



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Génie des Procédés

École Doctorale de Sciences Mécaniques, Acoustiques, Électronique et Robotique

ED 391

Présenté par :

Johnny ABOUD

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Impact des suies issues de biocarburants sur le filtre à particules

Dirigée par

Patrick DA COSTA et Guillaume LEGROS

Soutenue à l'UPMC le 25 Janvier 2018 devant le jury composé de :

Guillaume DAYMA	Université d'Orléans, ICARE	Rapporteur
Philippe VERNOUX	Université Lyon 1, IRCELyon	Rapporteur
Siméon CAVADIAS	UPMC, ENSCP	Examineur
Eduard Emil IOJOIU	Volvo Group Trucks Technology	Examineur
Valérie TSCHAMBER	Université de Haute-Alsace, LGRE	Examinatrice
Xavier COURTOIS	Université de Poitiers, IC2MP	Invité
Patrick DA COSTA	UPMC, IJLRA	Directeur de thèse
Guillaume LEGROS	UPMC, IJLRA	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut Jean Le Rond d'Alembert (IJLRA) de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Sorbonne Universités et du CNRS (UMR 7190). Il s'insère dans le cadre d'un projet APPIBio financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et constitué d'un consortium regroupant le géant industriel Renault Trucks-Volvo Group Trucks Technology et quatre laboratoires universitaires : l'IJLRA (Paris VI), l'IC2MP (Poitiers), le LGRE (Mulhouse) et l'IRCELYon (Lyon).

Toute ma gratitude à M. Patrick Da Costa et M. Guillaume Legros pour avoir bien voulu diriger et encadrer cette thèse quotidiennement. Leur apport a été décisif. Je les remercie aussi pour leur soutien scientifique et humain, leur disponibilité et leur encouragement tout au long de ces trois années de thèse. J'ai bien apprécié leur bienveillante sympathie et aussi leur esprit critique qui a contribué à améliorer la qualité de ce travail.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire qui, chacun dans son champ d'intervention, a facilité mon travail de recherche. Je cite M. Jérôme Bonnetty, M. Alexis Matynia et Mme Maria Elena Galves, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour les discussions fructueuses et pour m'avoir transmis leur connaissance, leur savoir-faire et leur disponibilité à chaque fois où j'ai eu à les solliciter.

Je voudrais exprimer tous mes remerciements à l'ensemble des personnes qui ont fait partie de ce projet, pour leur intérêt porté à ce travail et pour leurs remarques et conseils constructifs dans l'avancement de mon travail. Je pense spécialement aux personnes chez Renault Trucks-Volvo Group Trucks Technology et à celles du Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement (LGRE) qui ont accueilli les travaux de cette recherche.

Je remercie également l'ensemble des membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter et d'examiner ce manuscrit, notamment M. Guillaume Dayma, professeur à l'Université d'Orléans et M. Philippe Vernoux, Directeur de Recherche à l'Université Lyon 1 qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire de thèse.

Merci aussi à toutes les personnes que j'ai rencontrées au laboratoire, mes collègues et mes amis avec qui j'ai partagé bureau, repas, café, soirées et qui ont fait que cette thèse a été bien conclue, même au-delà de mes espérances.

Une pensée particulière à Maya, Ashraf, Wadih, Elie, Marc et Jean-François pour leur présence, leurs aides diverses, et pour chaque moment qu'on a partagé ensemble.

Pour finir, je remercie et je ne le ferai jamais assez, ma famille au Liban et en France, mes parents (Hayat et Elie), ma petite sœur (Elissa), mon frère (Wissam), ma belle sœur (Caroline) et mon cousin (Jad) pour leur soutien moral, leur confiance et leurs encouragements et pour avoir toujours été présents pour me mettre dans les meilleures conditions tout au long de mon travail de thèse.

Table des matières

Termes spécifiques	1
Introduction générale.....	3
Chapitre 1 : Étude bibliographique.....	9
1. Propension à la production de suie	11
1.1. Mécanisme de formation des particules de suie dans une flamme non- prémélangée	11
1.2. Indices de mesure de la propension à la production de suie.....	14
1.2.1. <i>Le Smoke Point (SP)</i> :	14
1.2.2. <i>Threshold Sooting Index (TSI)</i> :	15
1.2.3. <i>Yield Sooting Index (YSI)</i> :	16
1.3. Impact des biocarburants sur la tendance à la production de suie.....	19
2. Caractéristiques et propriétés des suies Diesel.....	22
2.1. Composition	22
2.2. Structure microscopique.....	26
2.3. Oxydation des particules de suie Diesel.....	28
2.3.1. <i>Oxydation en présence d'oxygène O₂</i> :	28
2.3.2. <i>Oxydation en présence du dioxyde d'azote NO₂ : influence de la présence d'oxygène et de la vapeur d'eau</i>	30
2.4. Impact des Biocarburants sur la réactivité des suies	35
3. Traitement des particules de suie.....	41
3.1. Filtres à particules additivés :	43
3.2. Filtres à particules catalysés :	44
3.3. Filtres à régénération continue (CRT, Continuously Regenerating Trap):	45
4. Conséquences des émissions particulières issues des biocarburants sur le filtre à particules	46

Chapitre 2 : Techniques et outils expérimentaux.....	51
1. Combustion de type flamme	53
1.1. Flamme non-prémélangée ou flamme de diffusion.....	54
2. Techniques expérimentales de caractérisation physico-chimiques	55
2.1. Granulométrie par diffraction laser	55
2.2. Analyse élémentaire CHONS.....	58
2.3. Spectrométrie d'Émission Optique Couplée à un Plasma Inductif (ICP-OES)	59
2.4. Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS).....	59
2.5. Spectroscopie Raman	60
2.6. Microscopie Électronique à Transmission (TEM)	62
2.7. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	65
2.8. Oxydation en Température Programmée (TPO)	66
Chapitre 3 : Impact de la teneur en additif oxygéné sur la tendance et la réactivité des particules de suie : application aux surrogates Diesel et Biodiesel	69
1. Montage expérimental à pression atmosphérique	71
1.1. Configuration du brûleur	71
1.2. Contrôle des flux gazeux	73
1.3. Diagnostique optique : Méthode d'Extinction Laser (LEM)	74
1.3.1. <i>Schéma optique</i> :	75
1.3.2. <i>Quantification de la propension à la production de suie : calcul de la fraction volumique f_v des particules</i>	76
1.4. Méthode de prélèvement et échantillonnage des particules de suie « modèles »	78
2. Carburants modèles : surrogates Diesel et Biodiesel.....	80
3. Paramètres expérimentaux : conditions des flammes et prélèvement des suies « modèles ».....	81

4. Résultats et discussion :	84
4.1. Impact de la teneur en additif oxygéné sur la tendance à la production de suie du surrogate Diesel :	84
4.2. Caractérisations physico-chimiques des particules de suie : suie « modèle » et suie « réelle »	87
4.2.1. <i>Suies « modèles » et suie « réelle » : origine et nomenclature</i>	87
4.2.2. <i>Distribution de taille des particules :</i>	88
4.2.3. <i>Composition des échantillons de suie :</i>	91
4.2.4. <i>Spectroscopie Raman :</i>	93
4.2.5. <i>Réactivité des particules de suie : analyse par oxydation en température programmée TPO</i>	96
5. Montage expérimental à pression modérée :	103
6. Conclusions :	105

Chapitre 4 : Impacts de la longueur de la chaîne carbonée et de la teneur d'esters méthyliques sur la tendance à la production des particules de suie et leur réactivité 107

1. Introduction	109
2. Carburants modèles : surrogates Diesel et Biodiesel	111
3. Paramètres expérimentaux : conditions de flamme et prélèvement des suies « modèles »	112
4. Résultats et discussion :	116
4.1. Impact de la longueur de la chaîne carbonée et de la teneur en ester méthylique sur la tendance à la production de suie des surrogates Biodiesel :	116
4.2. Caractérisations physico-chimiques des particules de suie « modèles »	123
4.2.1. <i>Composition des échantillons de suie :</i>	124
4.2.2. <i>Spectroscopie Raman :</i>	127
4.2.3. <i>Microscopie électronique à transmission (TEM) :</i>	130

4.2.4. Réactivité des particules de suie : analyse par oxydation en température programmée (TPO).....	140
5. Conclusions :	148
Chapitre 5 : Impact des composés inorganiques K et P sur l'oxydation des suies Bio « réelles » et « modèles »	151
1. Introduction.....	154
2. Productions des suies « Bio » réelles et modèles	156
2.1. Suies « Bio » réelles	156
2.2. Suies « Bio » modèles	157
3. Empoisonnement à la source	158
3.1. Protocole d'empoisonnement :	158
3.2. Caractérisations des suies « Bio » réelles et modèles empoisonnées :	161
3.2.1. Composition des suies :	161
3.2.2. Réactivité des suies : analyse TPO.....	164
4. Empoisonnement post formation par imprégnation	171
4.1. Protocole d'empoisonnement :	171
4.2. Réactivité des suies dopées : analyse TPO.....	173
Conclusions générales et perspectives	179
Annexe 1	185
Annexe 2	187
Annexe 3	189
Références Bibliographiques.....	193

Termes spécifiques

FAME : Fatty Acid Methyl Ester

HACA : Hydrogen-Abstraction/Carbon-Addition

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

IOF : Insoluble Organic Fraction

SOF : Soluble Organic Fraction

VOF : Volatil Organic Fraction

SP : Smoke Point

TSI : Threshold Sooting Index

YSI : Yield Sooting Index

LEM : Laser Exinction Method

HAB : Height Above Burner

FAP : Filtres à Particules

CRT : Continuously Regenerating Trap

BET : Break Even Temperature

ICP-OES : Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy

AAS : Atomic Absorption Spectroscopy

TEM : Transmission Electron Microscopy

ATG : Analyse Thermogravimétrique

TPO : Temperature Programmed Oxidation

Introduction générale

L'énergie est un enjeu vital pour la planète. Sous l'effet de l'industrialisation et la hausse de la population, la consommation mondiale d'énergie devrait croître d'environ 52% à l'horizon 2030 selon les prévisions de l'Agence Internationale de l'Energie, voire de 70% selon les estimations du Département Américain de l'Energie [1]. Cependant, le bilan environnemental de l'utilisation délibérée des combustibles fossiles depuis quelques décennies a entraîné des conséquences néfastes sur la planète et sur la santé de ses habitants.

Parmi ces combustibles fossiles, le pétrole fournit à lui seul environ 40% de la demande énergétique mondiale [2]. Au fur et à mesure que la demande énergétique croît, le développement et l'utilisation de sources alternatives, ayant un caractère renouvelable, durable, fiable et écologique, ne cessent de se multiplier afin de combler cette exigence massive.

Parmi ces Bioressources, les biocarburants, notamment le Biodiesel utilisé comme biocombustible liquide dans le secteur du transport, gagnent de plus en plus de terrain. Ce regain d'intérêt est davantage encouragé par des mesures politiques (ex : la directive européenne 2009/33/CE) imposant le développement de l'usage de biocarburants, et visant à la fois à diminuer la dépendance énergétique vis-à-vis des ressources d'origine fossile ainsi qu'à limiter les émissions de gaz à effet de serre tel le dioxyde de carbone (CO₂) dont l'influence sur le réchauffement climatique est reconnue par l'ensemble de la communauté scientifique.

Dans cette optique, plusieurs directives communautaires ont été adoptées pour limiter les rejets de polluants des véhicules. En Europe, ce sont les normes Euro qui règlementent les émissions des principaux polluants. Ces normes d'émissions de polluants issus des gaz d'échappement automobile des moteurs Diesel évoluent continuellement vers plus de sévérité (Voir **Figure 1** et **Tableau 1**).

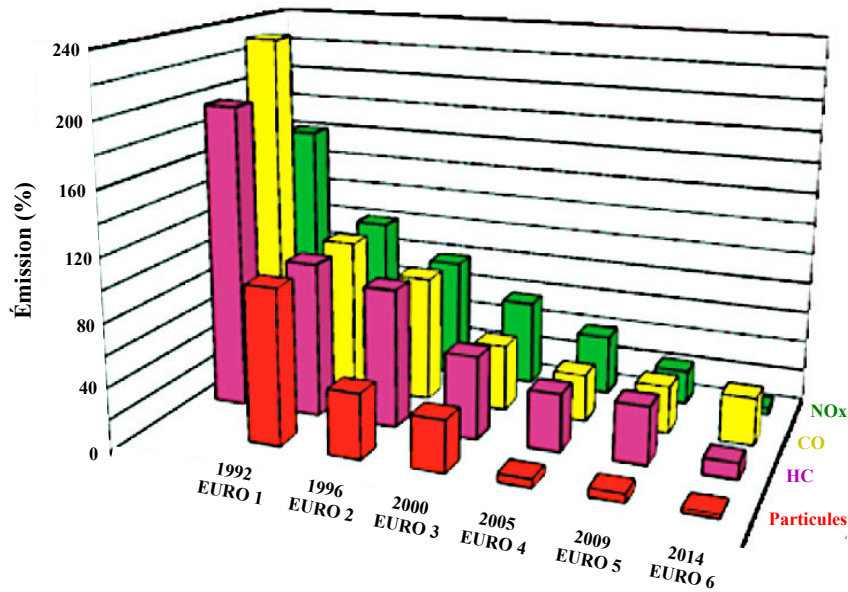


Figure 1 : Évolution des limites d'émissions des normes Euro pour poids lourds, bus et cars
(Source : MEEDDM / DGITM) [3]

Diesel	Date de mise en application	CO	NOx	HC+NOx	Particules
Euro 1	1992	2720	/	970	140
Euro 2	1996	1000	/	900	100
Euro 3	2000	640	500	560	50
Euro 4	2005	500	250	300	25
Euro 5	2009	500	180	230	5
Euro 6	2014	500	80	170	5

Tableau 1 : Récapitulatif des normes européennes EURO limitant les émissions (mg/km) de polluants à l'échappement des véhicules Diesel [4]

Pour les véhicules Diesel de type poids-lourds, la norme EURO 6 entrée en vigueur le 1^{er} janvier 2014, vise à réduire de 80% les rejets de NOx et de 66% ceux des particules, par rapport à la norme EURO 5 (**Figure 2**).

