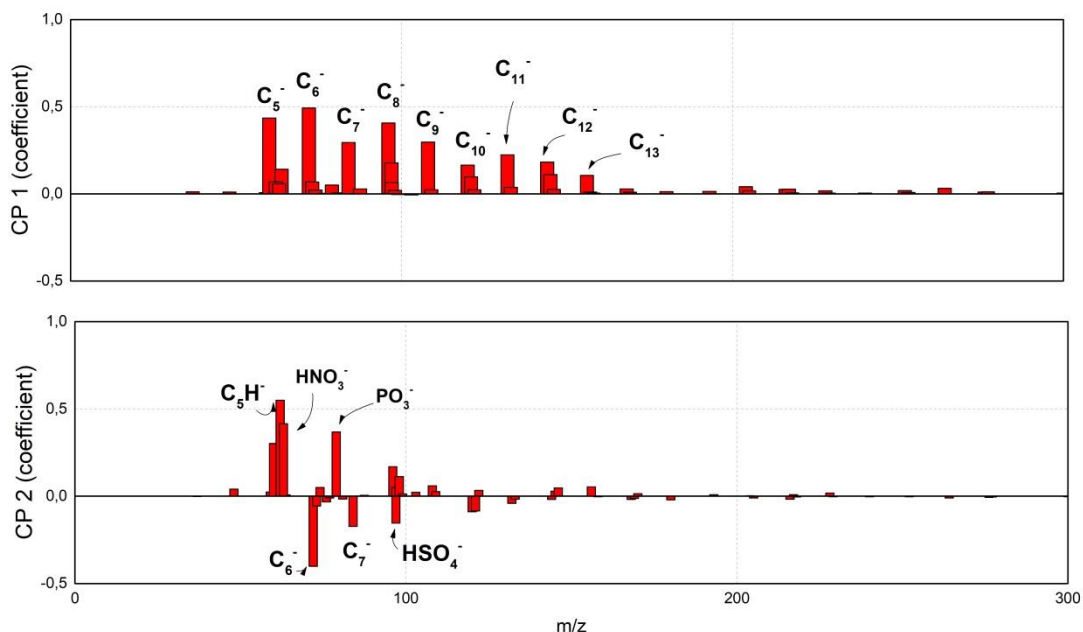


Figure V-16 Graphiques de coefficients liés à la première et à la deuxième composante principale de l'ACP relative à l'analyse HR-L2MS en polarité négative.

Ainsi, la séparation graphique du spectre de masse lié à la configuration Cbis, point de fonctionnement 5, de l'ensemble des spectres de masse, y compris des deux autres acquisitions réalisées à cette condition expérimentale, se caractérise par une intensité plus faible de l'ensemble des pics détectés sur le filtre par l'HR-L2MS. Un tel phénomène peut alors caractériser l'hétérogénéité de la surface du filtre, montrant que cette acquisition a pu être réalisée sur une zone du filtre moins chargée en composés collectés.

La séparation graphique sur la deuxième composante principale isole les spectres de masse liés à la configuration E à un régime moteur de 100%. Un coefficient négatif montre ainsi que l'intensité relative liée aux composés soufrés est plus importante pour les autres conditions expérimentales, aux dépens des composés phosphorés (PO_3^-) et azotés (HNO_3^-). Ces composés phosphorés, liés aux additifs anti-usures employés et détectés sur les spectres de masse pour l'ensemble des configurations, sont relativement plus abondants dans le cas de la configuration E. Cette différence s'explique par le fait que, au-delà d'être émis directement en sortie du moteur, ces composés se retrouvent également absorbés par les huiles de lubrifications et rejetés par le dégazeur dans les émissions.

Cette approche statistique a permis de confirmer par une nouvelle méthodologie les observations réalisées précédemment sur les spectres de masse, en déterminant les composés émis directement par le moteur lors de son utilisation en configuration A et Cbis, et ceux émis par l'ajout du dégazeur lors de son utilisation en configuration E. Cette approche a également permis d'identifier les composés présents dans les deux cas, c'est-à-dire identifiés pour l'ensemble des configurations du moteur mais présents en abondance dans le cas de la configuration E. C'est le cas par exemple du Fer et du Phosphore, qui sont à la fois émis directement par le moteur, mais qui se retrouvent également absorbés par les huiles de lubrifications et rejetés par le dégazeur.

V.3.4. Approche semi-quantitative

Finalement, en prenant comme exemple l'expérience développée lors des chapitres de ce manuscrit, cette dernière approche va consister à compléter cette précédente analyse qualitative par une étude semi-quantitative. L'objectif va être, en se consacrant aux HAP identifiés sur les spectres de masse, d'appréhender l'impact de la configuration et de la puissance du moteur hélicoptère sur la concentration en HAP en phase gazeuse et à la surface des particules de suies émises. Pour cela, les HAP ont été sélectionnés en se basant sur la liste proposée dans [D. Duca et al., 2019]. Les intensités des pics correspondants à ces HAP ont été sommées sur chacun des spectres de masse, et normalisées par le nombre total d'ions (NTI) des spectres respectifs. Ces résultats sont ainsi présentés dans la Figure V-17, en fonction de la configuration employée pour chacune des puissances du moteur, pour la phase particulière des émissions et pour la phase gazeuse.

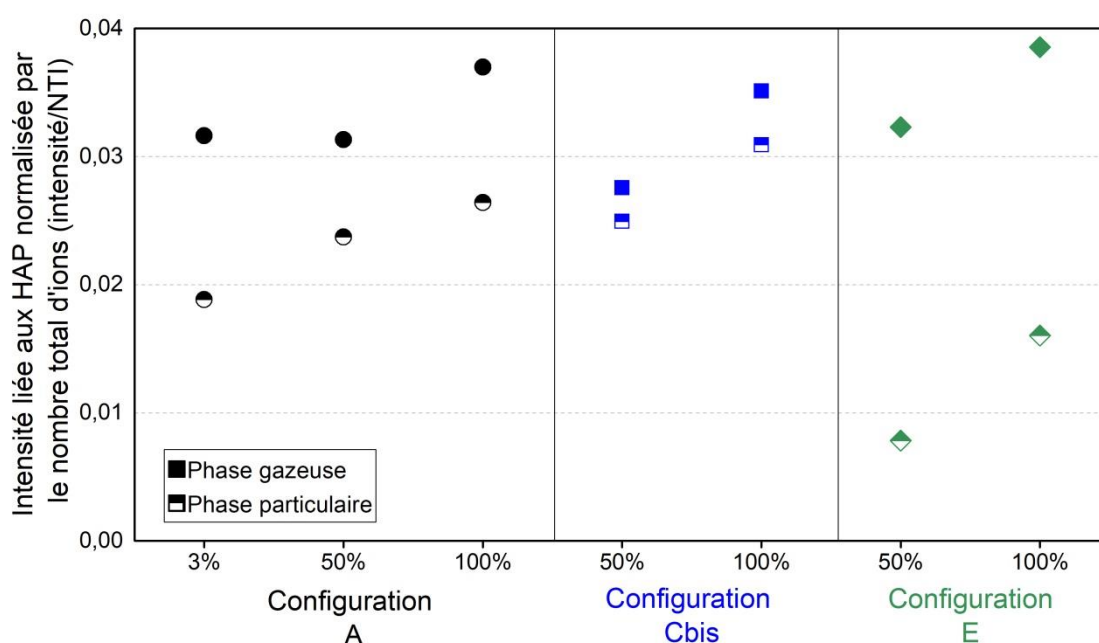


Figure V-17 Somme des intensités liées aux HAP, normalisée par le nombre total d'ions de chaque spectre, en fonction de la configuration et de la puissance du moteur pour la phase gazeuse (rempli) et la phase particulaire (à moitié) des émissions du moteur hélicoptère.

La concentration relative en HAP à la surface des filtres collectés augmente, pour la phase gazeuse et particulaire des émissions, avec la puissance du moteur, et ce pour l'ensemble des configurations déployées. Cette augmentation est notamment en corrélation avec les tendances mesurées par LII, qui avait mis en évidence une même évolution de la concentration massique en nvPM mesurée en fonction de la puissance (voir section V.2).

