

Mise en évidence et caractérisation des espèces chimiques à l'origine de la nucléation des particules de suie dans les flammes

La formation des particules de suie dans les processus de combustion est une problématique de recherche majeure du fait de l'impact négatif de ces composés sur notre santé et notre environnement. Le lien entre l'ingestion de ces particules et certaines pathologies touchant principalement les voies respiratoires est en effet bien établi et il est également avéré que ces particules ont un impact sur le changement climatique. C'est pourquoi leur taux d'émission au sortir de dispositifs mettant en jeu des processus de combustion (réacteurs d'avions, moteurs thermiques ou hybrides des véhicules terrestres ou maritimes, chaudières à bois...) est de plus en plus réglementé. Or, l'état de l'art concernant ces mécanismes chimiques fait apparaître de nombreuses carences notamment dans la nature des espèces chimiques impliqués et des voies réactionnels mises en jeu. Plus particulièrement, l'étape de nucléation, qui est l'étape cruciale de ces mécanismes puisqu'elle correspond à la transformation des précurseurs gazeux en particules de suie, soulèvent de nombreuses questions et interrogations. Actuellement, plusieurs hypothèses sont envisagées dans la littérature mettant notamment en jeu la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et potentiellement celle d'espèces intermédiaires (dimères de HAPs, HAPs radicalaires stabilisés par résonance) entre les HAPs et les particules. Cependant, il n'existe que très peu de mesures directes ou de preuves expérimentales de la formation de ces composés dans les flammes.

Le travail de cette thèse a porté sur la mise en évidence et la caractérisation des espèces clés impliquées dans le processus de nucléation des particules de suie dans une flamme de diffusion de méthane. Dans le cadre cette étude, nous avons mis en œuvre un ensemble de dispositifs expérimentaux in situ et ex situ (ToF-SIMS, Raman, LII, LIF et RPE) qui ont permis l'obtention d'un large panel de données expérimentales à même d'apporter des informations pertinentes et novatrices sur les principales espèces moléculaires et voies réactionnelles impliquées dans le processus de nucléation. Le couplage de ces différentes méthodes et l'analyse des données obtenues, notamment au moyen de la méthode PCA, fait apparaître un séquençage du processus de nucléation corrélé à la formation successive de différentes espèces (HAPs, HAPs radicalaires stabilisés par résonance, particules de suie naissantes, particules matures). Ce travail apporte des informations cruciales sur la taille, la masse, la structure et la nature des espèces impliquées et leur évolution dans le processus dans le processus de nucléation, de nature à permettre le développement de modèles cinétiques et améliorer sensiblement nos connaissances de ce processus physicochimique complexe.

Mots clés : Suies, HAPs, nucléation, combustion, diagnostics laser, spectrométrie de masse, Raman, RPE

Identification and characterization of the chemical species at the origin of the nucleation of soot particles in flames

The formation of soot particles in combustion is a major research issue due to their negative impact on our health and our environment. The link between the inhalation of these particles and certain pathologies affecting mainly the respiratory tract is indeed well established and it is also proven that these particles have an impact on climate change. For these reasons, their emission rate from devices involving combustion processes (aircraft engines, thermal or hybrid engines of land or sea vehicles, wood boilers...) is increasingly regulated. However, the state of the art concerning the formation mechanisms of soot particles reveals many deficiencies, notably regarding the nature of the chemical species and reaction pathways involved. The nucleation step, which is the crucial step of these mechanisms since it corresponds to the transformation of gaseous precursors into soot particles, raises many questions and interrogations. Currently, several hypotheses are considered in the literature involving in particular the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and potentially that of intermediate species (PAH dimers, resonantly stabilized radicals of PAHs) between PAHs and soot particles. However, there is very little direct experimental evidence in the literature on the formation of these compounds in flames.

The work carried out in this thesis focused on the characterization of the key species involved in the soot nucleation process in a methane diffusion flame. In that context, we have implemented a set of in situ and ex situ experimental methodologies (ToF-SIMS, Raman, LII, LIF and EPR) which have allowed us to obtain a large panel of experimental data able to provide relevant and innovative information on the main molecular species and reaction pathways involved in the nucleation process. The coupling of these different methods and the analysis of the obtained data, in particular by means of multivariate data analysis, reveals important correlations between the nucleation process and the successive formation of different species (PAHs, resonance stabilized radical of PAHs, incipient soot particles, mature particles). This work brings crucial information on the size, mass, structure and nature of the species involved and their evolution in the nucleation process, which will allow the development of kinetic models and significantly improve our knowledge of this complex physicochemical process.

Keywords: Soot, PAHs, nucleation, combustion, laser diagnostics, mass spectrometry, Raman, EPR