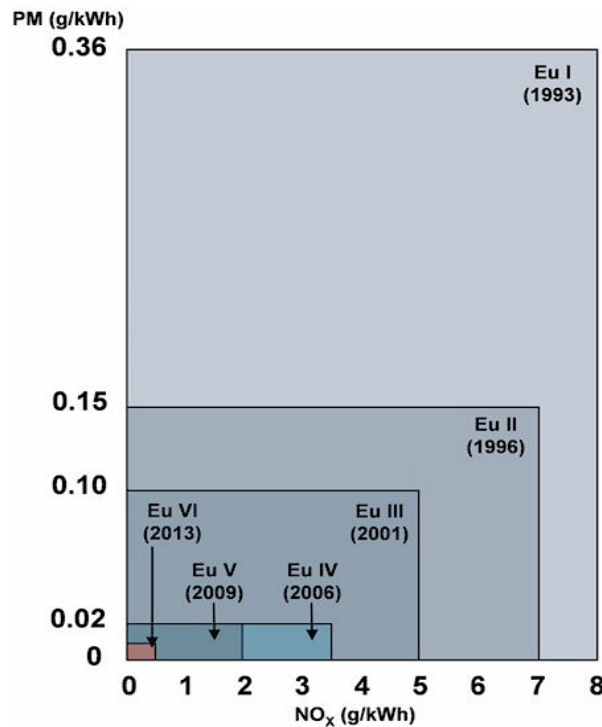


Figure 2 : Évolution des normes Euro pour les émissions des NOx et des particules fines (PM) pour véhicules Diesel poids lourds [5]

Pour atteindre les objectifs envisagés par ces normes, il existe un certain nombre d'aspects critiques concernant l'utilisation, dans les moteurs à combustion interne, des carburants alternatifs notamment le Biodiesel. Ce dernier est composé d'un mélange de longues chaînes carbonées hautement saturées d'esters alkyls ($\approx C_{12}-C_{22}$) synthétisés par la conversion des triglycérides contenus dans des graisses végétales ou animales avec du méthanol ou de l'éthanol [6].

La réaction chimique est appelée transestérification et se produit généralement en présence d'un catalyseur (**Figure 3**).

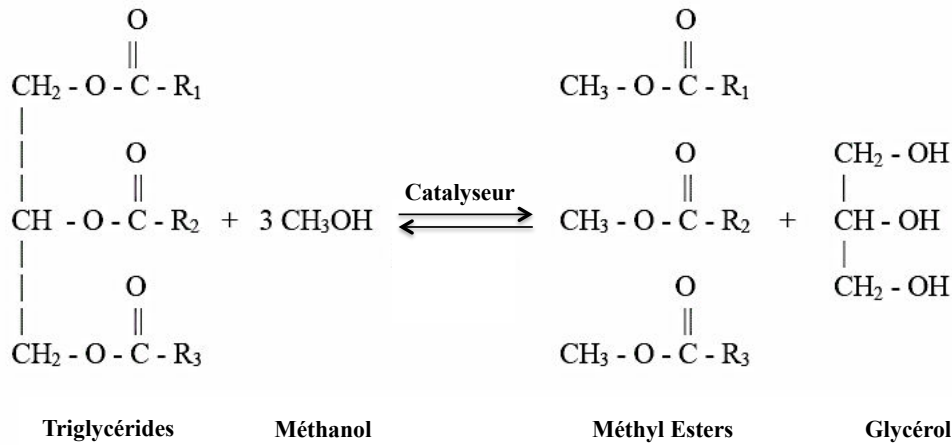


Figure 3 : Réaction de transestérification

Dans les moteurs à allumage par compression, le Biodiesel est principalement utilisé en mélange avec du Diesel classique dans différentes proportions. Lors de l'utilisation du mélange de Biodiesel et du Diesel en tant que carburant alternatif, un mélange de X% de Biodiesel et (1-X)% de Diesel pur sur une base volumique est conventionnellement désigné par « BX ».

En ce qui concerne les politiques d'incorporation des biocarburants dans les moteurs, un projet de la directive européenne publié le 17 octobre 2012 (COM (2012) 595) a proposé de limiter le volume de biocarburants à base de produits agricoles à 5 % en volume jusqu'en 2020, tout en conservant l'objectif de 10% de carburants renouvelables dans le bouquet énergétique des transports à cette date. Cependant, certains véhicules poids lourds (bus, camions) fonctionnent exclusivement en consommant du Biodiesel pur à 100% ("B100").

De nombreuses études ont rapporté que le Biodiesel a généralement un effet positif sur la réduction des émissions polluantes par rapport aux différentes configurations et conditions de fonctionnement du moteur [7–11].

Parmi les contraintes les plus critiques à respecter, l'impact des biocarburants sur les émissions des particules fines, en particulier les particules de suie, reste à préciser.

La suie représente une composante importante des particules solides émises par les moteurs Diesel [11]. Celles-ci contribuent au smog, c'est-à-dire le nuage de fumée et de brouillard très épais constitué de particules issues de la combustion et d'ozone troposphérique, et sont suspectées d'affecter le climat local [12]. En outre, la nocivité des particules de suie sur la

santé humaine est principalement attribuée aux espèces adsorbées. En fait, les agrégats de suie peuvent contenir de nombreuses espèces chimiques : des métaux lourds (Fe), des métaux alcalins (K, Na), du phosphore (P), des composés inorganiques insolubles (sulfates), ainsi que des composés organiques telles que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [13,14]. Ces derniers sont classés comme cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) [15]. Pour cela, la norme Euro 6 a introduit une limitation plus stricte sur la quantité de particules fines émises sur un kilomètre. En Europe et à partir du 1^{er} septembre 2015, seules les émissions inférieures à 4,5 mg/km sont tolérables pour les véhicules Diesel, soit une réduction d'à peu près 80% en comparaison avec la norme Euro 4 (25 mg/km).

Afin de respecter ces limitations concernant les émissions des particules, les constructeurs automobiles sont amenés à développer des technologies plus écologiques, plus efficaces et plus durables portant sur l'amélioration des systèmes de post-traitement, et cela en ajoutant tout au long de la ligne d'échappement des filtres à particules traitant les polluants solides formés lors de la combustion des carburants et des biocarburants dans le moteur Diesel.

Il devient alors primordial de fournir des données scientifiques décrivant de manière satisfaisante l'effet de l'usage intensif des biocarburants sur les émissions des polluants ainsi que sur le système de dépollution catalytique.

Il apparaît donc essentiel d'acquérir une connaissance précise de l'impact de l'utilisation des biocarburants, d'une part sur le mécanisme de formation et d'émission des particules de suie, et d'autre part sur la réactivité des suies générées ainsi que leur interaction vis-à-vis d'un filtre à particules.

Au cours des travaux ici présentés, une production stationnaire de particules de suie sera réalisée dans un premier temps dans des flammes non-prémélangées établies sur un brûleur académique à pression atmosphérique. Le but de cette partie sera d'étudier, à partir des procédures et des techniques pré-existantes, l'impact de la teneur d'un additif oxygéné contenu dans un mélange représentatif de Biodiesel, d'une part sur la tendance à la production de suie, et d'autre part sur la réactivité oxydative et les propriétés physico-chimiques des suies, que nous qualifierons par la suite de « modèles ».

De plus, un montage expérimental du brûleur à pression modérée allant de 1 à 10 bar sera présenté. Ce dernier permettra l'étude de l'effet de la pression sur la tendance à la production de suie des carburants cibles d'une part, ainsi que sur les propriétés physico-chimiques des particules de suie modèle susceptibles de se former d'autre part.

Dans un second temps, l'évaluation et l'analyse de la relation qui peut exister entre différentes structures d'ester contenues dans le Biodiesel, en particulier l'effet de la longueur de la chaîne aliphatique carbonée d'additifs à base d'esters méthyliques sur les caractéristiques et la réactivité des suies seront présentées.

Enfin, une troisième partie sera consacrée à l'étude de l'impact des éléments inorganiques, notamment le potassium (K) et le phosphore (P), sur la réactivité et les propriétés physico-chimiques des particules de suie « modèles » et « réelles ». A notre connaissance, un tel effet a été uniquement évalué en utilisant le noir de carbone comme modèle représentatif d'une suie produite par les moteurs Diesels [16–19]. Ainsi, peu de données spécifiques sont disponibles concernant l'impact des composés inorganiques que peut contenir une suie « réelle » sur sa réactivité. Ces derniers proviennent essentiellement des catalyseurs utilisés lors de la synthèse du Biodiesel ainsi que des huiles utilisées comme lubrifiants dans les moteurs Diesel, sachant que l'impact de ces espèces sur le système de post-traitement demeure pour l'instant un sujet peu connu.

Chapitre 1 : Étude bibliographique

1. Propension à la production de suie

Les suies sont définies comme étant un ensemble de particules obtenues lors de la pyrolyse à haute température (supérieure à 1300K) ou lors de la combustion incomplète de combustibles fossiles et de biomasse [20]. Elles se forment de manière générale en condition faiblement oxydante, par condensation d'hydrocarbures dans les zones riches de la flamme, c'est-à-dire dans les zones où existe un excès de carburant. Même si la structure et la taille des particules de suie diffèrent sensiblement selon les conditions de combustion, il est tout de même possible de définir de manière globale leur structure. Les particules de suie se présentent généralement sous forme d'un agrégat de particules primaires de forme sphérique, appelé sphérules, regroupées selon un ensemble de chaînes ramifiées tridimensionnelles [21,22].

Diverses morphologies, parfois non définies, allant d'un bloc compact à une chaîne allongée peuvent être envisagées [23,24].

1.1. Mécanisme de formation des particules de suie dans une flamme non-prémélangée

Les mécanismes détaillés de la formation de suie lors d'une combustion sont encore relativement mal connus car ils concernent des phénomènes difficilement traçables, se passant à haute température, à forte pression avec un carburant de composition complexe. Pourtant, le processus général est relativement bien établi et peut être divisé en 5 étapes principales illustrées sur la **Figure 4** :

1. **Formation et croissance de molécules dites « précurseurs » de suie** : Le phénomène de pyrolyse du carburant conduit, dans un premier temps, à la formation de petites entités moléculaires, des espèces ioniques et des radicaux chimiques (par exemple : C_4^{\bullet} , $C_3H_3^{\bullet}$, CH_3^{\bullet}). Le processus de croissance combinant des réactions d'addition et de recombinaison de ces derniers contribue alors à la formation des premiers cycles. Ces cycles primaires subissent des mécanismes appelés HACA (Hydrogen-Abstraction / Carbon-Addition) conduisant à la formation des molécules plus lourdes (500 - 1000 u.m.a) d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [25].

2. **Nucléation, formation de particules de suie à partir des molécules HAP :** cette étape a lieu dans la zone la plus réactive de la flamme et est favorisée par le taux de composés aromatiques contenus dans le carburant d'origine. Il existe plusieurs mécanismes expliquant la croissance et la transformation d'un système moléculaire en système particulaire (Voir **Annexe 1**).

Selon Frenklach *et al.* [26,27], la nucléation commence quand les HAP d'une certaine taille entrent en collision et commencent à coaguler ensemble, conduisant à la formation des dimères de HAP puis des trimères et ainsi de suite. Dans ce mécanisme deux processus sont importants : l'addition d'une molécule de type acétylénique et l'arrachement d'un atome d'hydrogène. L'addition de l'acétylène sur le radical lors de la première étape crée une espèce chimiquement instable qui par cyclisation se stabilise impliquant l'arrachement d'un atome d'hydrogène. Les précurseurs de suie évoluent alors vers des particules solides via des réactions chimiques avec des précurseurs gazeux simultanément avec la croissance des HAP par le mécanisme HACA.

Un autre mécanisme présentée par D'Anna *et al.* [28] propose un modèle de croissance par réaction entre HAP radicalaire et moléculaire pour la formation de noyaux de suie. Selon ce modèle, la taille des aromatiques croît suite à une séquence réactionnelle impliquant des HAP à plusieurs anneaux. Ces composés jouent le rôle des intermédiaires radicalaires qui vont s'additionner de façon résonnante formant des espèces de grande masse moléculaire. Ce modèle permet également la formation d'aromatiques de masse moléculaire élevée ayant des rapports H/C élevés.

3. **Croissance de surface des particules :** La croissance de la surface est le processus par lequel la majeure partie du matériau en phase solide est générée. Elle implique la fixation d'espèces en phase gazeuse telles que l'acétylène et les HAP à la surface des particules et leur incorporation dans la phase particulaire [29]. Ce processus maintient le nombre de particules constant, mais augmente le diamètre des particules et donc la fraction massique des suies.
4. **Coagulation et agglomération:** Une fraction significative de la croissance des particules primaires est due à la coagulation et à l'agglomération. La coagulation désigne le phénomène durant lequel les particules entrent en collision et fusionnent

(croissance coalescente), réduisant ainsi leur concentration globale tout en gardant la taille moyenne des particules. Au-delà d'un certain point, ces collisions entre les particules primaires passent d'une coalescence effective à une formation de chaîne définie comme une agglomération de particules. Dans ce régime, les particules sont généralement supposées sphériques [26,30].

5. **Oxydation** : l'oxydation des HAP et des particules de suie par des agents oxydants, comme les radicaux OH^\bullet , O^\bullet et l'espèce O_2 , est un processus qui entre en compétition avec la formation de ces entités. Durant cette étape, la masse des HAP et de la suie diminue suite à la formation de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO_2) [25].