Un écart plus important existe entre les sommes normalisées des signaux liés aux HAP correspondant aux filtres avant et arrière lors de l'utilisation du moteur en configuration E. Deux hypothèses peuvent être posées pour expliquer ce phénomène. La première est que les composés émis par le dégazeur ont été majoritairement collectés par le filtre avant (FF) et sont donc présents principalement en phase particulaire et/ou à la surface des agrégats de suies. La normalisation ayant été réalisée par le nombre total d'ions sur les spectres de masse, un tel écart s'explique alors par une présence majoritaire de composés autres que les HAP (C_nH_m , C_nH_mO , métaux) à la surface de ces filtres

collectés lors de l'utilisation du moteur en configuration E. La deuxième explication pourrait être liée à la présence d'humidité sur le filtre avant pour cette configuration (Tableau V-6). Ce filtre comprenant moins de matière collectée à sa surface, le signal moyen observé sur les spectres de masse serait ainsi plus faible et expliquerait cette différence plus importante de la somme normalisée des signaux entre le filtre avant et le filtre arrière pour la configuration E.

V.4. Conclusions

Ce chapitre présente le déploiement des techniques de caractérisation des émissions et des méthodologies associées pour une étude sur moteur d'hélicoptère en environnement industriel. Cette étude tire profit de l'expérience engendrée au cours des travaux décrits dans les chapitres précédents sur l'application de ces techniques de mesure sur un brûleur de laboratoire et sur les chambres de combustion de l'ONERA.

Dans un premier temps, les techniques de caractérisations conventionnellement utilisées en aéronautique ont été déployées en sortie du moteur d'hélicoptère dans le but d'étudier l'impact de la configuration expérimentale et de la puissance sur la concentration en masse, sur la concentration en nombre et sur la distribution en taille des nvPM. Ainsi, le maximum d'émission en nvPM a été mesuré lors de l'utilisation du moteur en configuration B, configuration employant un injecteur vieilli. Le minimum d'émissions à quant à lui été mesuré lors de l'utilisation du moteur en configuration A, représentant l'utilisation d'un injecteur neuf.

. Pour chacune des configurations, l'augmentation du régime moteur entraîne une augmentation de la concentration en masse des nvPM, ainsi qu'une augmentation de la concentration en nombre des PM. De plus, lorsque l'utilisation de l'injecteur s'éloigne des conditions d'utilisations optimales (configuration D et F), le comportement de la flamme et de la formation des particules s'en trouve modifié et les émissions de nvPM augmentent. Cette augmentation a également été observée lorsque le niveau de vieillissement de l'injecteur est accentué (configuration B). Que ce soit lors de l'utilisation d'un injecteur de série neuf ou vieillis, ou lors de la simulation d'une utilisation réelle avec le rejet des huiles dans les émissions (configuration E), les méthodes de caractérisation conventionnelles utilisées dans cette première partie ont montré un impact de la configuration du moteur sur les émissions de nvPM et PM mais ne sont à ce niveau-là pas suffisantes pour comprendre pleinement ce phénomène.

Afin d'aller plus loin, les filtres collectés ont été analysés en spectrométrie de masse et ont alors permis de constater comment un changement de configuration du moteur hélicoptère peut impacter leur composition chimique. En réalisant une analyse sur l'HR-L2MS en polarité négative et en polarité positive, il a été possible d'identifier les composés chimiques présents dans la phase gazeuse et la phase particulaire des émissions. Cette technique a permis de mettre en avant la présence d'HAP, de molécules hydrocarbonées pouvant posséder un ou deux atomes d'oxygène, et de composés soufrés et azotés, éléments chimiques provenant de la combustion du carburant de type kérosène dans la chambre de combustion. De plus, cette technique a permis de détecter la présence de composés métalliques en sortie de la configuration de référence, provenant ainsi de l'usure des pièces du moteur en rotation. En réalisant des prélèvements sur filtres pour la configuration E comprenant le rejet des huiles de lubrifications dans les émissions et correspondant à une utilisation réelle du moteur

d'hélicoptère, il a également été possible de mettre en évidence la présence de composés métalliques absorbés par ces huiles et caractéristiques des revêtements des pièces du moteur. Des composés caractéristiques des pièces du moteur peuvent alors être identifiés directement en sortie de chambre de combustion, mais la majorité sont absorbés par les huiles de lubrifications et rejetés par le dégazeur.

La première approche, réalisée avec les techniques de caractérisation conventionnelles des nvPM, a permis d'appréhender l'impact de la configuration et de la puissance du moteur sur les émissions, mais a montré ses limites notamment lors de l'utilisation de la configuration E correspondant à une utilisation réelle du moteur. La spectrométrie de masse, en permettant d'identifier les composés présents dans les émissions des différentes configurations, a été capable de dissocier la configuration de référence de celle comprenant le rejet des huiles de lubrifications dans les émissions.

Chapitre VI Conclusions et perspectives

L'objectif principal de ces travaux de thèse était de comprendre le lien entre les émissions (gaz et particules) d'un turboréacteur et la composition chimique du carburant, la configuration du moteur et sa puissance. Pour y parvenir, les travaux ont visé à caractériser les émissions de différentes sources d'aérosols provenant de la combustion de carburant aéronautique de type Jet A-1. Cette étude s'est démarquée par deux approches spécifiques. La première a été une approche multi-technique. La caractérisation des différentes sources de combustion a été réalisée par le couplage de deux techniques expérimentales, la caractérisation des nvPM et la caractérisation chimique des composés présents en phase gazeuse et à la surface des particules de suies. La deuxième spécificité de ces travaux a reposé sur une approche multi-échelle. Les deux techniques de caractérisation des émissions ont en effet été déployées depuis l'échelle du laboratoire, sur un brûleur mini-CAST « liquide » [Jing, 2003], jusqu'à l'échelle de la turbomachine, sur un moteur d'hélicoptère, en passant par l'échelle du banc de combustion, sur les installations M1 et MICADO de l'ONERA [Cochet et al., 2016].

Les méthodes d'analyse se sont divisées selon deux axes, entre des mesures en temps réel des nvPM en sortie de chaque source de combustion et des prélèvements sur filtres pour des analyses *off-line* par spectrométrie de masse. Les mesures des nvPM ont été réalisées avec une ligne d'analyse des particules, développée au sein de l'unité CMEI de l'ONERA en suivant les recommandations du SAE [OACI, 2017 ; SAE, 2018] sur la dilution et la standardisation des émissions d'une turbomachine et reposant sur une mesure de la concentration en nombre des nvPM, dans ce cas par un dispositif CPC, et de leur distribution en taille, ici par un dispositif SMPS+C. La ligne de mesure employée comprend également un dispositif supplémentaire, un instrument LII-300, permettant la mesure de la concentration en masse des suies. Les prélèvements sur filtres ont été réalisés en parallèle de ces mesures en temps réel par l'intermédiaire d'un porte filtre à deux étages développé au sein de l'université de Lille et réalisant la séparation entre la phase particulaire, collectée sur le premier filtre composé de fibres de quartz, et la phase gazeuse des émissions, collectée sur le deuxième filtre préalablement recouvert d'une fine couche de noir de carbone [Ngo et al., 2020]. La technique de spectrométrie de masse assistée par laser a été employée pour l'analyse de la composition chimique des composés collectés par ces filtres. Il s'agit d'une technique sensible et sélective, pouvant être adaptée à une large gamme d'échantillons provenant de différentes sources de combustion, telles que des émissions liées aux transports aéronautique [Delhaye et al., 2017], maritime [Moldanova et al., 2009], automobile [Duca et al., 2021] ou provenant de flammes de laboratoire [Faccineto et al., 2015 ; Ngo et al., 2020].