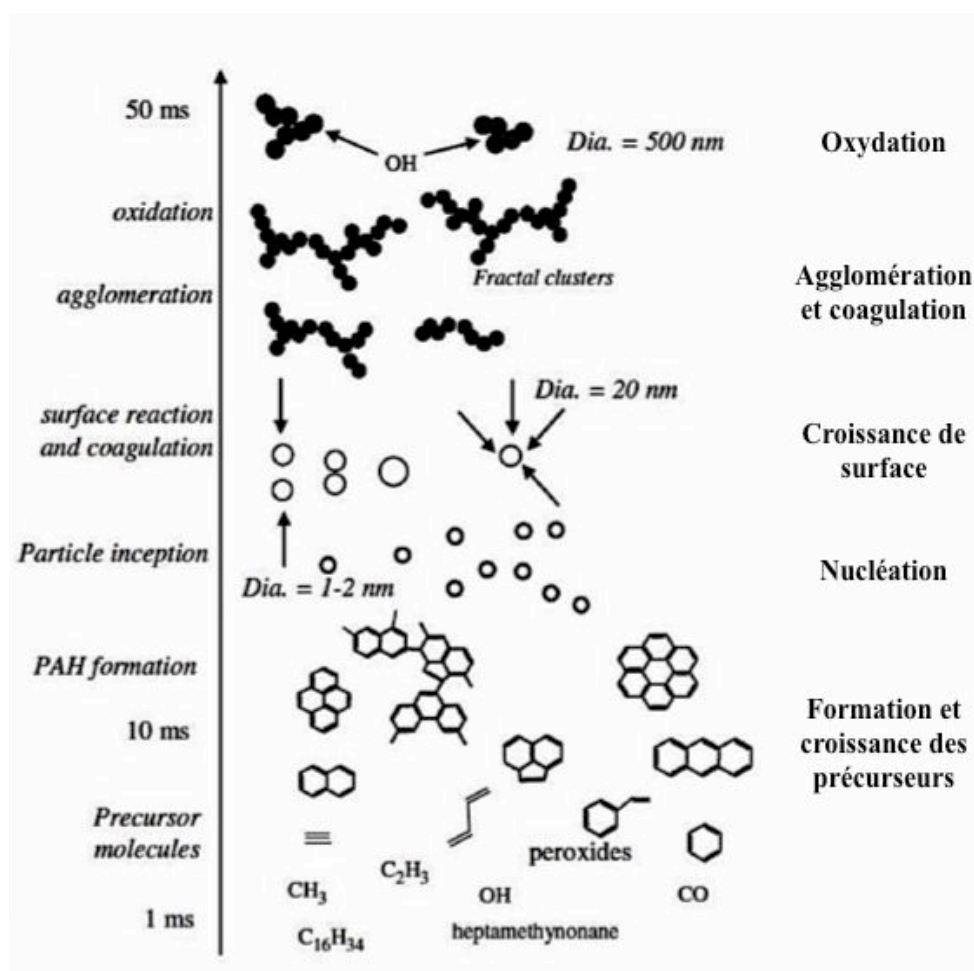


Figure 4 : Schéma général du mécanisme de formation des particules de suie [31]

1.2. Indices de mesure de la propension à la production de suie

La tendance à la production de suie est un paramètre qui décrit la propension d'un carburant généralement liquide à former des particules de suie lors du phénomène de combustion. Le taux de formation et d'émission particulaire dépend de plusieurs paramètres tels que le type et le régime du moteur, les conditions de fonctionnement, etc. De plus, la nature et la composition moléculaire du carburant sont des facteurs critiques pour la quantification de ces émissions.

Les mécanismes gouvernant la formation et l'oxydation des suies dans un moteur Diesel lors de la combustion sont des processus complexes et difficiles à évaluer.

De là, et pour une meilleure compréhension des facteurs fondamentaux, chimiques et physiques, qui amènent à la formation des particules de suie, des productions stationnaires de suie dans des flammes laminaires non-prémélangées académiques ont été réalisées.

Les études sur ce type de flamme visent à évaluer la tendance à la production de suie de divers carburants modèles formulés par un mélange comportant un faible nombre de composés appelés « surrogates » et dont les propriétés et le comportement au cours de la combustion correspondent à celui d'un carburant cible.

A l'heure actuelle, les indices les plus utilisés pour quantifier cette tendance sont, par ordre chronologique d'apparition, le Smoke Point, le Threshold Sooting Index et le Yield Sooting Index.

1.2.1. Le Smoke Point (SP) :

Cet indice a été introduit par Kewley et Jackson [32] qui ont étudié la qualité de combustion de différents kérosènes à des fins d'éclairage dans des lampes à mèche (*wick-fed lamps*). Ces auteurs ont constaté que pour chaque kérosène étudié dans chaque lampe, une hauteur critique apparaît, au-delà de laquelle la flamme va commencer à fumer. Ils ont ensuite mesuré en millimètres la hauteur maximale et minimale de la flamme susceptible d'être obtenue sans émettre de fumée et l'ont placée sur une échelle s'étendant de 10 à 32 mm pour les différents kérosènes, ce qui revient à classer ces carburants selon leurs tendances à la formation de suie.

Minchin [33] a fait valoir que la méthode de Kewley et Jackson pour exprimer cette tendance est louable mais sujette à caution, étant donné que les carburants ayant des tendances à la production de suie traduites par une hauteur au point de fumée supérieure à 32 mm ne peuvent être différenciés sur l'échelle proposée. Par conséquent, Minchin a redéfini la tendance à la production de suie comme suit :

$$St = \frac{K}{SP} \quad \text{Équation 1.1}$$

Ici, le Smoke Point SP est défini comme la hauteur de la plus haute flamme produite sans fumer lorsque le carburant est brûlé. K est une constante fixée à 320 mm afin que le S_t soit du même ordre de grandeur du SP pour la majorité des kérosènes commerciaux.

Cette méthode donne une mesure relative de la propension à la production de suie en faisant la comparaison des hauteurs des flammes avec un carburant de référence. Elle a été utilisée pour caractériser la tendance à la production de suie des hydrocarbures liquides et gazeux ainsi que des carburants liquides. Pour autant, elle dépend de la configuration du brûleur utilisé pour générer les flammes. De fait, le SP est converti en une quantité normalisée appelée Threshold Sooting Index qui se veut indépendante de la configuration du brûleur.

1.2.2. *Threshold Sooting Index (TSI) :*

Calcote et Manos [34] ont proposé l'indice TSI comme amélioration de l'indice SP. Ce nouvel indice prend en considération l'impact de la masse moléculaire du carburant qui aura un impact sur la hauteur de la flamme : plus d'oxygène est nécessaire pour diffuser dans la flamme lorsque le poids moléculaire augmente par unité de volume de combustible. Compte tenu de cela, les auteurs ont défini un Threshold Sooting Index - ou TSI - variant entre 0 et 100, comme un prédicteur de la tendance à la formation de suie des composés hydrocarbonés purs. L'avantage de cet indice est qu'il ne dépend pas de la configuration du brûleur utilisé. Le TSI est défini selon l'équation suivante :

$$TSI = A \times \left(\frac{MW}{SP} \right) + B \quad \text{Équation 1.2}$$

où MW est la masse moléculaire du carburant étudié, A et B sont des constantes choisies à partir des composés de référence de telle façon que $TSI_{\text{éthane}} = 0$ et $TSI_{\text{naphtalène}} = 100$.

Plusieurs travaux ont adopté cette méthode pour mesurer la propension à la production de suie d'un hydrocarbure ou d'un carburant liquide [35–38], ce qui a contribué ainsi à la mise à

disposition d'une large base de données. Grâce à ces études, des tendances majeures entre des familles d'hydrocarbures ont pu être dégagées. Ainsi il est possible de définir une tendance à la production de suie selon le type de molécule et la structure moléculaire du carburant telle que la séquence suivante: alcanes < alcènes < alcynes < aromatiques. Pour les composés appartenant à une même famille, la valeur de TSI augmente globalement avec le nombre d'atomes de carbone.

1.2.3. *Yield Sooting Index (YSI) :*

Introduit par McEnally et Pfefferle [39], cet indice appelé Yield Sooting Index (YSI) a été mesuré dans des flammes non-prémélangées de méthane dopées par des vapeurs d'hydrocarbures. Le YSI est défini en fonction de la fraction volumique maximale de suie mesurée directement dans la flamme suivant l'équation suivante:

$$YSI = C f_{v,max} + D \quad \text{Équation 1.3}$$

où $f_{v,max}$ est la concentration maximale de suie mesurée sur l'axe de la flamme axisymétrique utilisée, C et D sont des paramètres spécifiques qui sont déterminés par les valeurs arbitraires des YSI attribués à deux carburants de référence, l'un possédant une tendance élevée à former des suies (ex: benzène), l'autre ne produisant que de faibles quantités de particules (ex: n-hexane). Le but ici est de définir une échelle spécifique de YSI pour ensuite évaluer l'évolution de la tendance à la production de suie de différents carburants tests.

Les auteurs ont montré ensuite que le dopage des flammes non-prémélangées de méthane avec des quantités d'hydrocarbures suffisamment faibles (quelques ppm) a comme avantage d'être en mesure de modifier significativement les concentrations d'espèces aromatiques, et donc *in fine* des suies, tout en laissant la température de la flamme essentiellement inchangée. En effet, il est reconnu que la température de la flamme influence de manière significative la production de suie. Une température de flamme plus élevée accélèrera les mécanismes de pyrolyse aboutissant ainsi à la formation des précurseurs HAP. Ainsi, avec la méthodologie de McEnally et Pfefferle [39], le YSI de différents carburants testés ne dépend que de la nature des molécules contenues dans le mélange et *a priori* pas de la température de la flamme.

De plus, ces auteurs ont trouvé une bonne corrélation entre les TSI présentés dans la littérature et leurs indices YSI mesurés pour les mêmes hydrocarbures testés (**Figure 5**). Cet accord est important car cela signifie que malgré les différences dans les configurations expérimentales utilisées lors de la production des deux indices, les mesures de TSI et du YSI sont en grande partie indépendantes du dispositif et sont donc des méthodes pertinentes pour l'évaluation de la tendance à la production de suie des combustibles.

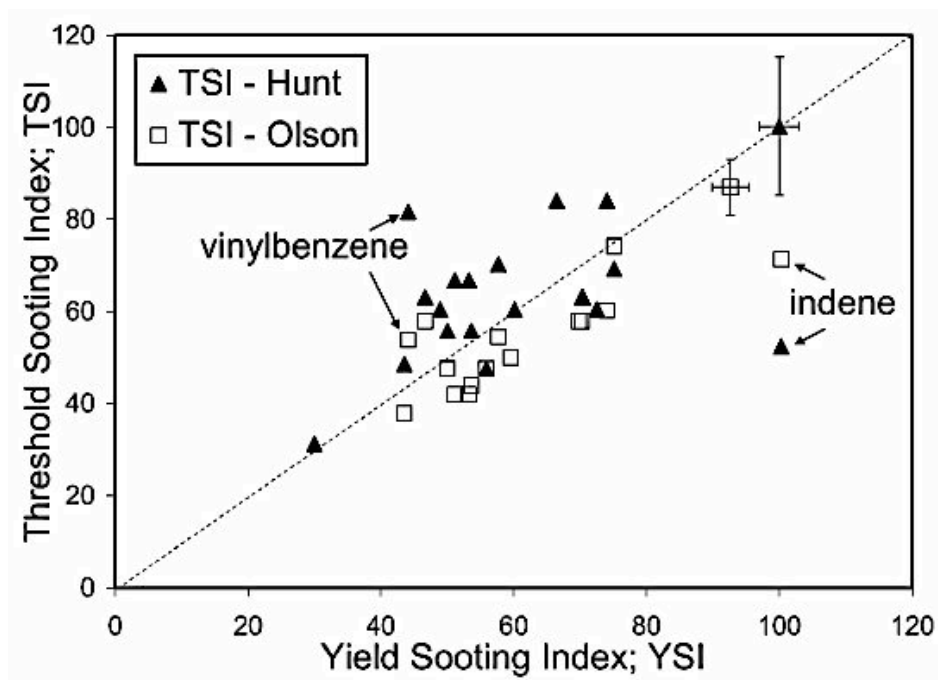


Figure 5 : Comparaison entre les valeurs de YSI calculés par McEnally et Pferffele et les valeurs de TSI trouvés par Hunt et Olson pour des composés aromatiques [39]

A titre d'illustration, Kashif *et al.* ont effectué des études complémentaires [40,41] en se basant sur la méthodologie décrite précédemment afin d'évaluer l'influence de la formulation du carburant de référence d'une part, et l'impact de la dilution de l'écoulement annulaire d'air avec du CO₂ d'autre part, sur la tendance à la production de suie en terme d'indice YSI. Dans ces deux études, des flammes non-prémélangées de méthane dopées avec les vapeurs des hydrocarbures à tester ont été établies sur un brûleur axisymétrique à jets parallèles à pression atmosphérique (configuration dite de "Santoro").

La première étude [40] a montré que pour des mélanges d'hydrocarbures contenant du n-heptane et de l'isooctane, le YSI diminue avec l'augmentation de la fraction molaire du n-heptane dans le mélange. D'une manière similaire, il a été trouvé que la dilution de l'air (gaz

oxydant) avec du CO_2 mène encore à une diminution de la tendance à la production de suie. Ces auteurs ont ensuite élaboré un modèle empirique permettant de prédire la tendance à la production de suie de différents carburants de substitution et cela en fonction de la composition du carburant (fraction molaire d'isooctane dans le combustible) et/ou de la recirculation des gaz d'échappement (fraction molaire du CO_2 dans le comburant) (Voir **Figure 6**).

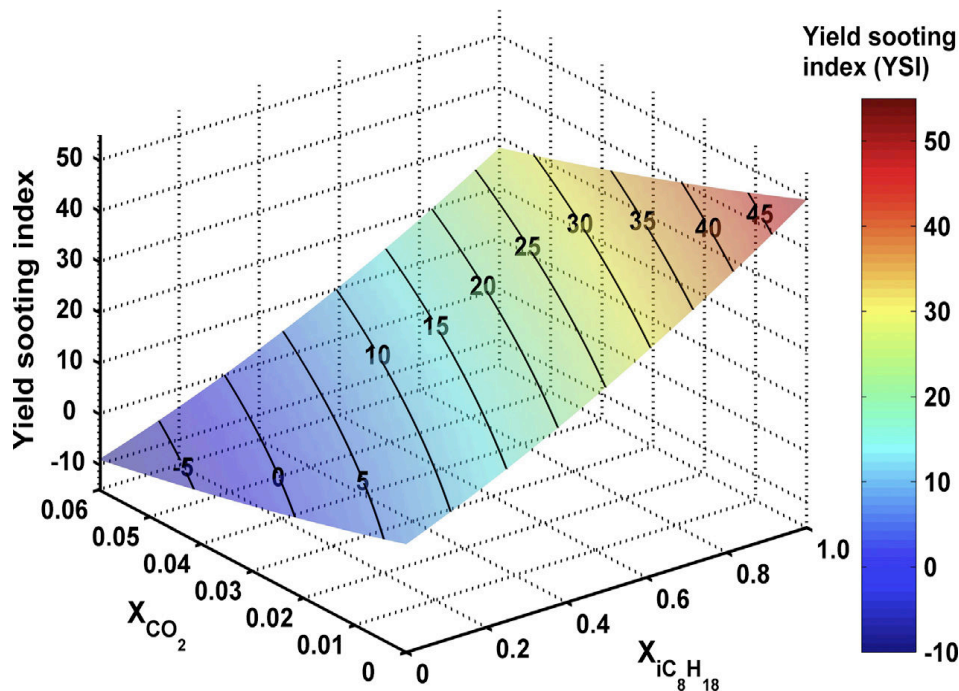


Figure 6 : Modélisation en surface de l'évolution du YSI en fonction de la fraction molaire en vapeur d'isooctane ($X_{iC_8H_{18}}$) et la fraction molaire du CO_2 dans l'oxydant (X_{CO_2}) [40]

Dans leur deuxième étude [41], Kashif *et al.* ont étudié la tendance à la production de suie des mélanges binaires de n-heptane/toluène d'une part, et d'isooctane/toluène d'autre part. Il a été montré que, pour les deux types de mélanges, le YSI diminue d'une façon linéaire quand la teneur en CO_2 augmente dans l'écoulement d'air. A l'inverse, une forte tendance non-linéaire a été signalée dans le cas d'un mélange isooctane/toluène (voir **Figure 7**). Cette dernière a été attribuée à des effets synergétiques entre les deux molécules lors de l'augmentation de la fraction molaire du toluène dans le mélange.