La ligne de mesure, développée en suivant les recommandations du SAE E-31, cible en particulier les nvPM. Pour cela, un lit catalytique chauffé à 350 °C est déployé afin d'oxyder les composés organiques et indirectement capter les espèces soufrées présentes en phase gazeuse et à la surface des particules. Cette température a été fixée pour correspondre à la définition fournie par l'industrie

aéronautique qui sépare les particules entre volatiles et non-volatiles avec une température de référence de 350 °C [ICAO, 2018]. L'ensemble de ces travaux de thèse repose sur une caractérisation parallèle entre ces nvPM et la caractérisation chimique de la totalité des émissions grâce aux filtres collectés en amont de ce dispositif. En utilisant la chambre de combustion MICADO comme source d'aérosols représentatifs, des prélèvements sur filtres ont alors été réalisés avec et sans utilisation du lit catalytique dans le but de comprendre l'impact d'un tel traitement de l'échantillon sur la composition chimique des émissions. En réalisant une approche semi-quantitative, comme cela avait notamment été fait dans le cadre du projet MERMOSE [Delhay et al., 2017], il a été possible d'observer la transition de la détection des composés organiques et soufrés présents à la surface des particules de suies vers la détection des molécules carbonés, caractéristiques de la désorption du « noyau » des particules de suies. Ces résultats démontrent ainsi l'efficacité du lit catalytique à supprimer la couche organique et à isoler les nvPM dans les émissions. Cette étude, réalisée par L2MS sur des suies aéronautiques, vient notamment appuyer les résultats de la littérature sur ce même dispositif réalisés sur des suies de laboratoire [Swanson and Kittelson, 2010] ou issues du transport maritime [Amanatidis et al., 2018] et automobile [Duca et al., 2021], en montrant la réduction de la concentration en composés organiques et soufrés lors de l'utilisation d'un lit catalytique ou d'un thermodénudeur.

Une partie de ces travaux de thèse s'est également consacrée à la description du mini-CAST « liquide ». Il s'agit d'une version modifiée du mini-CAST « gaz », peu répandue et peu documentée, contrairement à cette version originale, très présente dans la littérature sur des sujets comme la caractérisation et la formation des particules de suies [Mamakos et al., 2013 ; Maricq, 2014 ; Ouf et al., 2016 ; Ngo et al., 2020 ; Ikhenazene et al., 2020] et dont la caractérisation des points de fonctionnement correspondants est aujourd'hui bien connue [Moore et al., 2014]. En essayant de reproduire cette approche sur le mini-CAST « liquide », les techniques de caractérisation physico-chimique des particules ont été mises en œuvre afin de mieux comprendre l'impact des différents débits d'entrée sur ces émissions. La concentration en nombre et en masse des nvPM, ainsi que leur distribution en taille, ont été mesurées en sortie du brûleur, et ce, pour différentes valeurs des débits de carburant, d'oxydation et de propane, relatifs à la vaporisation du carburant au sein du brûleur. Les distributions en taille obtenues sont mono-modale ou bi-modale selon les réglages, avec un mode principal variant de 80 à 130 nm. Les concentrations en masse et en nombre mesurées, après une première étape de dilution, varient de 0,54 à 24,98 mg/m³ et de 0,11 à 4,79x10⁶ particules/cm³, respectivement. Le mini-CAST « liquide » permet alors pour certains réglages d'être représentatif des valeurs d'émissions de suies d'un aéronef en nombre et en masse [Onash et al., 2009 ; Masiol et al., 2014 ; Boies et al., 2015 ; Lobo et al., 2015 ; Delhay et al., 2017 ; Agrawal et al., 2018 ; Saffaripour et al., 2020]. Des tests supplémentaires visant à réduire le débit du carburant pourraient permettre de réduire la taille des particules produites et de se rapprocher des ordres de grandeur des particules mesurées en sortie des aéronefs se trouvant plutôt autour de 50 nm. Des prélèvements sur filtres ont également été réalisés sur des points de fonctionnement identifiés et l'analyse par spectrométrie de masse a permis de mettre en avant la présence majoritaire dans la phase particulaire de composés aromatiques, comme le pyrène et l'anthracène, ainsi que de leurs fragments, et également la présence de molécules hydrocarbonées possédant un atome d'oxygène. L'analyse de la phase gazeuse a permis de mettre en avant la présence de composés aromatiques présentant un ou deux cycles aromatiques, ces derniers correspondant à la classification des HAP définie dans la littérature [Bari et al., 2010].

Dans le cadre du projet JetScreen, visant à fournir aux producteurs de carburants alternatifs et aux équipementiers aéronautiques des outils de sélection, permettant la modélisation de caractéristiques clés, basés des résultats expérimentaux, le brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide » et le banc de combustion M1 ont été employés comme source pour réaliser la combustion de différents carburants usuels et alternatifs. Une telle approche a eu pour but d'établir un lien entre la composition du carburant et les émissions de particules. Des mesures ont alors été réalisées avec la ligne d'analyse des particules de l'ONERA et ont permis de mettre en évidence une réduction de la concentration en masse et en nombre des nvPM lors de la combustion de carburants alternatifs, ainsi qu'une réduction de leur diamètre géométrique moyen. Ces résultats ont établi un lien entre la réduction des émissions de nvPM et la réduction du taux de composés aromatiques, ou l'augmentation du contenu en hydrogène [Lobo et al., 2011 ; Cain et al., 2013], présents initialement dans le carburant, et de corrélérer avec les observations faites sur des turbomachines [Lobo et al., 2015 ; Speth et al., 2015]. Des tendances similaires ont été observées dans le cadre du projet JetScreen sur un APU et un foyer réaliste. Le mini-CAST « liquide », bien que réalisant la combustion de carburants aéronautiques en conditions atmosphériques, permet de retrouver des tendances similaires à celles obtenues sur des moteurs et est capable de reproduire l'impact relatif du rapport H/C du carburant sur les émissions. En parallèle des mesures des émissions de nvPM, des prélèvements sur filtres ont été réalisés lors de la combustion de différents carburants usuels et alternatifs et ont été analysés par spectrométrie de masse. En réalisant à nouveau une étude semi-quantitative basée sur les composés aromatiques identifiés à la surface des filtres collectés pour chacun des cas, il a alors été possible de relier la concentration relative en HAP à la composition du carburant, et principalement à son rapport H/C.

Finalement, la dernière étape de ces travaux de thèse a consisté à établir le lien entre la configuration et la puissance d'un turboréacteur et ses émissions. Pour cela, les techniques de caractérisation ont été déployées en sortie d'un moteur d'hélicoptère de SHE. Les concentrations en nombre et en masse des nvPM ainsi que leur distribution en taille ont été mesurées pour des régimes allant de 3,52 à 100 % de la puissance maximale du moteur, ainsi que pour six configurations simulant le niveau d'usure de l'injecteur et son emplacement dans la chambre. Une des configurations a également intégré le rejet des huiles de lubrification dans les émissions, représentant ainsi une utilisation réelle du moteur. Ainsi, le minimum d'émissions de nvPM a été mesuré lors de l'utilisation du moteur en configuration de référence avec un injecteur de série, configuration représentant l'optimum d'un point de vue des émissions gazeuses. Pour chacune des configurations, l'augmentation du régime moteur entraîne une augmentation de la concentration en masse des nvPM, ainsi qu'une augmentation de la concentration en nombre des particules. De plus, lorsque le niveau de vieillissement de l'injecteur est accentué, la réduction de la section d'air entraîne une modification de la richesse de combustion et les émissions de nvPM augmentent. Une telle augmentation a également été observée lorsque les conditions d'utilisation des injecteurs s'éloignent de leur version optimale (modification du circuit de démarrage). Le prélèvement sur filtres a permis de mettre en évidence la présence de HAP, de molécules hydrocarbonées pouvant posséder un ou deux atomes d'oxygène, de composés soufrés et azotés à leur surface mais également de composés métalliques provenant de l'usure des pièces en rotation dans le moteur [Kinsey et al., 2011 ; Abeggle et al., 2016]. Des prélèvements réalisés pour la configuration comprenant le dégazeur ont également permis de mettre en évidence la présence de composés métalliques absorbés par ces huiles, ou provenant de leur composition initiale, et caractéristiques des revêtements des pièces du moteur [Timko et al., 2003 ; Kinsey et al., 2011]. Des composés caractéristiques des pièces du moteur peuvent alors être identifiés directement en sortie de chambre de combustion, mais la majorité sont absorbés par les huiles de

lubrification et sont rejetés par le dégazeur. Pour finir, en appliquant les méthodes semi-quantitatives déployées précédemment, il a été possible de relier la concentration relative en HAP à la puissance du moteur, variation corrélant à celle de la concentration massique des nvPM mesurée par LII.