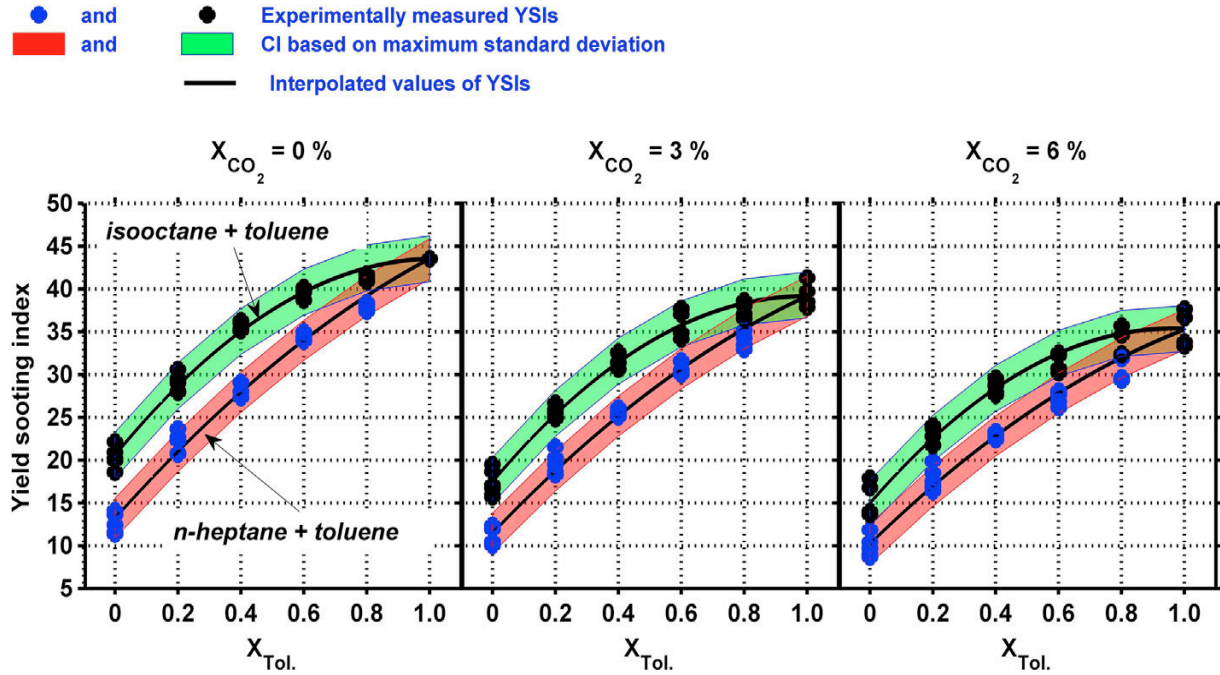


Figure 7 : YSI des mélanges binaires de n-heptane/toluène (points bleus) et d'isooctane/toluène (points noirs), du n-heptane pur ou d'isooctane pur ($X_{Tol.} = 0$) au toluène pur ($X_{Tol.} = 1$), et pour différentes fractions molaires de CO_2 (X_{CO_2}) dans l'écoulement d'air [41]

1.3. Impact des biocarburants sur la tendance à la production de suie

Il est largement admis qu'il existe une corrélation entre l'oxygène contenu dans les biocarburants et les émissions de particules de suie.

De nombreuses études dans divers dispositifs de combustion ont montré que l'addition de composés oxygénés tels que les éthers, les alcools, les esters et les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) à un carburant Diesel contribuent à la réduction des émissions particulaires [7,42–46]. Les mêmes observations ont été évoquées lorsque le carburant Biodiesel est mélangé avec le carburant Diesel conventionnel [47,48].

Néanmoins, il faut noter que certaines études ont montré que la réduction des émissions de particules de suie dépend non seulement de la teneur en oxygène, mais aussi de la structure moléculaire des composés oxygénés comme le degré d'insaturation [49–51], le groupement fonctionnel [52] et la longueur de la chaîne carbonée des additifs [53].

A l'échelle expérimentale et dans des flammes de laboratoire académiques, la quantification de la tendance à la production de suie des combustibles oxygénés via les différents indices mentionnés dans la partie précédente a été le sujet de divers travaux. D'une manière générale, la plupart des études ont montré que l'addition d'espèces oxygénées sur des surrogates Diesel diminue la tendance de ces derniers à produire des suies.

Pepiot-Desjardins *et al.* [54] ont mesuré le Smoke Point d'un grand nombre de mélanges formés de n-heptane/toluène/additifs oxygénés. Ils ont ensuite développé une méthode statistique de contribution de groupe afin d'identifier, de quantifier et d'interpréter l'effet de divers additifs oxygénés sur la propension à la production de suie. Pour arriver à leur fin, ils ont utilisé plusieurs bases de donnée expérimentales trouvées dans la littérature englobant à la fois des configurations de flammes pré-mélangées et non-prémélangées et mesurant le SP d'un grand nombre de mélanges de combustibles dopés avec des composés oxygénés. L'indice TSI a été utilisé pour analyser les résultats expérimentaux. Il a été déterminé que tous les groupement oxygénés (alcools, éthers, esters, aldéhydes et cétones) contribuent à la réduction de la tendance à produire des suies par rapport au carburant de référence. Cette diminution en terme de TSI a été corrélée avec la nature du groupement fonctionnel d'une part, ainsi qu'avec l'effet de dilution qui consiste à remplacer des composés aromatiques connus pour être des molécules précurseurs pour la formation de suie par des chaînes aliphatiques oxygénées.

Ces hypothèses ont été adoptées par d'autres études, notamment celle de Lemaire *et al.* [55]. Ces derniers ont analysé l'impact de différentes espèces oxygénées (alcools, aldéhydes, cétones, esters) sur la propension à la production de suie d'un surrogate Diesel formulé par un mélange binaire contenant 70% vol. de n-décane et 30% vol. d' α -méthylnaphtalène (surrogate IDEA). Ces auteurs ont trouvé que l'efficacité du groupement fonctionnel à réduire la formation des particules de suie suit l'ordre suivant : esters < aldéhydes < cétones < alcools.

De même, Dmitriev *et al.* [56] ont élucidé l'impact de l'addition d'un ester, à savoir le pentanoate de méthyle (MP), sur des flammes prémélangées contenant des vapeurs d'un mélange n-heptane/toluène. Ces auteurs ont constaté que l'addition du MP engendre une

réduction des fractions molaires de nombreux intermédiaires réactionnels qui jouent un rôle important dans la formation de précurseurs de suie.

Tran *et al.* [57] ont analysé les tendances produites par des mélanges de Biodiesel (0-25% en volume de Biodiesel). Ils ont observé une diminution de la formation de suie avec l'accroissement de la concentration du Biodiesel dans le mélange.

Merchan-Merchan *et al.* [58] ont mesuré la fraction volumique des particules de suie produites dans une flamme non-prémélangée dopée avec des vapeurs de mélanges de Diesel et de Biodiesel : B50CME (mélange de 50% Biodiesel et 50% Diesel), B80CME (mélange de 80% Biodiesel et 20% Diesel) et B100CME (mélange à 100% Biodiesel). Le pic des fractions volumiques maximales obtenues respectivement pour ces mélanges étaient les suivants : 4,68 ppm, 4,32 ppm et 4,04 ppm. Les auteurs ont donc déduit que l'augmentation de la teneur en Biodiesel favorise la réduction de la production de suie.

Dans leur étude, McEnally et Pefferle [59] ont mesuré les tendances de 186 hydrocarbures oxygénés à produire des suies en terme de YSI. Ils ont conclu que les tendances mesurées reposent principalement sur des effets chimiques directs correspondant aux structures des additifs. Toutefois, pour un même nombre de carbone, ils ont constaté que le YSI augmente selon l'ordre suivant : éther < alcools primaires \approx n-alcanes < alcools secondaires. De plus, ils ont constaté que les esters sont moins efficaces pour la suppression des suies en comparaison avec des composés carbonylés comme les aldéhydes et les cétones ainsi que d'autres composés possédant un seul atome d'oxygène.

Feng *et al.* [60] ont mesuré les fractions volumiques de suie dans une flamme non-prémélangée à pression atmosphérique pour plusieurs esters monoalkyliques d'acide gras (FAME) ayant un nombre de carbone entre C₄ et C₁₁. Ils ont trouvé que les esters éthyliques affichent des tendances à produire des suies plus élevées que les esters méthyliques. De plus, ils ont constaté que les esters insaturés avaient tendance à produire plus de suie que leurs homologues saturés.

Barrientos *et al.* [61] ont observé que la tendance à la production de suie diminue quand la teneur en oxygène augmente dans le composé : mono-oxygéné < di-oxygéné < tri-oxygéné. Pour un même nombre de carbone, et pour les composés mono-oxygénés, la production de suie a tendance à augmenter selon l'ordre suivant : aldéhydes < alcools < cétones < éthers < n-alcanes, alors que pour les composés di-oxygénés, l'ordre des tendances trouvé était le suivant : acides < esters < di-éthers.

2. Caractéristiques et propriétés des suies Diesel

Les caractéristiques et les propriétés des suies Diesel dépendent essentiellement de la composition du carburant, du type et de la vitesse de la charge du moteur, mais également de bien d'autres facteurs. En outre, le milieu où elles sont formées ainsi que la façon dont elles sont collectées sont des facteurs critiques qui affectent l'aspect et la nature des particules. Dans la ligne d'échappement, où les températures sont élevées, la plupart des composés se trouvent en phase gaz (hydrocarbures, acides sulfuriques). Une fois les gaz d'échappement refroidis en se mélangeant avec l'atmosphère, plusieurs phénomènes peuvent entrer en jeu (nucléation, condensation, adsorption) engendrant ainsi la transformation des composés volatils en particules solides ou liquides.

2.1. Composition

Les particules Diesel possèdent une composition chimique très complexe. Chaque particule élémentaire peut être représentée, d'un point de vue macroscopique, sous la forme d'une sphère renfermant un noyau de carbone qui constitue la fraction solide de la suie, sur laquelle s'adsorbe et se condense une fraction organique soluble (SOF : soluble organic fraction) dont les composants regroupent des hydrocarbures imbrûlés, des dérivés oxygénés (cétones, esters, aldéhydes, lactones, éthers, acides organiques, etc.) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). En plus, elle peut contenir des dérivés minéraux inorganiques (SO₂, sulfate, etc.) et métalliques. Il existe de plus une fraction gazeuse volatile (VOF) comme le montre la **Figure 8** :

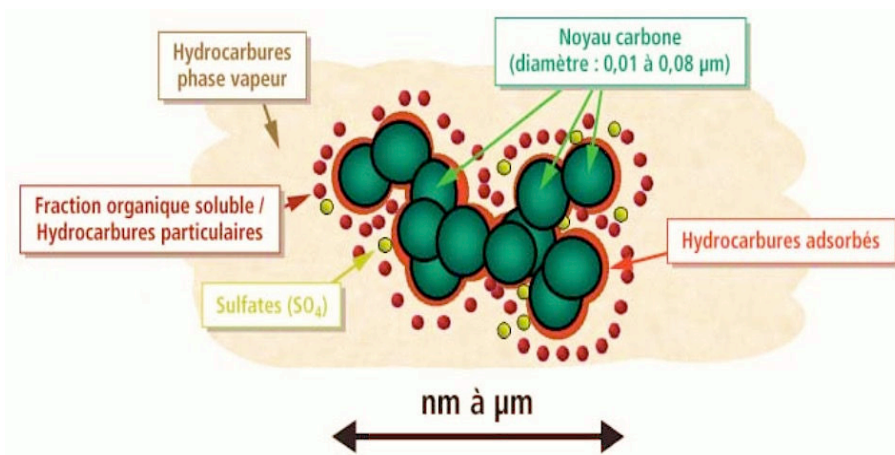


Figure 8 : Structure élémentaire d'une particule de suie automobile (Source ADEME) [62]

D'une manière générale, les agrégats de suie sont principalement formés de 3 fractions :

1. Fraction Organique Insoluble (IOF)

La partie insoluble ou la suie proprement dite est formée des particules solides, majoritairement composées de carbone (C) provenant de la combustion incomplète à basse température du carburant dans les cylindres du moteur Diesel. Celle-ci n'est détectable qu'après l'extraction de la partie organique soluble par le dichlorométhane par exemple et peut représenter des pourcentages allant de 60 jusqu'à 95% de la masse de la particule, selon la nature du carburant et le mode de fonctionnement du moteur [63–65].