En conclusion, une méthodologie a été proposée quant aux prélèvements et à l'analyse de filtres collectés en sortie de moteur aéronautiques par spectrométrie de masse opérable aux différentes échelles d'essai rencontrées durant cette thèse. Elle s'appuie sur des travaux précédents qui ont été adaptés aux problématiques des émissions aéronautiques. Celle-ci reste limitée par l'exigence expérimentale de la technique (temps de prélèvement, conditionnement des filtres, transports...etc.), toutefois elle permet l'identification de composés HAP et soufrés. De plus, ce nouvel angle d'étude permet d'appréhender la complexité que représente les émissions de foyers aéronautiques. En effet, parfois les moyens de suivis des nvPM ne sont pas capables d'identifier des variations dans les émissions entre différents cas alors que la méthode couplée filtre/spectrométrie de masse est opérante sur des composés collectés.

Les travaux et résultats présentés apportent de nouvelles opportunités de recherche.

Une étape suivante serait de rendre cette mesure couplée filtre/spectrométrie de masse plus routinière par l'implémentation de mesures en ligne, au même titre que les mesures des caractéristiques des nvPM avec par exemple une mesure par spectrométrie de masse simplifiée, en ligne, dédiée au suivi des HAP et/ou composés soufrés. En complément, il serait judicieux d'avoir une action afin de pouvoir quantifier ou semi-quantifier des espèces via l'utilisation notamment d'étalonnage externe.

Le brûleur de laboratoire mini-CAST « liquide » a montré ses capacités à être représentatif en termes de concentration en nombre et en masse des nvPM émis par un aéronef. Cependant sa caractérisation n'est pas complète et les particules émises possèdent un diamètre géométrique moyen encore trop important. Les prochains travaux devraient alors se consacrer à réduire le débit carburant, à une valeur d'environ 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, et à mesurer les caractéristiques des nvPM émises en fonction des différents débits d'entrée. Cette approche permettra d'obtenir une meilleure caractérisation des émissions du brûleur, comme cela a pu être le cas pour la version gazeuse [Moore et al., 2014]. De plus, la structure des agrégats de suies en sortie du mini-CAST « liquide » devrait être observée par microscopie électronique afin de les comparer à celle des agrégats de suies observée en sortie d'un turboréacteur.

Des techniques expérimentales quantitatives pourraient être appliquées, notamment dans le cas des moteurs hélicoptères. Une telle approche permettrait d'appréhender la concentration des espèces métalliques émises lors de l'ajout du dégazeur, rejetant les huiles de lubrification dans les émissions, et qualifiées par spectrométrie de masse durant ces travaux de thèse.

Le prélèvement de filtres et l'analyse par spectrométrie de masse pourraient être réalisés après réaction des composés chimiques émis avec l'air ambiant. En effet, dans le cadre de cette thèse, les prélèvements ont eu lieu directement en sortie des sources de combustion. Or dans la réalité, les émissions sont rejetées par les turboréacteurs et réagissent avec l'atmosphère, rencontrant ainsi des conditions spécifiques de température et de pression. Dans le cadre de la thèse de Rafael Barrellon-Vernay, réalisée entre l'ONERA et le laboratoire PhLAM, des prélèvements sur filtres ont été réalisés en sortie de chambre atmosphérique simulant les conditions en haute atmosphère, dans laquelle les

émissions du brûleur mini-CAST « liquide » ont été injectées. Les résultats, obtenus dans le cadre du projet ANR UNREAL, pourraient amener des éléments de réponse.

L'objectif très ambitieux de cette approche était de réaliser des prélèvements sur filtres des émissions issues d'un avion dans le cas de la combustion de carburants standards et alternatifs. Ces travaux, initialement prévus dans le cadre de cette thèse, sont actuellement en cours dans le cadre du projet européen AVIATOR. Les résultats apportés pourront être confrontés à ceux présentés dans ce manuscrit sur le brûleur de laboratoire et sur le banc d'essai, permettant ainsi le lien entre les émissions d'un aéronef, et la composition chimique du carburant employé.

Références

Abegglen, M., B. T. Brem, M. Ellenrieder et al., **Chemical characterization of freshly emitted particulate matter from aircraft exhaust using single particle mass spectrometry**, Atmospheric Environment 134 (2016) 181-197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.051>.

Agarwal, A., R. L. Speth, T. M. Fritz et al., **SCOPE11 method estimating aircraft black carbon mass and particle number emissions**, Environmental Science and Technology 53 (2019) 1364-1373. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04060>.

Agrawal, H., A. A. Sawant, K. Jansen et al., **Characterization of chemical and particulate emissions from aircraft engines**, Atmospheric Environment 42 (2008) 4380-4392. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.069>.

Amanatidis, S., L. Ntziachristos, B. Giechaskiel et al., **Evaluation of an oxidation catalyst (« catalytic stripper ») in eliminating volatile material from combustion aerosol**, Journal of Aerosol Science 57 (2013) 144-155. doi:10.1016/j.jaerosci.2012.12.001.

Amanatidis, S., M. M. Maricq, L. Ntziachristos et al., **Measuring number, mass, and size of exhaust particles with diffusion chargers: The dual Pegasor Particle Sensor**, Journal of Aerosol Science 92 (2016) 1-15. doi:10.1016/j.jaerosci.2015.10.005.

Amanatidis, S., M. M. Maricq, L. Ntziachristos et al., **Application of the dual Pegasor Particle Sensor to real time measurement of motor vehicle exhaust**, Journal of Aerosol Science 103 (2017) 93-104.

Amanatidis, S., L. Ntziachristos, P. Karjalainen et al., **Comparative Performance of a Thermal Denuder and a Catalytic Stripper in Sampling Laboratory and Marine Exhaust Aerosols**, Aerosol Science and Technology 52 (2018) 420-432. <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1422236>.

Aminane S., **Mécanisme thermos-oxydatis et cinétique de dégradation d'un carburant modèle**, Thèse de doctorat, Université de Paris, 2021.

Anderson, B. E., R. H. Moore, A. J. Beyersdorf et al., **NASA Alternative-Fuel effects on contrails and Cruise Emissions (ACCESS) Flight Experiments**, American Geophysical Union Fall Meeting (2014) 2014GUFM.A33G3276A.

Artium, **LII-300**. https://4e32f3c3-dccb-4c6a-8e8c-494438b3266c.filesusr.com/ugd/ee8bc1_eaf68bbf7b47480abb27adcf7a8beddd.pdf.

Bagi, S., C. J. Kamp, V. Sharma et al., **Multiscale characterization of exhaust and crankcase soot extracted from heavy-duty diesel engine and implications for DPF ash**, Fuel 282 (2020) 118878. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118878>.

Bari, M. A., G. Baumbach, B. Kuch et al., **Particle-phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of rural residential areas in southern Germany**, Air Quality, Atmosphere & Health 3 (2010) 103–116. doi:10.1007/s11869-009-0057-8.

Baron P. A. and W. Klaus, **Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications** (2001).