2. Fraction Organique Soluble (SOF)

La fraction organique soluble est essentiellement constituée de carburant évaporé et recondensé, après une combustion éventuelle plus ou moins incomplète. Les composés constituant la SOF sont donc des chaînes aliphatiques et des HAP présents initialement dans le carburant, aux composés aromatiques lourds reformés et non incorporés aux feuillets graphitiques solides de la IOF. Viennent s'ajouter des composés oxygénés, de l'azote issu de l'incorporation d'oxydes d'azote dans les chaînes carbonées et des composés soufrés plus ou moins oxydés et de l'eau [66]. On estime à 18 000 le nombre de composés organiques différents de forte masse moléculaire adsorbés sur la suie [67]. Enfin la contribution de la SOF varie en générale entre 2 et 25% en masse de la particule entière.

3. Fraction Organique Volatile (VOF)

Cette fraction est constituée de composés identiques à ceux présents dans la SOF qui sont vaporisés sans subir de transformations thermiques, par exemple le décanal et certains fragments du PDMS (poly-diméthyl-siloxane) [68].

A titre d'exemple et afin d'illustrer la composition élémentaire des suies Diesel, les analyses élémentaires d'un échantillon de suie Diesel présenté par Marcuccilli *et al.* [69] avant et après dégazage à 13 mPa pendant 5 h à 150°C sont données dans le **Tableau 2** :

Élément	C	H	O	N	S
Suie vierge	83,5	1,04	10,5	0,24	1,13
Suie dégazée	83,8	0,85	10,7	0,22	0,1

Tableau 2 : Composition élémentaire pour des suies Diesel en pourcentage massique [69]

Il faut noter que ces analyses n'affichent pas le taux de cendre que peuvent contenir les particules de suie. Ces cendres sont essentiellement formé des composé inorganiques tels les métaux alcalins (Na, K, Cs), les métaux alcalino-terreux (Mg,Ca), le fer (Fe), le phosphore (P), le soufre (S) et le zinc (Zn). De plus, la quantité de ces derniers varie d'une suie à l'autre et dépend principalement de la nature du carburant et des huiles utilisées comme lubrifiants. A titre indicatif, Liati *et al.* [70] ont analysé par microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) combinée avec un système d'analyse de dispersion énergétique à rayon X (EDX) des particules de suie piégées par un filtre à particules et provenant de 3 types de carburants : B0 (100% carburant Diesel), B20 (20% RME) et B100 (100% RME). Les analyses ont montré la présence, dans les dépôts de cendres, de plusieurs éléments inorganiques tels : Ca, S, P, Al, Na, Fe, K, Mg et Zn et dont la teneur varie d'un carburant à l'autre. Les abondances de ces éléments dans les cendres des différents carburants sont présentées sur la **Figure 9** :

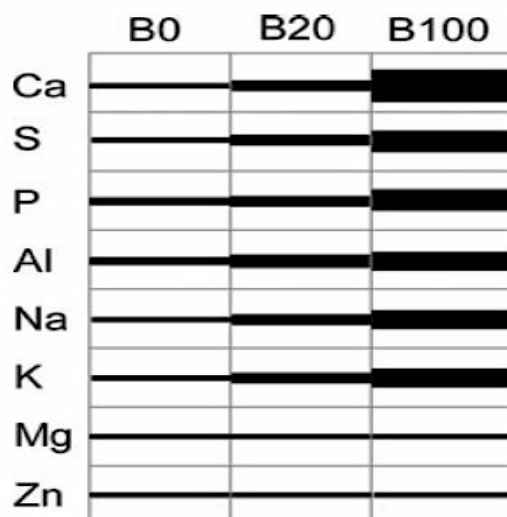


Figure 9 : Croquis montrant approximativement les abondances relatives des éléments contenus dans les cendres des carburants B0, B20 et B100 [70]

De même, Karjalainen *et al.* [71] ont analysé, dans une étude plus récente, les particules produites lors de l'utilisation des huiles lubrifiantes dans les moteurs de deux véhicules Diesel type poids-lourd (Camion et Bus). L'échantillonnage des particules a été effectué pendant les périodes de coupure de carburant (décélération de moteur). Les principaux éléments identifiés par analyse TEM combiné avec la spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (analyse EDX) sont désignés dans la **Figure 10** suivante :

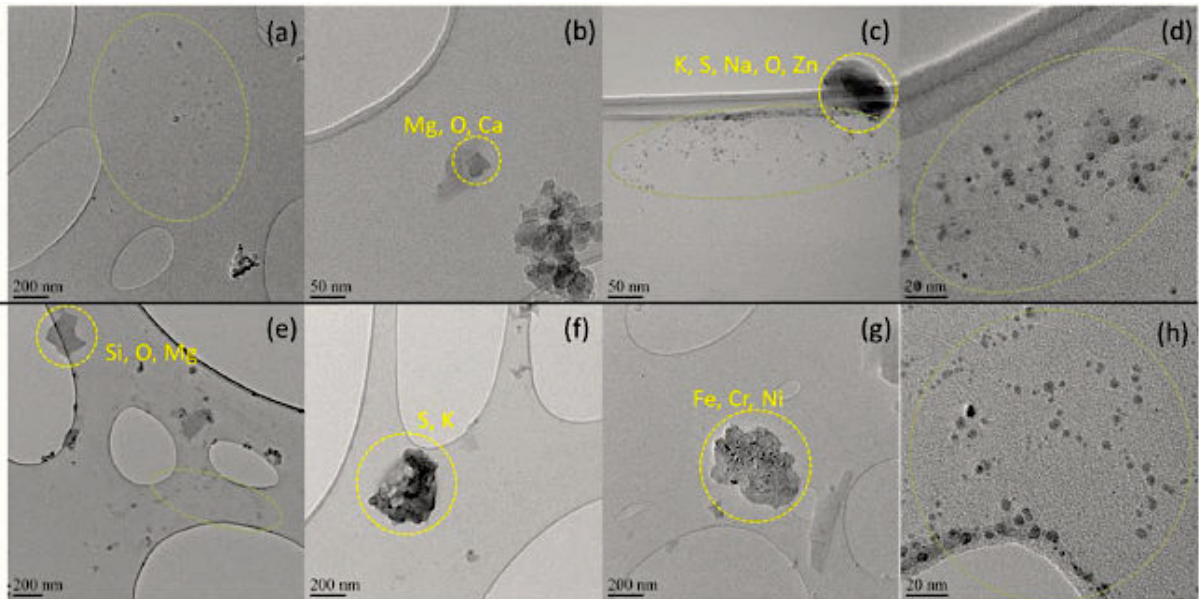


Figure 10 : Clichés TEM de particules typiques observées pendant les périodes de décélération du moteur de véhicules type poids-lourds Diesel ((a),(b),(c),(d) au niveau d'un camion ; (e),(f),(g),(h) au niveau d'un bus). Les principaux éléments de chaque particule identifiée par EDX sont désignés sur la figure [71]

2.2. Structure microscopique

Les suies se présentent sous forme d'agglomérats qui ont une dimension d'environ 100 μm [72] (**Figure 11(a)**). Ces agglomérats sont composés de plus petites particules qui sont elles mêmes formées de plusieurs sphérules carbonées [73].

La diffraction des rayons X (DRX), illustrée dans la **Figure 11(b)**, indique que les atomes de carbone d'une particule de suie primaire sont emballés dans des réseaux hexagonaux à face centrée appelés plaquettes [74]. Les plaquettes sont disposées en couches parallèles formant ainsi des cristallites. Généralement, il existe entre deux et cinq plaquettes par cristallite.

Lorsque les particules primaires de suie Diesel sont analysées par microscopie électronique à transmission sous haute résolution (HR-TEM), deux parties distinctes peuvent être identifiées : une coque extérieure et un noyau interne [75] (**Figures 11(c) et 11(d)**). Le modèle de plaquette mentionné précédemment s'applique à la coque extérieure. Cependant, le noyau interne contient des particules fines avec un noyau sphérique entouré de feuilles de carbone de structure flexible. Ceci montre alors que la coque extérieure, qui est composée de cristallites graphitiques, a une structure rigide, dont le noyau interne est chimiquement et structurellement moins stable en raison de l'instabilité thermodynamique de la structure.

Pour résumer, une particule de suie récemment formée présente initialement la teneur en hydrogène la plus élevée et par conséquent le rapport C/H le plus faible. Cependant, quand la suie devient mature en réagissant avec d'autres composés présents dans les gaz d'échappement puis l'atmosphère, sa fraction de carbone augmente. De plus, des quantités non négligeables de composés inorganiques et des métaux alcalins ainsi que du phosphore sont également détectées dans une suie émise des moteurs Diesel [76–79].

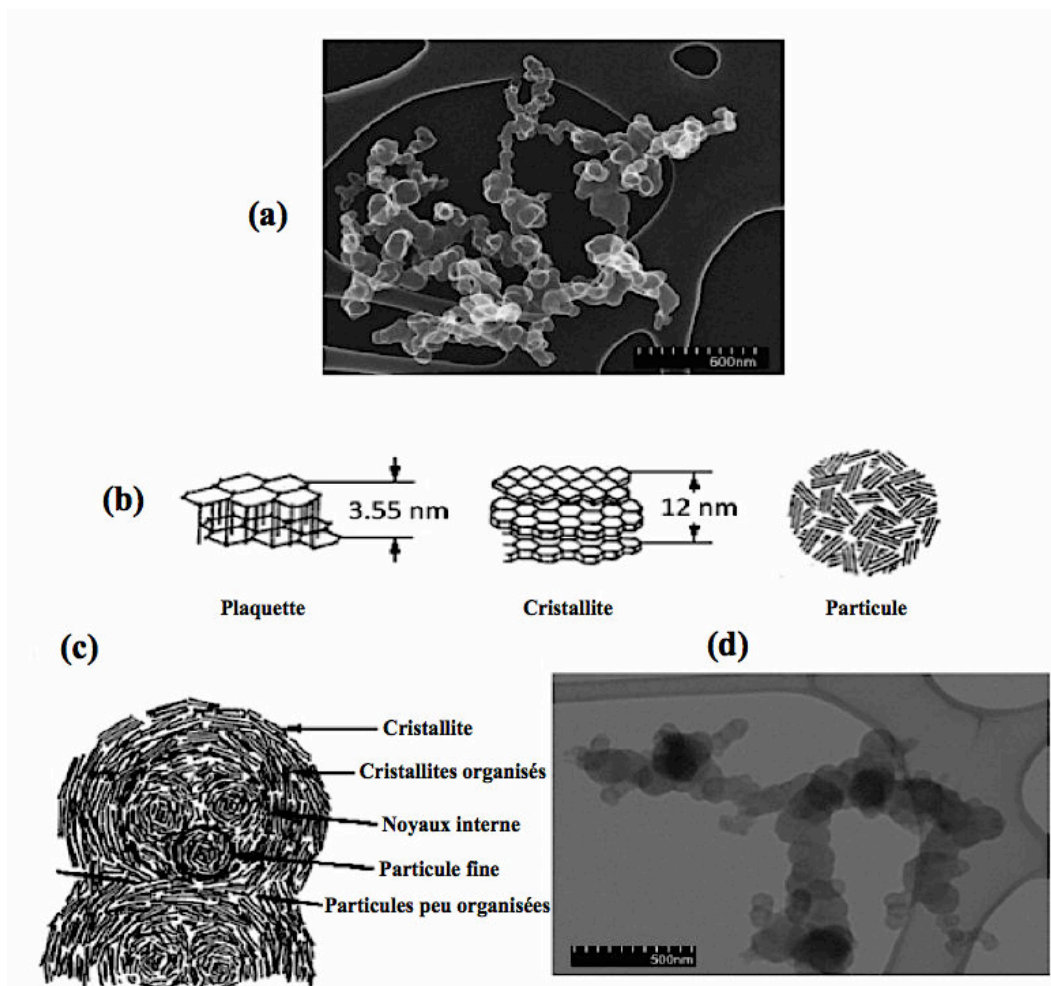


Figure 11 : (a) cliché MEB d'un agrégat de suie collecté à partir d'un bus équipé d'un moteur Diesel ; (b) Sous-structure d'une particule de suie ; (c) Microstructure des particules de suie Diesel ; (d) Cliché HRTEM de suie collectée dans une chambre de combustion – Selon Omidvarbona et al. [73]

2.3. Oxydation des particules de suie Diesel

L'oxydation des particules de suie est un processus hétérogène mettant en jeu des étapes d'adsorption de réactifs primaires et de désorption des produits de réaction. Ces étapes d'adsorption/désorption peuvent avoir lieu soit en surface soit dans le volume de la particule de suie contribuant en partie à la détermination des produits, de l'ordre et de l'énergie d'activation de la réaction.

Cette oxydation peut s'effectuer par différentes espèces oxydantes présentes dans le milieu réactionnel. A titre indicatif, les oxydants présents dans les gaz d'échappement Diesel peuvent être classés en deux catégories : les oxydants « forts » parmi lesquels figurent l'oxygène (O_2) et le dioxyde d'azote (NO_2) ; et les oxydants « faibles » englobant des réactifs comme la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2).

2.3.1. Oxydation en présence d'oxygène O_2 :

Plusieurs études cinétiques et de modélisation ont été réalisées pour élucider les principales étapes et paramètres qui régissent le processus d'oxydation du carbone en présence d'oxygène [80–85]. Dans ces travaux, des complexes oxygénés ont été proposés comme intermédiaires pour la formation du CO et du CO_2 .

En général, l'action des oxydants tel l'oxygène moléculaire sur des composés carbonés comme les particules de suie implique deux étapes principales :

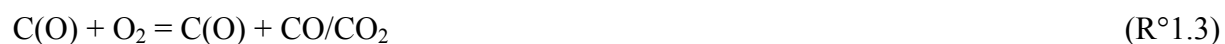
- la première se traduit par le transfert d'un atome O du mélange réactionnel gazeux pour former un complexe solide;
- La deuxième se traduit par la décomposition du complexe ainsi formé et la libération d'un atome C de surface.

Les principaux mécanismes réactionnels de l'oxydation du carbone par l'oxygène moléculaire régulièrement cités dans la littérature sont décrits ci-dessous.

Haynes *et al.* [82] ont proposé un mécanisme réactionnel (*Mécanisme 1*) comportant trois étapes essentielles :

- Un site de carbone libre réagit avec l'oxygène moléculaire en phase gazeuse pour former un site oxydé et du monoxyde de carbone ($R^\circ 1.1$);
- Le site oxydé ainsi formé peut produire un site de carbone libre et du monoxyde de carbone ou du dioxyde de carbone en phase gaz ($R^\circ 1.2$);
- Ce site oxydé peut également réagir avec l'oxygène moléculaire pour former un site supplémentaire de carbone oxydé avec libération de CO et du CO_2 ($R^\circ 1.3$).