- Ben Amara, A., S. Kaoubi, L. Starck, **Toward an optimal formulation of alternative jet fuels: Enhanced Oxydation and Thermal Stability by the addition of cyclic molecules**, Fuel (2016) 98-105. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.01.040).
- Beyersdorf, A. J., M. T. Timko, L. D. Ziemba et al., **Reduction in aircraft particulate emissions due to the use of Fischer-Tropsch fuels**, Atmospheric Chemistry and Physics 14 (2014) 11-23. doi:10.5194/acp-14-11-201.
- Bockhorn, H., **Soot formation in combustion: Mechanisms and Models**, Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- Boies, A. M., M. E. J. Stettler, J. J. Swanson et al., **Particle Emission Characteristics of a Gas Turbine with a Double Annular Combustor**, Aerosol Science and Technology 49 (2015) 842-855. <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1078452>.
- Boufflers, D., **Etude expérimentale et modélisation de la formation des suies et de leurs précurseurs en flamme de prémélange à différentes richesses: cas du n-butane**, Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2014.
- Bouvier, Y., **Caractérisation de Suies et de Précurseurs de Suies dans des Flammes par Incandescence Induite par Laser**, Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2006.
- Braun-Unkshoff, M., N. Hansen, T. Methling, **The Influence of i-butanol Addition to the Chemistry of Premixed 1,3-butadien Flames**, Proceedings of the Combustion Institute 36 (2017) 1311-1319. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.05.029>.
- Brem, B. T., L. Durdina, F. Siegerist et al., **Effects of Fuel Aromatics content on Nonvolatile Particulate Emissions of an In-Production Aircraft Gas Turbine**, Environmental Science & Technology 49 (2015) 13149-13157. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04167>.
- Bulzan, D., B. Anderson, C. Wey et al., **Gaseous and particulate emissions results of the NASA alternative aviation fuel experiment (AAFEX)**, Proceeding of ASME Turbo Expo 2010: Power for Land, Sea and Air (2010) GT2010-23524.
- Burtscher, H., U. Baltensperger, N. Bukowiecki et al., **Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption: instrumental development and applications**, Journal of Aerosol Science 32 (2001) 427-442. doi:10.1016/S0021-8502(00)00089-6.
- Buseck, P. R., K. Adachi, A. Gelencser et al., **Are black carbon and soot the same?**, Atmospheric Chemistry and Physics Discussions 12 (2012) 24821-24846. <https://doi.org/10.5194/acpd-12-24821-2012>.
- Chalmers, J., C. R. Davison, W. A. Chishty et al., **Evaluation of the Impact of Alternative Fuel Use on the Emissions and Performance of a Service-Exposed T56 Engine**, Conference: ASME Turbo Expo 2012: Turbine Technical Conference and Exposition. DOI:10.1115/GT2012-69978.
- Cochet, A., V. Bodoc, C. Brossard et al., **ONERA Test Facilities for Combustion in Aero Gas Turbine Engines, and Associated Optical Diagnostics**, AerospaceLab Journal 11 (2016).
- Corporan, E., M. J. DeWitt, C. D. Klingshirn et al., **Alternative Fuels Tests on a C-17 Aircraft: Emissions Characteristics (Interim report No. AFRL-RZ-WP-TR-2011-2004)**, Air Force Research Laboratory (2010).

- CORSIA program**, 2016, <https://www.icao.int/environmental-protection/CORSIA/Pages/default.aspx>.
- Delhaye, D., F.-X. Ouf, D. Ferry et al., **The MERMOSE project: Characterization of particulate matter emissions of a commercial aircraft engine**, *Journal of Aerosol Science* 105 (2017) 48-63. DOI:10.1016/j.jaerosci.2016.11.018.
- Delhay, J., P. Desgroux, E. Therssen et al., **Soot volume fraction measurements in aeroengine exhausts using extinction-calibrated backward laser-induced incandescence**, *Applied Physics B: Lasers and Optics* 95 (2009) 825–838. doi:10.1007/s00340-009-3534-8.
- Desgroux, P., 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>.
- Desgroux, P., A. Faccinnetto, X. Mercier et al., **Comparative study of the soot formation process in a “nucleation” and a “sooting” low pressure premixed methane flame**, *Combustion and Flame* 184 (2017) 153-166. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.05.034>.
- Duca, D., C. Irimiea, A. Faccinnetto et al., **On the benefits of using multivariate analysis in mass spectrometric studies of combustion-generated aerosols**, *Faraday Discussions* 218 (2019) 115-137. <https://doi.org/10.1039/C8FD00238J>.
- Duca D., **Physico-chemical characterization of size-selected internal combustion engine nanoparticles and original method for measuring adsorption energies on carbonaceous surfaces by laser mass spectrometry**, Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2020.
- Duca, D., M. Rahman, Y. Carpentier et al., **Chemical characterization of size-selected nanoparticles emitted by a gasoline direct injection engine: Impact of a catalytic stripper**, *Fuel* 294 (2021) 120317. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120317>.
- Durdina, L., B. T. Brem, D. Schönenberger, **Non-volatile Particulate Emissions of a Business Jet Measured at Ground level and Estimated for Cruising Altitudes**, *Environmental Science & Technology* (2019). DOI:10.1021/acs.est.9b02513.
- Environnement S.A., **AF22 Module technical Manuel : UV Fluorescent, Sulfur Dioxide Analyser** (2010). <http://www.environnement-sa.com>.
- Ess, M. N., M. Berto, M. Irwin et al., **Optical and morphological properties of soot particles generated by the miniCAST 5201 BC generator**, *Aerosol Science and Technology* 55 (2021) 828-847. <https://doi.org/10.1080/02786826.2021.1901847>.
- Faccinnetto, A., P. Desgroux, M. Ziskind et al., **High-sensitivity detection of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed onto soot particles using laser desorption/laser ionization/time-of-flight mass spectrometry: An approach to studying the soot inception process in low-pressure flames**, *Combustion and Flame* 158 (2011) 227–239. doi:10.1016/j.combustflame.2010.08.012.
- Faccinnetto, A., C. Focsa, P. Desgroux et al., **Progress toward the quantitative analysis of PAHs absorbed on soot by laser desorption/laser ionization/time-of-flight mass spectrometry**, *Environmental Science and Technology* 49 (2015) 10510-10520. DOI: 10.1021/acs.est.5b02703 .
- Flower W. L., **An investigation of soot formation in axisymmetric turbulent diffusion flames at elevated pressure**, *Symposium (International) on Combustion* 22 (1988) 425-435.

- Focsa, C., C. Miheșan, M. Ziskind et al., **Wavelength-selective vibrationally excited photodesorption with tunable ir sources**, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) S1357–S1387. doi:10.1088/0953-8984/18/30/S02.
- Fred, F. T., W. McLafferty, F. McLafferty et al., **Interpretation of Mass Spectra**, University Science Books, Mill Valley, CA, 1993.
- Frenklach, M., 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>.
- Frenklach M. and H. Wang, **Detailed modeling of soot particle nucleation and growth**, *Symposium on Combustion* 23 (1991) 1559-1566. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80426-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80426-1).
- Frenklach M., **Reaction mechanism of soot formation in flames**, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 1559-1566. DOI: [10.1039/B110045A](https://doi.org/10.1039/B110045A).
- Giechaskiel B. and Y. Drossinos, **Theoretical Investigation of Volatile Removal Efficiency of Particle Number Measurement Systems**, *SAE International Journal of Engine* 3 (2010) 1140-1151. doi:10.1021/acs.est.5b02703.
- Giechaskiel, B., A. D. Melas, T. Lähde et al., **Non-Volatile Particle Number Emission Measurements with Catalytic Strippers: A review**, *Vehicles* 2 (2020) 342-364. doi:10.3390/vehicles2020019.
- Grimm-Aerosol, **Condensation Particle Counter Model 5.403** (2012). <https://pdf.directindustry.fr/pdf-en/grimm-aerosol-technik/nano-5403/69071-658931.html#open596193>.
- Gysel, M., S. Nyeki, E. Weingartner et al., **Properties of jet engine combustion particles during the PartEmis experiment, Hygroscopicity at subsaturated conditions**, *Geophysical Research Letters* 30 (2003) 20-1-20-4. <https://doi.org/10.1029/2003GL016896>.
- Haefliger, O. P., R. Zenobi, **Laser mass spectrometry analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons with wide wavelength range laser multiphoton ionization spectroscopy**, *Analytical chemistry* 70 (1998) 2660-2665. <https://doi.org/10.1021/ac971264f>.
- Haglund R. F., **Microscopic and mesoscopic aspects of laser-induced desorption and ablation**, *Applied Surface Science* 96 (1996) 1-13. doi:10.1016/0169-4332(95)00371-1.
- Hari, T. K., Z. Yaakob, N. N. Binitha, **Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42 (2015) 1234-1244. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.095>.
- Harris J. S. and M. M. Maricq, **Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter**, *Journal of Aerosol Science* 32 (2001) 749-764. doi:10.1016/S0021-8502(00)00111-7.
- Haynes B. S. and H. G. Wagner, **Soot Formation**, *Progress in energy and Combustion Science* 7 (1981) 229-273.
- Highwood E. J. and R. P. Kinnersley, **When smoke gets in our eyes: the multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health**, *Environment International* 32 (2005) 560-566. DOI: 10.1016/j.envint.2005.12.003.