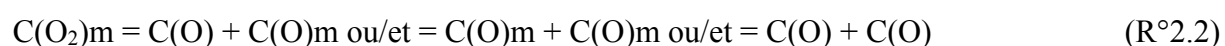
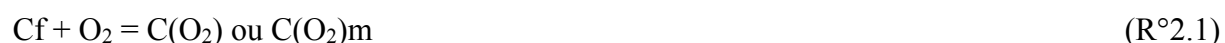
i. Mécanisme 1



C() représente un site de carbone vide, C(O) un site de carbone oxydé par un atome d'oxygène.

Le mécanisme réactionnel proposé par Marsh *et al.* [86] (**Mécanisme 2**) affecte un site de carbone libre nommé Cf, de l'oxygène moléculaire chimisorbé localisé C(O₂) et mobile C(O₂)m et de l'oxygène atomique chimisorbé localisé C(O) et mobile C(O)m. Ce mécanisme comporte des réactions intermédiaires supplémentaires.

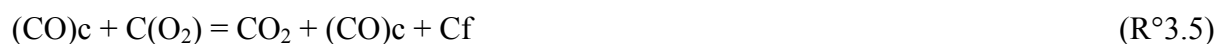
ii. Mécanisme 2



Ahmed *et al.* [83] ont présenté un mécanisme réactionnel dans lequel ils ont suggéré la formation de complexes de carbone stables. Ils expliquent qu'un site libre de carbone désigné par Cf réagit avec l'oxygène moléculaire pour former une molécule C(O₂) adsorbée avant que la formation du complexe stable (CO)_c ait lieu sur la surface.

iii. Mécanisme 3





D'une manière générale, selon Tighe *et al.* [87], l'oxydation des particules de suie en présence d'oxygène se déroule en deux étapes complémentaires : la première se traduit par une réaction transitoire et rapide due à la pyrolyse de la fraction organique soluble (SOF) avant que la suie soit exposée à l'oxygène (O_2), et une deuxième étape d'oxydation plus lente attribuée à la diffusion d' O_2 vers les pores internes de la sphérules de suie. En sus des mécanismes et de la cinétique de la réaction d'oxydation, des études ont souligné l'importance du changement physique de la structure de suie qui se produit à l'intérieur de la particule lors de la combustion [88–91]. Ces travaux ont montré que durant l'oxydation de la suie avec l'oxygène, des pores se forment ou se développent dans les sphérules menant ainsi à un changement de structure au cours de la combustion. En outre, Yezerets *et al.* [92,93] ont montré que le changement de réactivité du carbone peut être dû à l'augmentation de la surface spécifique au cours de l'oxydation ainsi qu'à des phénomènes chimiques dus aux groupements réactifs susceptibles de se former sur la surface de la suie lors de l'étape d'adsorption de l'oxygène moléculaire.

2.3.2. Oxydation en présence du dioxyde d'azote NO_2 : influence de la présence d'oxygène et de la vapeur d'eau

L'oxydation de la suie par le NO_2 est étroitement liée aux espèces adsorbées et condensées à la surface des particules. En général, et pour du carbone pur (noir de carbone), le mécanisme d'oxydation en présence du NO_2 génère une gamme de produits gazeux, notamment le CO, le CO_2 et le NO, dont la concentration va dépendre de la température d'oxydation [94]. Selon Jeguirim *et al.* [95] le mécanisme de l'interaction directe entre le carbone et NO_2 regroupe l'ensemble des réactions suivantes :



Ici, -C* représente un site de carbone actif. Cette séquence réactionnelle montre qu'il y a des complexes oxygénés (-C(O)) et nitro-oxygénés (-C(ONO₂)) qui sont susceptibles de se former à la surface. La décomposition de ces derniers conduit alors à la formation du CO et du CO₂. Par ailleurs, en combinant les équations (R°4.1) et (R°4.2) avec (R°4.3) ou (R°4.4), le mécanisme global de l'oxydation du carbone avec NO₂ pourrait être établi comme suit :



Plusieurs études ont rapporté que le NO₂ est un oxydant plus actif que l'O₂ à basses températures (inférieures à 450°C) et peut directement attaquer la surface de carbone [21,22,95–97]. De plus, il a été montré que l'oxydation de la suie par NO₂ se produit à des températures semblables à celles trouvées dans les échappements des moteurs Diesel (300-400°C), alors que celle sous O₂ n'aura lieu qu'à partir des températures supérieures à 450°C [98–100].

Dans son travail de thèse, S. Collura [101] a étudié l'impact du NO₂ sur la réaction d'oxydation des suies Diesel et sur la nature des espèces adsorbées susceptibles de se former à la surface de la particule.

Il a montré que globalement, il existe trois processus différents lors de la réaction entre la suie et le NO₂ : la physisorption, la chimisorption et la gazéification.

D'ailleurs, il a été montré que l'addition d'O₂ dans un flux de gaz oxydant contenant du NO₂ contribue à l'augmentation du taux d'oxydation des particules de suie [89,90,94,100,102]. En effet la chimisorption de l'oxygène moléculaire sur le carbone de surface initie la formation des complexes oxygénés réactifs de type -C(O) selon la réaction suivante :



Par conséquent, une formation supplémentaire de complexes oxygénés vient s'ajouter à ceux résultant de la chimisorption du NO₂ (voir (R°4.1)) et finiront par réagir avec le NO₂ comme indiqué précédemment ((R°4.2 à (R°4.4)). Ainsi donc, la réaction coopérative impliquant simultanément O₂ et NO₂ peut être écrite comme suivant :



En outre, plusieurs études ont mis en évidence les effets contrastés de ces deux oxydants (à savoir le O_2 et le NO_2) sur le processus et le mode de combustion des particules de suie [103–107]. En analysant les clichés de microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM), les spectres Raman ainsi que l'évolution de la surface spécifique (BET) obtenus au cours de l'oxydation, ces auteurs ont montré qu'il existe deux modes de combustion différents en fonction de l'oxydant en question. En présence de l' O_2 seul, la suie a montré un processus de combustion interne (*internal burning-out process*) représenté par des particules qui sont creuses à l'intérieur avec une structure cristalline plus ordonnée à l'extérieur formée des plans de graphène. Ce modèle de combustion appelé «*core-shrinking model*» consiste à l'ouverture et au développement des micropores de surface permettant ainsi la pénétration d' O_2 et l'oxydation interne du noyau amorphe réactif (cf endroits localisés par les flèches en **Figure 12** ainsi que les schémas de la **Figure 13**).

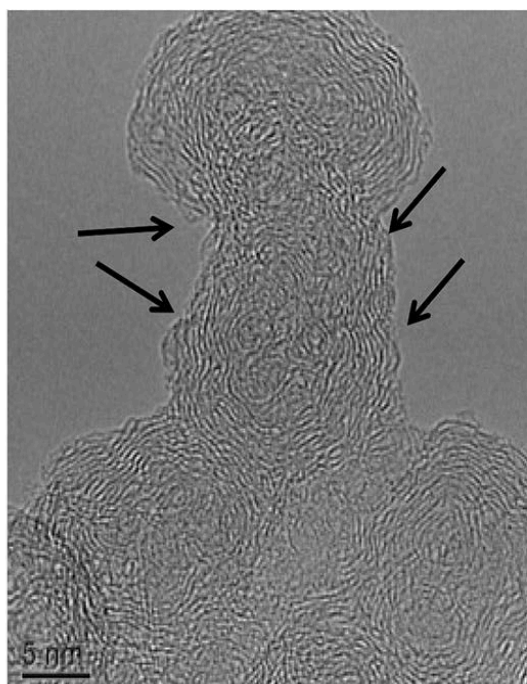


Figure 12 : Cliché HRTEM d'une suie Diesel oxydé à 50% en présence d' O_2 [105]

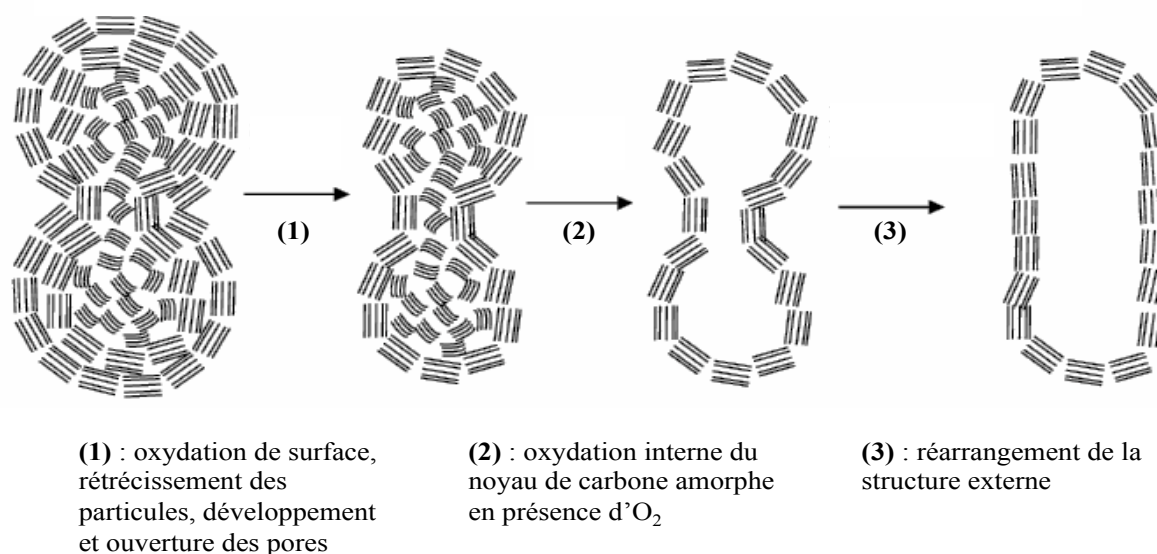


Figure 13 : Processus de combustion interne en présence d'O₂ (« core-shrinking model ») selon Song et al. [107]

D'autre part, le NO₂ réagit immédiatement après contact avec la surface, conduisant à un processus de combustion externe (*external burning process*) durant lequel la surface extérieure des particules de suie est entièrement oxydée.

Finalement, l'influence de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation des suies a également été étudiée. Plusieurs auteurs ont démontré que la réaction d'oxydation du carbone avec NO₂ et O₂ était renforcée par la présence de la vapeur d'eau dans le flux de gaz oxydant. Selon Jeguirim *et al.* [100], l'eau favorise l'accroissement du taux d'oxydation général mais ne modifie pas le mécanisme global. Cet effet prometteur a été attribué à la formation d'intermédiaires réactionnels de type acide nitrique (HNO₃) et nitreux (HNO₂) qui initient la réaction d'oxydation directe entre le carbone et NO₂. Il faut noter que l'eau consommée pour la formation de HNO₃ et HNO₂ est régénérée au cours de la réaction de surface de carbone et agit donc comme un catalyseur d'oxydation de suie (voir mécanisme ci-dessous). En revanche, aucun effet sur la réaction coopérative C-NO₂-O₂ n'a été détecté.

D'une manière générale, le mécanisme d'évolution du CO₂ et du CO résultant de l'interaction du carbone avec le NO₂ en présence de la vapeur d'eau a été proposé par Jeguirim *et al.* [108] :



- Formation du CO₂ :



- Formation du CO :



Pour conclure, Zouaoui *et al.* [109] ont réalisé une étude paramétrique afin de souligner l'influence de la composition du mélange gazeux sur la vitesse spécifique d'oxydation de la suie calculée et cela en mesurant les concentrations des gaz CO et CO₂ produits. De cette étude les conclusions suivantes peuvent être tirées (voir **Figure 14**) :

- Le processus global d'oxydation peut être décrit par trois réactions parallèles : une réaction directe C-NO₂, une réaction directe C-O₂ et une troisième réaction coopérative C-NO₂-O₂
- Pour des températures inférieures à 450°C, les réactions prédominantes sont C-NO₂ et C-NO₂-O₂.
- Pour des températures supérieures à 450°C, la réaction directe de C-O₂ est la seule et principale réaction d'oxydation.
- Globalement, l'eau a un effet catalytique sur l'oxydation de la suie.
- Pour une plage de température comprise entre 300 °C et 600 °C, la vitesse spécifique d'oxydation suit l'ordre de réactivité suivant en fonction de la nature du mélange gazeux oxydant : O₂ < NO₂ < NO₂+O₂ < NO₂+O₂+H₂O.

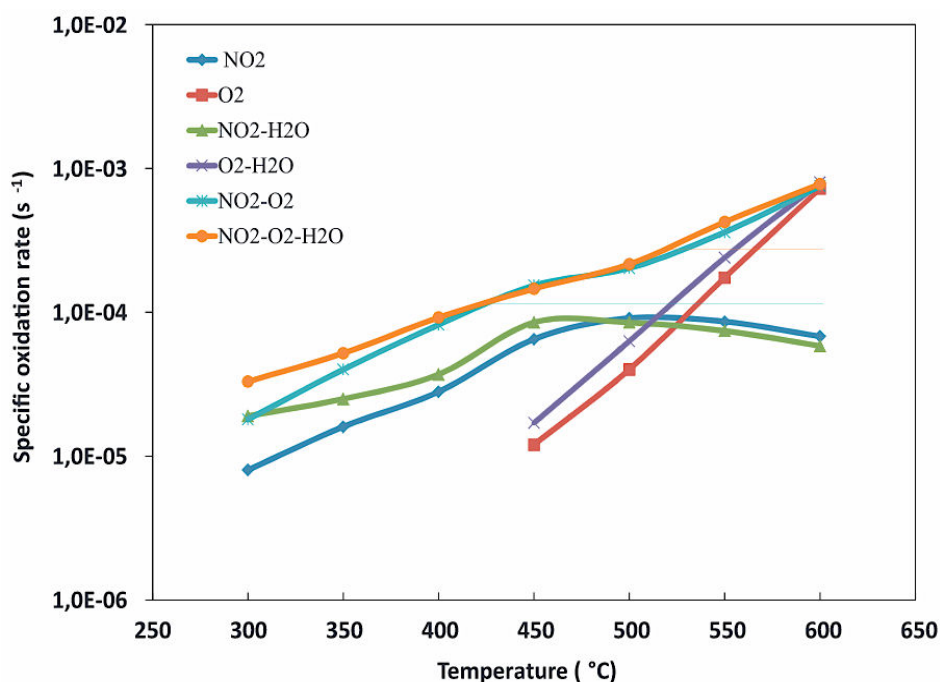


Figure 14 : Impact de la composition du mélange gazeux sur la vitesse spécifique d'oxydation de la suie pour 10% de conversion [109]

2.4. Impact des Biocarburants sur la réactivité des suies

La composition, la structure et la morphologie des particules de suie dépendent principalement de leurs origines et de leurs conditions de production. Ces propriétés sont donc spécifiques pour chaque suie et affectent différemment la réactivité des agrégats. Dans la littérature, plusieurs travaux ont été menés afin d'identifier le facteur majeur responsable de la réactivité importante rencontrée chez certaines particules de suie Diesel et/ou Biodiesel. Ceci a déclenché un débat sur l'origine de la réactivité de la suie.