- Hileman J. I. and R. W. Stratton, **Alternative jet fuel feasibility**, *Transport Policy* 34 (2014) 52-62. <https://doi.org/10.1016/j.tranpol.2014.02.018>.
- Holmes, J. L., C. Aubry, P. M. Mayer, **Assigning Structures to Ions in Mass Spectrometry**, CRC Press, New York, 2007.
- Homann H.-H., **Fullerenes and Soot Formation –New Pathways to Large Particles in Flames**, *Angewandte Chemie International Edition* 37 (1998) 2434-2451. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19981002\)37:18<2434::AID-ANIE2434>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19981002)37:18<2434::AID-ANIE2434>3.0.CO;2-L).
- ICAO, **New particulate matter standard for aircraft gas turbine engines**, Environmental Report (2016) https://www.icao.int/environmental-protection/Documents/EnvironmentalReports/2016/ENVReport2016_pg85-88.pdf
- ICAO, **Aircraft Engine Emissions**, Environmental Protection Volume II (2017) Annex 16 Appendix 7.
- ICAO, **Sustainable Aviation Fuel Guide** (2018). https://icao.int/environmental-protection/Documents/Sustainable%20Aviation%20Fuels%20Guide_100519.pdf.
- Irimiea C., **Characterization of soot particles and their precursors by coupling laser-based techniques**, Thèse de doctorat, Université de Lille, 2017.
- Irimiea, C., A. Faccineto, Y. Carpentier et al., **A comprehensive protocol for chemical analysis of flame combustion emissions by secondary ion mass spectrometry**, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 32 (2018) 1015–1025. doi:10.1002/rcm.8133.153.
- Irimiea, C., A. Faccineto, X. Mercier et al., **Unveiling trends in soot nucleation and growth: When secondary ion mass spectrometry meets statistical analysis**, *Carbon* 144 (2019) 815-830. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.015>.
- Jing L., **7th ETH Conference on Nanoparticle Measurement**, ETH Honggerberg (2003) Zurich.
- Johansson, K. O. , T. Dillstrom, P. Elvati et al., **Radical–radical reactions, pyrene nucleation, and incipient soot formation in combustion**, *Proceedings of the Combustion Institute* 36 (2017) 799-806. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.07.130>.
- Jonsdottir, H. R., M. Delaval. Z. Leni et al., **Non-Volatile particle emissions from aircraft turbine engines at ground-idle induce oxidative stress in bronchial cells**, *Communivations Biolog* 2 (2019) 90. DOI:10.1038/s42003-019-0332-7.
- Kelesidis, G. A., E. Goudeli, S. E. Pratsinis, **Morphology and mobility diameter of carbonaceous aerosols by agglomeration and surface growth**, *Carbon* 121 (2017). DOI:10.1016/j.carbon.2017.06.004.
- Kim, K.-H., S. A. Jahan, E. Kabir et al., **A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects**, *Environment International* 60 (2013) 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>.
- Kim, J., H. Bauer, T. Dobovicnik et al., **Assessing Optical Properties and Refractive Index of Combustion Aerosol Particles Through Combined Experimental and Modeling Studies**, *Aerosol Science and Technology* 49 (2015) 340-350. doi:10.1080/02786826.2015.1020996.

- Kinsey, J. S., M. D. Hays, Y. Dong et al., **Chemical characterization of the fine particle emissions from commercial aircraft engines during the Aircraft Particle Emissions eXperiment (APEX) 1 to 3**, *Environmental Science and Technology* 45 (2011) 3415-21. DOI: 10.1021/es103880d.
- Kinsey, J. S., W. Squier, M. Timko et al., **Characterization of the fine Particle Emissions from the Use of Two Fischer-Tropsch Fuels in a CFM56-2C1 commercial Aircraft Engine**, *Energy & Fuel* 33 (2019) 8821-8834. doi: [10.1021/acs.energyfuels.9b00780](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00780).
- Kumal, R. R., J. Liu, A. Gharpure et al., **Impact of biofuel Blends on Black Carbon Emissions from a Gas Turbine Engine**, *Energy Fuel* 34 (2020) 4958-4966. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00094>.
- Kwon, H.-S., M. H. Ryu, C. Caristen, **Ultrafine particles: unique physicochemical properties relevant to health and disease**, *Experimental and Molecular Medicine* 52 (2020) 318-328. DOI: 10.1038/s12276-020-0405-1.
- Lee, D. S., D. W. Fahey, P. M. Forster et al., **Aviation and global climate change in the 21st century**, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 3520-3537. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.024>.
- Lee, D. S., D. W. Fahey, A. Skowron et al., **The contribution of global aviation to anthropogenic climate forcing for 2000 to 2018**, *Atmospheric Environment* 244 (2021) 117834. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117834>.
- Lelièvre, C. P., C. Magnani, R. Ramaroson et al., **Air quality and engine emissions at Paris CDG airport during AIRPUR field campaigns**, *Air Pollution XIV, Proceedings of the Fourteen International Conference on Air Pollution* (2006) doi:10.2495/AIR0602.
- Lemaire, R., A. Faccinnetto, E. Therssen et al., **Experimental comparison of soot formation in turbulent flames of Diesel and surrogate Diesel fuels**, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009) 737–744. doi:10.1016/j.proci.2008.05.019.
- Liu, G., B. Yan, G. Chen, **Technical review on jet fuel production**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 25 (2013) 59-70. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.025>.
- Lobo, P., D. E. Hagen and P. D. Whitefield, **Comparison of PM Emissions from a Commercial Jet Engine Burning Conventional, Biomass, and Fischer-Tropsch Fuels**, *Environmental Science & Technology* 45 (2011) 10744-10749. <https://doi.org/10.1021/es201902e>.
- Lobo, P., L. Rye, P. I. Williams et al., **Impact of Alternative Fuels on Emissions Characteristics of a Gas turbine Engine – Part 1: Gaseous and Particulate Matter Emissions**, *Environmental Science & Technology* 46 (2012) 10805-10811. <https://doi.org/10.1021/es301898u>.
- Lobo, P., S. Christie, B. Khandelwal et al., **Evaluation of Non-volatile Particulate Matter Emission Characteristics of an Aircraft Auxiliary Power Unit with Varying Alternative Jet Fuel Blend Ratios**, *Energy & Fuels* 29 (2015) 7705-7711. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01758>.
- Lobo, P., L. Durdina, G. J. Smallwood et al., **Measurement of Aircraft Engine Non-Volatile PM Emissions: Results of the Aviation-Particle Regulatory Instrumentation Demonstration Experiment (A-PRIDE) 4 Campaign**, *Aerosol Science and Technology* 49 (2015) 472-484. doi:10.1080/02786826.2015.1047012.