Plusieurs études ont corrélé la réactivité avec la structure intérieure (nanostructure) de la suie, qui dépend, entre autres, du type et de l'origine du carburant. Pour illustrer cet effet, Vander Wal et Tomasek [110,111] ont montré que la réactivité oxydante de la suie est liée en premier lieu à sa nanostructure, qui se réfère à la taille des feuillets de carbone, à la courbure et aux orientations relatives de ces couches carbonées.

Liaty *et al.* [70] ont examiné par HR-TEM les particules de suie primaires provenant de deux types de carburants : un biocarburant pur B100 et un carburant Diesel pur B0 (**Figure 15**).

Les principales conclusions qui peuvent être tirées de cette étude sont les suivantes :

- Les suies issues de B100 contiennent un pourcentage plus élevé de courtes lamelles de graphène par rapport aux suies Diesel issues du B0.
- Les lamelles de graphène des suies "Bio" affichent des courbures des couches de carbone plus élevées.
- La distance moyenne de séparation entre les couches du graphène des suies Diesel (typiquement de 0,365 à 0,372 nm) est légèrement plus petite que celle séparant les lamelles des suies Biodiesel (typiquement de 0,373 à 0,381 nm).
- Les cristallites du graphène formant les suies Diesel sont plus nombreuses et plus épaisses par rapport à ceux contenus dans les suies Biodiesel, et donc un meilleur degré de cristallinité est attribué aux suies Diesel.

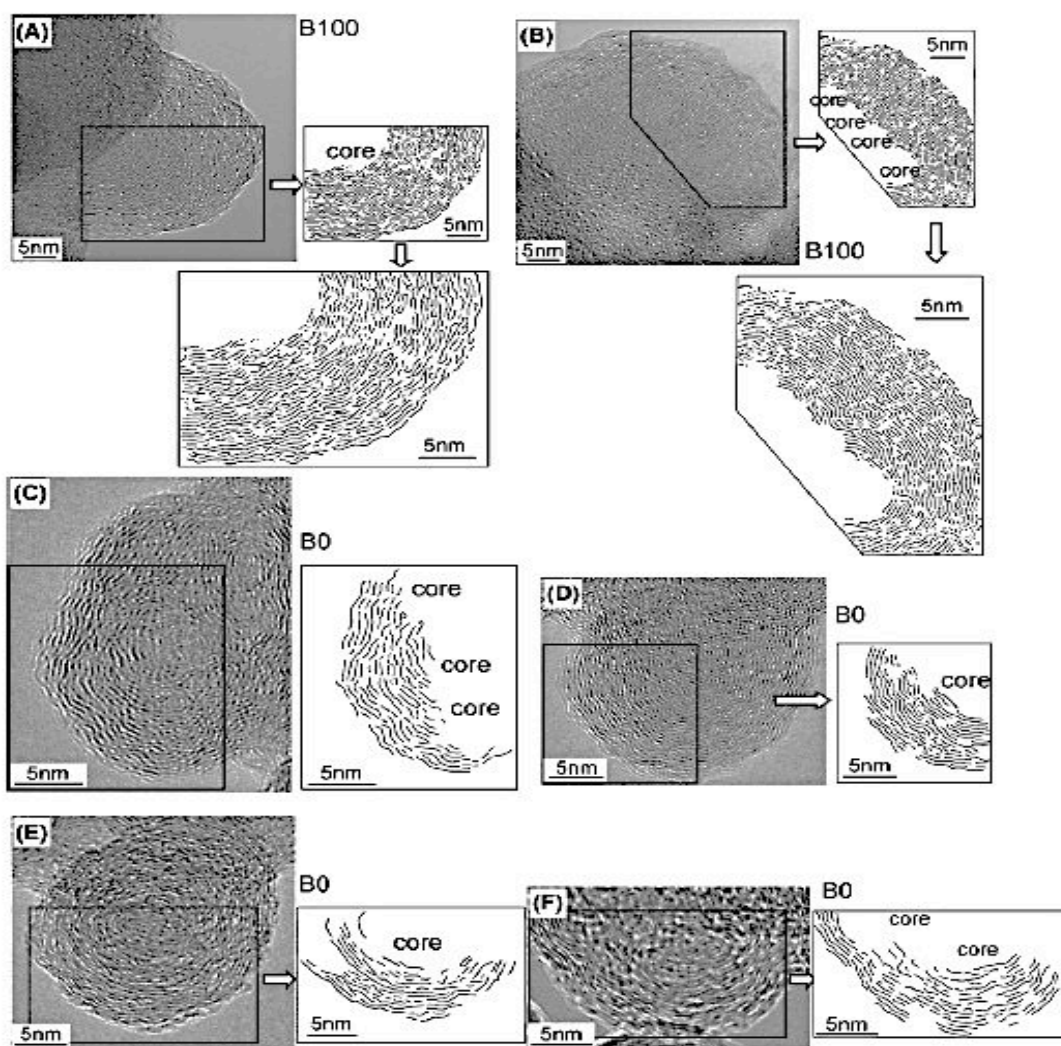


Figure 15 : Images HRTEM des suies issues du B100 (A et B) et B0 (C-F) illustrant la structure et la morphologie des lamelles de graphène dans les particules d'après [70]

De plus, Ghiassi *et al.* [112] ont étudié l'impact de l'addition de n-butanol à différentes fractions molaires (10% / 30% / 60%) sur un surrogate Diesel, à savoir le n-dodécane. Ils ont remarqué que la réactivité oxydative des particules augmente avec l'augmentation du pourcentage d'alcool de 10% à 30%. Pour le mélange contenant 60% d'alcool, cette activité oxydative tend à diminuer. Ils ont attribué ces observations à une différence de nanostructure entre les différentes suies Bio. En fait, la suie issue de la combustion de 30% de n-butanol présente des segments de carbone plus courts et donc plus faciles à oxyder. En revanche, celle issue de la combustion du mélange contenant 60% d'alcool possède une quantité plus élevée de couches carbonées avec une grande courbure rendant cette dernière structure moins réactive vis-à-vis de l'oxydation.

En outre, Yehliu *et al.* [113] ont analysé des particules de suie issues de trois combustibles différents : un carburant Diesel à teneur ultra faible en soufre (BP15), un Biodiesel pur (B100) et du carburant de type Fischer-Tropsch (FT) par injection directe dans un moteur Diesel. Ces auteurs ont constaté que la vitesse d'oxydation des suies est pilotée par le désordre dans la structure de carbone et non par l'abondance de l'oxygène sur la surface des particules.

D'autres travaux ont également associés la meilleure réactivité des suies "Bio" à leurs structures carbonées amorphes qui permet un meilleur accès de l'agent oxydant.

A titre d'exemple, Barrientos *et al.* [114] ont étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) et spectroscopie Raman différents échantillons de suies modèles générées par la combustion de divers esters méthyliques, de n-alcanes, de Biodiesel et de Diesel dans des flammes non-prémélangées. Ils ont trouvé que les esters méthyliques contenus dans le Biodiesel favorisent la réactivité oxydative des suies. Ces dernières présentaient de plus une structure moins ordonnée.

En revanche, Lapuerta *et al.* [115] ont trouvé par analyse Raman que les suies produites lors de la combustion du Biodiesel présentent une structure graphitique bien organisée avec une faible concentration de carbone amorphe, ce qui est en contradiction avec l'ordre de réactivité établi. Pour expliquer cette réactivité élevée, les auteurs ont attribué cela à la présence de hautes courbures des feuillets de carbone dans la structure des particules de suie issues du Biodiesel. Cela facilite ainsi l'oxydation et améliore la réactivité.

Récemment, Ess et al [116] ont analysé les spectres Raman de trois variétés de particules de suie générées soit avec un biodiesel pur B100, soit avec un B7, soit avec un Diesel conventionnel B0. Bien que l'analyse ait donné des spectres très similaires pour les différents échantillons indiquant que les suies possèdent une structure graphitique très similaire, seule la suie B100 a montré une structure légèrement plus ordonnée. En revanche, l'analyse d'oxydation en température programmée a montré que cette dernière, et ce malgré sa structure légèrement plus ordonnée, présente la réactivité la plus importante.

D'autres chercheurs ont souligné le rôle de la composition du carburant de référence, plus précisément l'impact des composés oxygénés présents dans les biocarburants sur la réactivité des particules de suie.

Ainsi, les travaux de Soeong et Boehman [117] ont permis de constater que la teneur en oxygène de surface est proportionnelle à la réactivité des suies et peut donc être le facteur directeur de la réactivité plus marquée des suies "Bio" vis-à-vis de l'oxydation.

Song *et al.* [66,107] ont étudié la réactivité des particules de suie générées sur banc moteur par la combustion de quatre carburants différents : du Biodiesel pur (B100), du Diesel contenant une très faible teneur en soufre (ULSD), du carburant gazole de type Fischer-Tropsch (FT100) et de l'ULSD mélangé avec 20% de Biodiesel (B20). L'analyse ATG sous un débit d'air de 100 mL/min de la perte de masse des suies en fonction du temps à $T = 600^{\circ}\text{C}$ est illustrée en **Figure 16**. La grande réactivité rapportée pour la suie dérivée du B100, a été attribuée à l'incorporation plus importante de groupements oxygénés de surface qui renforcent le processus d'oxydation.

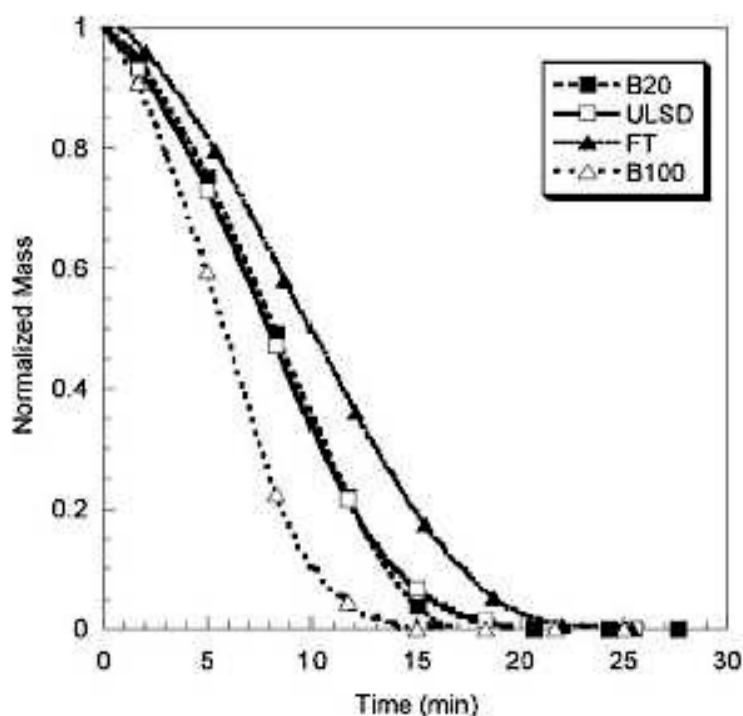


Figure 16 : Evolution de la perte de masse des suies en fonction du temps et de la température dans des conditions isothermiques de 600°C [66]

Dans une étude complémentaire [118], il a été constaté que l'abondance sur la surface des suies de groupements oxygénés fonctionnels améliore la réactivité des particules. Cet apport d'oxygène incorporé dans la surface de la suie par l'addition du Biodiesel peut être plus

influent que la structure initiale et la distribution des tailles des pores des particules de suie lors de leur combustion.

En plus de la teneur élevée en oxygène qui favorise le mécanisme d'oxydation, Lopez-Suarez *et al.* [119] ont attribué la forte réactivité des suies dérivées de la combustion d'un B100 à la présence d'impuretés métalliques qui selon ces auteurs peuvent jouer le rôle de catalyseur pour la réaction d'oxydation.

Stzelec *et al.* [104] ont analysé la réactivité des particules de suie issues de quatre carburants différents par oxydation en température programmée (TPO). Les mélanges de carburant étudiés comprenaient : 100% de Diesel conventionnel (ULSD), des mélanges d'ULSD avec 5 et 20 % en volume de Biodiesel (désignés par B5 et B20 respectivement) et un Biodiesel pur (B100). Ils ont trouvé que la suie « B100 » générée à partir du mélange contenant du Biodiesel pur (B100) était la plus réactive suivie de la suie « B20 » puis la suie « ULSD » et finalement la suie « B5 » (Voir **Figure 17 (A)**).

Cette réactivité a été corrélée avec l'évolution de la surface spécifique lors de la combustion. En effet, les auteurs ont trouvé que l'évolution de la surface spécifique de la suie « B5 » au cours de l'oxydation est différente de celle des autres suies (**Figure 17 (B)**), ce qui peut être à l'origine de cette réactivité réduite dans ce cas.