- Lobo, P., L. Durdina, B. T. Brem et al., **Comparison of standardized sampling and measurement reference systems for aircraft engine non-volatile particulate matter remissions**, *Journal of Aerosol Science* 145 (2020) 105557. doi:10.1016/j.jaerosci.2020.105557.
- Mamakos, A., I. Khalek, R. Giannelli et al., **Characterization of Combustion Aerosol Produced by a Mini-CAST and Treated in a Catalytic Stripper**, *Aerosol Science and Technology* 47 (2013) 927-936. doi:10.1080/02786826.2013.802762.
- Maricq M. M., **Examining the relationship between black carbon and soot in flames and engine exhaust**, *Aerosol Science and Technology* 47 (2014) 620–629. <https://doi.org/10.1080/02786826.2014.904961>.
- Marinov, N. M., W. J. Pitz, C. K. Westbrook et al., **Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Premixed Propane Flame**, *Combustion and Flame* 114 (1998) 192-213. <https://doi.org/10.1080/00102209708935714>.
- Masiol, M., S. Squizzato, G. Rampazzo et al., **Source apportionment of PM_{2.5} at multiple sites in Venice (Italy): Spatial variability and the role of weather**, *Atmospheric Environment* 98 (2014) 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.059>.
- Maugendre M., **Etude des particules de suie dans les flammes de kérosène et de diester**, Thèse de Doctorat, INSA de Rouen, 2009.
- Mawhood, R., E. Gazis, S. de Jong et al, **Production pathways for renewable jet fuel: a review of commercialization status and future prospects**, *Biofuels Bioproducts and Biorefining* 10 (2016). <https://doi.org/10.1002/bbb.1644>.
- Mazaheri, M., T. E. Bostrom, G. R. Johnson et al., **Composition and morphology of particle emissions from in-use aircraft during takeoff and landing**, *Environmental Science and Technology* 47 (2013) 5235-5242.
- Melas, A. D., V. Koidi, D. Deloglou et al., **Development and evaluation of a catalytic stripper for the measurement of solid ultrafine particle emissions from internal combustion engines**, *Aerosol Science and Technology* 54 (2020) 704-717. <https://doi.org/10.1080/02786826.2020.1718061>.
- Mendes, L., K. Eleftheriadis and G. Biskos, **Performance comparison of two thermodenuders in Volatility Tandem DMA measurments**, *Journal of Aerosol Science* 92 (2016) 38-52. doi:10.1016/j.jaerosci.2015.10.002.
- Michelsen, H., C. Schulz, G. Smallwood et al., **Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications**, *Progress in Energy and Combustion Science* 51 (2015) 2-48. doi:10.1016/j.pecs.2015.07.001.
- Mihesan, C., N. Lebrun, M. Ziskind et al., **Ir laser resonant desorption of formaldehyde-H₂O ices: hydrated cluster formation and velocity distribution**, *Surface science* 566 (2004) 650-658. Doi:10.1016/j.susc.2004.06.128.
- Mihesan, C., M. Ziskind, E. Therssen et al., **Parametric study of polycyclic aromatic hydrocarbon laser desorption**, *Journal of Physics Condensed Matter* 20 (2008) 025221. doi:10.1088/0953-8984/20/02/025221.

- Miller J. A. and 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](https://doi.org/10.1016/0010-2180(92)90124-8).
- Minnis, P., S. T. Bedka, D. P. Duda et al., **Linear contrail and contrail cirrus properties determined from satellite data**, *Geophysical Research Letters* 40 (2013) 3220-3226. DOI:10.1002/grl.50569.
- Moldanova, J., E. Fridell, O. Popovicheva et al., **Characterisation of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine**, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 2632-2641. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.008>.
- Moore, R. H., L.D. Ziemba, D. Dutcher et al., **Mapping the operation of the Miniature Combustion Aerosol Standard (Mini-CAST) soot generator**, *Aerosol Science and Technology* 48 (2014) 467–479. <https://doi.org/10.1080/02786826.2014.890694>.
- Moore, R. H., M. Shook, A. Beyersdorf et al., **Influence of Jet Fuel Composition on Aircraft Engine Emissions: A Synthesis of Aerosol Emissions Data from the NASA APEX, AAFEX, and ACCESS Missions**, *Energy & Fuel* 29 (2015) 2591-2600. <https://doi.org/10.1021/ef502618w>.
- Moore, R. H., M. Shook, L. D. Ziemba et al., **Take-off engine particle emission indices for in-service aircraft at Los Angeles International Airport**, *Scientific Data* 4 (2017) 170198. <https://doi.org/10.1038/sdata.2017.198>.
- Mueller, L., G. Jakobi, J. Orasche et al., **Online Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon formation from a flame soot generator**, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407 (2015) 5911-5922. doi:10.1007/s00216-015-8549-x.
- Ngo L. D., **Characterization of soot particles and their precursors produced during the combustion of conventional and alternative fuels : an in-situ laser diagnostics and ex-situ mass spectrometry investigation**, Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2019.
- Ngo, L. D., D. Duca, Y. Carpentier et al., **Chemical discrimination of the particulate and gas phases of miniCAST exhausts using a two-filter collection method**, *Atmospheric Measurement Techniques* 13 (2020) 951-967.
- Ntziachristos, L., S. Amanatidis, Z. Samaras et al., **Application of the Pegasor Particle Sensor for the Measurement of Mass and Particle Number Emissions**, *SAE International journal of Fuels and Lubricants* 6 (2013) 521-531. doi:10.4271/2013-01-1561.
- Onasch, T. B., J. T. Jayne, S. Herndon, **Chemical Properties of Aircraft Engine Particulate Exhaust Emissions**, *Journal of Propulsion and Power* 25 (2009) 1121-1137. DOI:10.2514/1.36371.
- Ortega, I. K., F.-X. Ouf, D. Ferry et al., **Measuring Non-Volatile Particle Properties in the Exhaust of an Aircraft Engine**, *AerospaceLab Journal* 11 (2016). DOI: 10.12762/2016.AL11-08.
- Ouf, F-X, **Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie**, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2006.
- Ouf, F-X, P. Parent, C. Laffon et al., **First in-flight synchrotron X-ray absorption and photoemission study of carbon soot nanoparticles**. *Scientific reports* 6, (2016) 36495. <https://doi.org/10.1038/srep36495>.

- Pagels, J., D. D. Dutcher, M. R. Stolzenburg et al., **Fine-Particle emissions from solid biofuel combustion studied with single-particle mass spectrometry: Identification of markers for organics, soot, and ash components**, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118 (2013) 16-28. <https://doi.org/10.1029/2012JD018389>.
- Pandey, S. K., K. H. Kim, R. J. C. Brown, **A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air**, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 30 (2011) 1716-1739. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.017>.
- Pavlenko, N., S. Searle, A. Christensen, **The Cost of Supporting Alternative Jet Fuels in the European Union**, The International Council on Clean Transportation (2019).
- Pegasor, **Pegasor Particle Sensor type M**. https://pegasor.fi/site/attachments/Pegasor_PPS_M_web_2.pdf.
- Peña, G.D.J.G., A. Raj, S. Stephen et al., **Physicochemical properties of soot generated from toluene diffusion flames: Effects of fuel flow rate**, *Combustion and Flame* 178 (2017) 286–296. DOI:10.1016/j.combustflame.2017.01.009.
- Peña, G.D.J.G., R. H. Rahman, R. Abhijeet et al., **Effect of fuel flow rate on the characteristics of soot generated from unsubstituted and disubstituted aromatic hydrocarbon flames: Experimental and numerical study**, *Combustion and Flame* 190 (2018) 224-239. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.12.010>.
- Penner, J. E., D. H. Lister, D. J. Griggs et al., **Aviation and the Global Atmosphere**, Cambridge University Press (1999).
- Penner, J. E., C. Zhou, A. Garnier et al., **Anthropogenic aerosol indirect effects in cirrus clouds**, *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 123 (2018) 652-677. <https://doi.org/10.1029/2018JD029204>.
- Petzold, A., J. A. Ogren, M. Fiebig et al., **Recommendations for reporting “black carbon” measurements**, *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013) 8365-8379. doi:10.5194/acp-13-8365-2013.
- Popovicheva, O. B., C. Irimiea, Y. Carpentier et al., **Chemical composition of diesel/biodiesel particulate exhaust by FTIR spectroscopy and mass spectrometry: Impact of fuel and driving cycle**, *Aerosol and Air Quality Research* 17 (2017) 1717–1734. doi:10.4209/aaqr.2017.04.0127.
- Richter H. and 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. DOI:10.1016/S0360-1285(00)00009-5.
- Riipinen, I., J. R. Pierce, N. M. Donahue et al., **Equilibration time scales of organic aerosol inside thermodenuders : Evaporation kinetics versus thermodynamics**, *Atmospheric Environment* 44 (2010) 597-607. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.11.022.
- Rostedt, A., A. Arffman, K. Janka et al., **Characterization and Response Model of the PPS-M Aerosol Sensor**, *Aerosol Science and Technology* 48 (2014) 1022-1030. doi:10.1080/02786826.2014.951023.
- SAE, **Standard ARP6320: Procedure for the Continuous Sampling and Measurement of Non-Volatile Particulate Matter Emissions from Aircraft Turbine Engines**, SAE International (2018) Warrendale, PA. <https://doi.org/10.4271/ARP6320>.

- Saffaripour, M., K. A. Thomson, G. Smallwood et al., **A review on the morphological properties of non-volatile particulate matter emissions from aircraft turbine engines**, *Journal of Aerosol Science* 139 (2020) 105467. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2019.105467>.
- Santoro R. J. and H. G. Semerjian, **Soot formation in diffusion flames : Flow rate, Fuel species and Temperature effects**, *Symposium on Combustion* 20 (1985) 997-1006. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(85\)80589-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(85)80589-0).
- Schumann U., **The impact of nitrogen oxides emissions from aircraft upon the atmosphere at flight altitudes – results from the aeronox project**, *Atmospheric Environment* 31 (1997) 1723-1733. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00326-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00326-3)
- Shiraiwa, M., K. Selzle, U. Pöschl, **Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins**, *Free Radical Research* 46 (2012) 927-939. <https://doi.org/10.3109/10715762.2012.663084>.
- Shvartsburg, A. A., R. D. Smith, **Fundamentals of traveling wave ion mobility spectrometry**, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 9689-9699. <https://doi.org/10.1021/ac8016295>.
- Smith, B. L., J. B. Thomas, **Composition-Explicit distillation curves of aviation fuel JP-8 and a coal-based jet fuel**, *Energy and Fuels* 21 (2007) 2853-2862. <https://doi.org/10.1021/ef070181r>.
- Speth, R. L., C. Rojo, R. Maline et al., **Black Carbon emissions reductions from combustion of alternative jet fuels**, *Atmospheric Environment* 105 (2015) 37-42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.040>.
- Staples, M. D., R. Malina, P. Suresh, J. I. Hileman, S. R. H. Barrett, **Aviation CO2 emissions reductions from the use of alternative jet fuels**, *Energy Policy* 114 (2018) 342-354. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.12.007>.
- Starik, A. M., A. M. Savel'ev, N. S. Titova et al., **Modeling of sulfur gases and chemiions in aircraft engines**, *Aerosol Science and Technology* 6 (2002) 63-81. DOI:[10.1016/S1270-9638\(02\)01150-1](https://doi.org/10.1016/S1270-9638(02)01150-1).
- Sunyer, J., F. Ballaster, A. Le Tertre et al., **The association of daily sulfur dioxide air pollution levels with hospital admissions for cardiovascular diseases in Europe (The Apeha-II study)**, *European Heart Journal* 24 (2003) 752-760. [https://doi.org/10.1016/S0195-668X\(02\)00808-4](https://doi.org/10.1016/S0195-668X(02)00808-4).
- Swanson J. and D. Kittelson, **Evaluation of Thermal Denuder and Catalytic Stripper Methods for Solid Particle Measurements**, *Journal of Aerosol Science* 41 (2010) 1113-1122. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2010.09.003>.
- Thlaijey S., **Characterization of organic matter by laser desorption-mass spectrometry (LDMS): application to primitive life and the search for life on Mars**, Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2021.
- Thomson, K., M. Ziskind, C. Mihešan et al., **Influence of the photoionization process on the fragmentation of laser desorbed polycyclic aromatic hydrocarbons**, *Applied Surface Science* 253 (2007) 6435–6441. doi:10.1016/j.apsusc.2007.01.050.
- Timko, M. T., Z. Yu, T. B. Onasch et al., **Particulate Emissions of Gas Turbine Engine Combustion of a Fischer-Tropsch Synthetic Fuel**, *Energy & Fuel* 24 (2010) 5883-5896. DOI:10.1021/ef100727t.

- Timko, M. T., S. C. Herndon, E. R. Blanco et al., **Combustion Products of Petroleum Jet Fuel, a Fischer-Tropsch Synthetic Fuel, and a Biomass Fatty Acid Methyl Ester Fuel for a Gas Turbine Engine**, *Combustion Science and Technology* 183 (2011) 1039-1068. .
- Timko, M. T., S. E. Albo, T. B. Onasch et al., **Composition and Sources of the Organic Particle Emissions from Aircraft Engines**, *Aerosol Science and Technology* 48 (2014) 61-73. <https://doi.org/10.1080/02786826.2013.857758>.
- Trueblood, M. B., P. Lobo, D. E. Hagen et al., **Application of a hygroscopicity tandem differential mobility analyser for characterizing PM emissions in exhaust plumes from an aircraft engine burning conventional and alternative fuels**, *Atmospheric Chemistry and Physics* 18 (2018) 17029-17045. <https://doi.org/10.5194/acp-18-17029-2018>.
- Vander Wal, R. L., V. M. Bryg and C.-H. Huang, **Chemistry characterization of jet aircraft engine particulate matter by XPS : Results from APEX III**, *Atmospheric Environment* 140 (2016) 623-629. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.039>.
- Vassen, R., M. O. Jarligo, T. Steinke et al., **Overview on advanced thermal barrier coatings**, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 938-942. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>.
- Vauchelles D., **Etude de la stabilité et des émissions polluantes des flammes turbulentes de prémélange pauvre à haute pression appliquées aux turbines à gaz**, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2004.
- Voska, P., D. Vrtiska, P. Simacek et al., **Impact of Alternative Fuel Blending Components on Fuel Composition and Properties in Blends with Jet A**, *Energy & Fuels* 33 (2019) 3275-3289. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00105>.
- Wang, X., R. Caldow, G. J. Sem et al., **Evaluation of a condensation particle counter for vehicle emission measurement: Experimental procedure and effects of calibration aerosol material**, *Journal of Aerosol Science* 41 (2010) 306-318. doi:10.1016/j.jaerosci.2010.01.001.
- Wang Y. and S. H. Chung, **Soot formation in laminar counterflow flames**, *Progress in Energy and Combustion Science* 74 (2019) 152-238. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.05.003>.
- Wong H.-W. and R. C. Mücke-Lye, **Parametric studies of contrail particle formation in jet regime using microphysical parcel modeling**, *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010) 3261-3272. <https://doi.org/10.5194/acp-10-3261-2010>.
- Wyslouzil, B. E., K. L. Carleton, D. M. Sonnenfroh et al., **Observations of hydration of single, modified carbon aerosols**, *Geophysical Research and Letters* 21 (1994) 2107-2110. <https://doi.org/10.1029/94GL01588>.
- Xiang, Y., Z. Fan, S. Yuan et al., **Effects of flow rate and fuel/air ratio on propagation behaviors of diffusion H₂/air flames in a micro-combustor**, *Energy* 179 (2019) 315-322. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.052>.
- Xue, X., X. Hui, P. Singh et al., **Soot formation in non-premixed counterflow flames of conventional and alternative jet fuels**, *Fuel* 2010 (2017) 343-351. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.079>.

Yon, J., A. Bescondet and F-X. Ouf, **A simple semi-empirical model for effective density measurements of fractal aggregates**, Journal of Aerosol Science 87 (2015) 28-37. doi:10.1016/j.jaerosci.2015.05.003.

Yu, K. N., Y. P. Cheung, T. Cheung et al., **Identifying the impact of large urban airports on local air quality by nonparametric regression**, Atmospheric Environment 38 (2004) 4501-4507. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.05.034>.

Zheng, L., L. Chenxing, A. Emamode et al., **Effect of Alternative Fuel Properties on Particulate Matter Produced in a Gas Turbine Combustor**, Energy and Fuels 32 (2018) 9883-9897. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01442>.

Zimmermann R. and L. Hanley, **Photoionization and photo-induced processes in mass spectrometry: fundamentals and applications**, Analytical and Bioanalytical Chemistry 413 (2021) 4697-4698. DOI:10.1002/9783527682201.

Zhigilei, L. V., E. Leveugle, B. J. Garrison et al., Computer simulation of laser ablation of molecular substrates, Chemical reviews 103 (2003) 321-348. <https://doi.org/10.1021/cr010459r>.