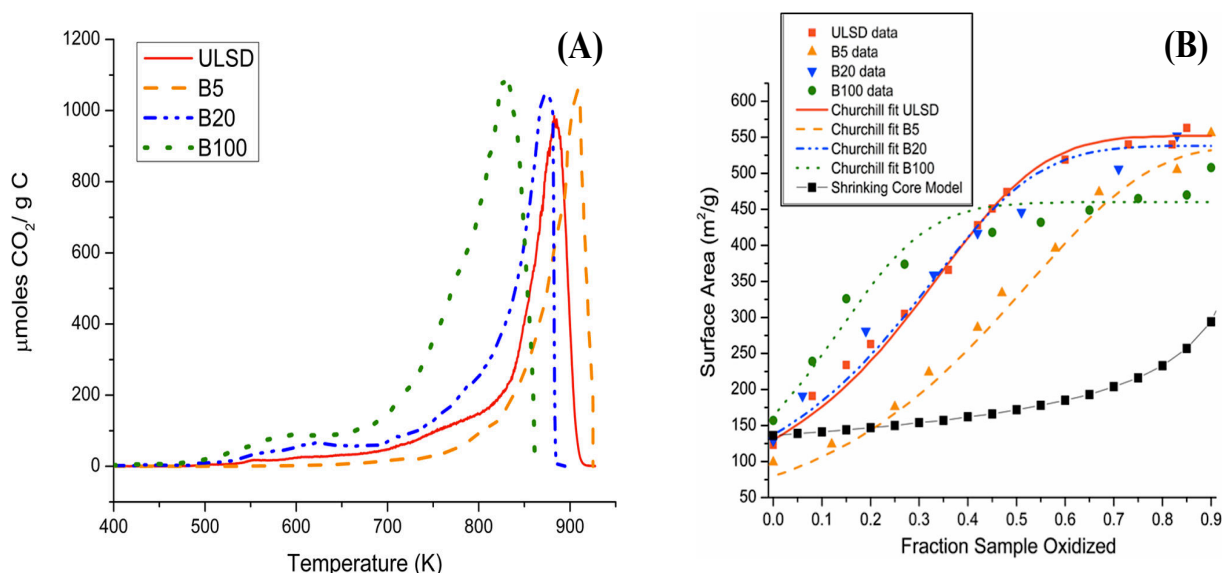


Figure 17 : (A) : Profils d'évolution du CO₂ pour chaque échantillon de suie testé en TPO
(B) : Evolution de la surface spécifique des suies à différents stades de conversion [104]

De plus, l'effet de la fraction organique soluble (SOF) formée des hydrocarbures adsorbés ou volatiles (VOF) sur la réactivité des particules a été également étudié par plusieurs équipes [21,120–123]. Ces études ont supposé que cette fraction organique facilite l'ignition et l'oxydation des suies et cela en augmentant la surface interne par ouverture et développement des micropores dans laquelle l'oxygène pourrait facilement pénétrer et réagir.

On peut donc conclure d'après toutes ces études que la réactivité des particules de suie ne peut pas être attribuée à un seul facteur et donc elle ne peut pas être déterminée en se basant sur un paramètre unique. Cela signifie que la réactivité de la suie est gouvernée par un ensemble de propriétés comme la nanostructure, la composition (en SOF et VOF), la teneur en oxygène, la quantité de complexes oxygénés de surface, la surface spécifique, la taille des particules et d'autres caractéristiques propres à chaque suie.

3. Traitement des particules de suie

Pour diminuer le taux d'émissions particulaires des échappements des véhicules Diesel plusieurs dispositifs ont été mis au point. Ces technologies fonctionnent suivant une procédure basée sur un principe de stockage/déstockage des particules de suie dans des filtres, tout en laissant passer les gaz d'échappement. Dans un premier temps, les suies seront piégées. Ensuite, les particules accumulées seront brûlées et éliminées, menant ainsi à une régénération des filtres. Pour réaliser simultanément ces 2 étapes, les dispositifs actuels comportent des supports filtrants et des équipements permettant le processus de régénération.

Étape 1 : Supports filtrants

En effet, la séparation physique des particules solides du flux gazeux est essentiellement réalisée par filtration à travers une paroi poreuse permettant d'atteindre des performances de filtration de l'ordre de 70% à 95% de la masse totale des particules [124]. Cette filtration des particules est réalisée en surface d'un matériau poreux, le plus souvent en cordiérite (2MgO , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SiO_2) ou en carbure de silicium par effet « *wall-flow* ». Ces supports sont couramment utilisés parce qu'ils présentent un faible coefficient de dilatation thermique et une bonne résistance aux fortes températures (1200°C). L'efficacité de filtration est toutefois optimisée par l'architecture du filtre, notamment sa porosité et la taille des pores. De plus, le filtre à particules (FAP) (**Figure 18**) doit posséder certaines caractéristiques, comme par exemple une grande capacité de stockage, une bonne résistance aux chocs thermiques et une faible variation de la contre pression.

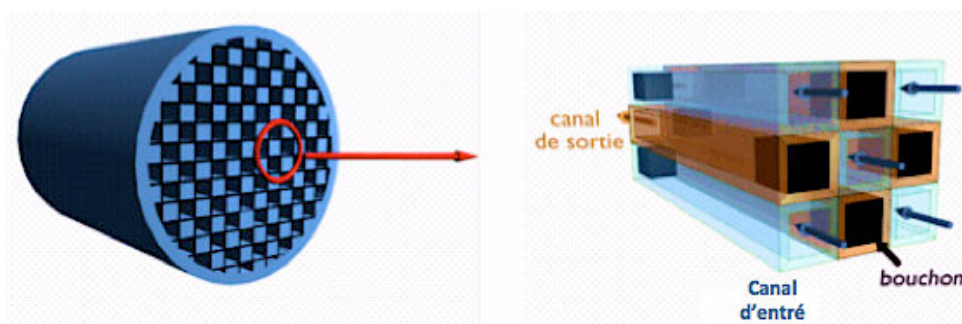


Figure 18 : Filtre à particules

Étape 2 : Régénération

Après piégeage, les particules retenues par le filtre s'accumulent, conduisant au phénomène de colmatage et donc à un accroissement progressif de la contre-pression qui est néfaste au bon fonctionnement du moteur ainsi qu'à la consommation spécifique. Il est donc nécessaire de procéder régulièrement à une régénération périodique du FAP. En présence d'oxygène, cette régénération par combustion de particules s'effectue quand les températures des gaz d'échappement atteignent les 550°C. Or ces températures sont beaucoup plus élevées que les zones de température classiques de fonctionnement d'un moteur Diesel. A titre indicatif, dans les conditions usuelles de fonctionnement moteur, notamment en ville, la température à l'échappement varie généralement de 150° à 200 °C. Il est donc nécessaire d'utiliser un apport de chaleur extérieur pour brûler les suies, et/ou d'abaisser cette température de réaction. Deux stratégies de régénération existent :

- La régénération thermique consiste à amener les dépôts carbonés piégés au delà de leur température d'inflammation par diverses méthodes : brûleur additionnel, chauffage électrique, ... Cependant, les systèmes utilisant cette technique de régénération nécessitent un apport supplémentaire d'énergie entraînant ainsi une surconsommation.
- La régénération catalytique consiste à abaisser la température d'inflammation des particules de suie accumulées dans le FAP. Cela est mis en œuvre par imprégnation de différents catalyseurs appropriés sur les canaux internes du filtre à particules, soit en permanence par des additifs spécifiques, soit périodiquement par injection de carburant dans l'échappement. Les trois principaux procédés alors envisagés sont décrits ci-dessous.

3.1. *Filtres à particules additivés :*

Le FAP additivé a été inventé par le groupe "PSA" et a fait son apparition en mai 2000 sur des véhicules Diesel haut de gamme (607 Diesel 2,2L HDI) [125].

Ce FAP utilise donc une régénération catalytique basée sur la combinaison de deux stratégies (**Figure 19**) :

- Élévation de la température d'ignition de la suie par apport de chaleur. Cet apport est induit par deux étapes complémentaires. La première consiste à augmenter la température des gaz d'échappement de 200 à 250°C grâce à une postcombustion de carburant dans le cylindre. La deuxième étape est aussi une postcombustion mais cette fois elle est générée par un catalyseur d'oxydation placé en amont du filtre, qui traite les hydrocarbures imbrûlés issus de la post-injection et permet d'augmenter la température d'environ 100° C de plus.
- Abaissement de la température d'activation de la suie au moyen de catalyseur ajouté au carburant et intégré au véhicule. Ainsi, le carburant est additivé avec de l'Eolys®, un composé à base de cérine et de fer mis au point par la société Rhodia, qui abaisse la température naturelle de combustion des particules à 450°C. A chaque plein de carburant, des quantités appropriées de cet additif sont injectées dans le réservoir.

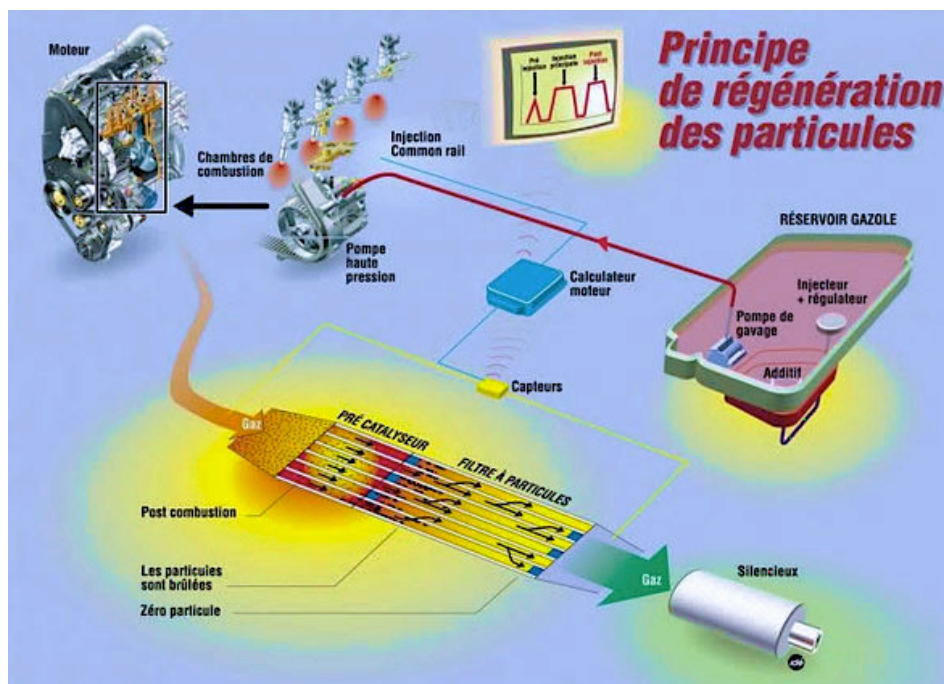


Figure 19 : Principe de fonctionnement d'un FAP additivé (source PSA) [126]

Le système de régénération du filtre est piloté par le logiciel de commande du moteur. Un capteur de pression suit l'état de colmatage du filtre et déclenche, dès que nécessaire, l'opération de régénération. Elle s'effectuera tous les 400 à 500 km. Ce filtre reste efficace pendant toute la durée de vie du véhicule. Un nettoyage à l'eau sous pression sera effectué tous les 80 000 km chez les concessionnaires afin d'éliminer les dépôts de cérine. Alors que les premières générations de filtres à particules nécessitaient un entretien à 80 000 km, PSA propose depuis novembre 2002 un dispositif dont l'entretien est repoussé, selon les versions, jusqu'à 120 000 km. Ce système permet au moteur HDI d'atteindre une réduction en nombre de 99,5% des émissions de particules [127].

3.2. Filtres à particules catalysés :

Un revêtement catalytique à base de platine, palladium et cérium ou ses dérivés [128,129] est imprégné directement dans la structure poreuse du filtre. Il confère au FAP une aptitude à initier et faciliter la régénération par effets thermiques locaux engendrés par l'oxydation des HC et CO produits par le moteur. Cette exo-thermicité locale générée pour ces réactions va aider à la combustion et l'oxydation des suies qui s'accumulent dans le filtre (voir **Figure 20**). Ce système présente un avantage économique par rapport au précédent du fait de l'absence d'un additif métallique. Cet avantage est toutefois compensé par des risques d'inefficacité liés au contact entre les suies et le catalyseur.

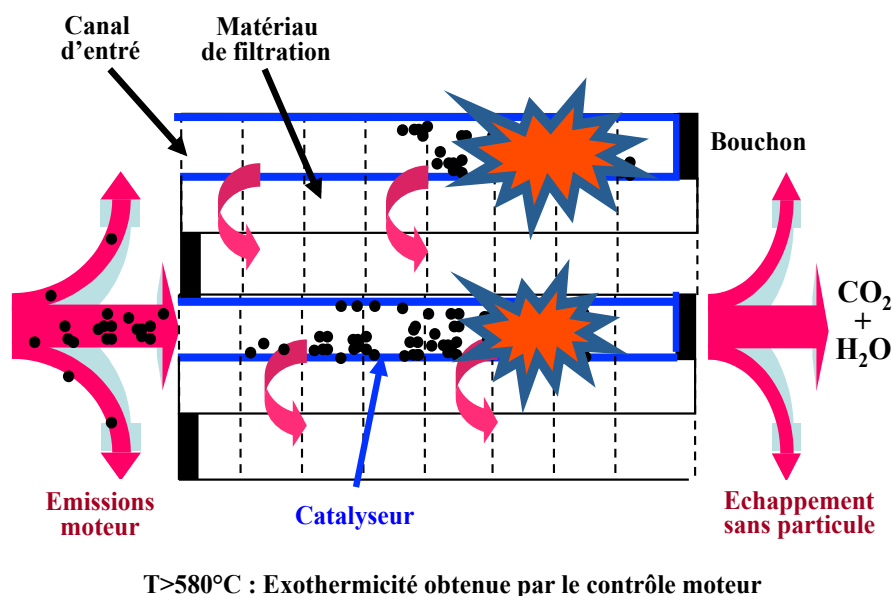


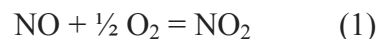
Figure 20 : Fonctionnement d'un FAP catalysé : régénération active par combustion des particules de suie [130]

3.3. Filtres à régénération continue (CRT, Continuously Regenerating Trap):

Le CRT est un système développé et breveté par Johnson Matthey [131]. Ce système a démontré une longévité et une efficacité à réduire les quantités de CO, de HC, et de particules [116]. Une réduction de l'ordre de 90% a été observée lors d'une étude de 9 mois portant sur 25 bus fonctionnant avec un carburant contenant moins de 30 ppm de soufre [133]. Le principe est basé sur le fait que le NO₂ oxyde plus facilement la suie que O₂. En effet, la combustion des particules de suie se fait à une température d'environ 550°C avec O₂ et 250°C avec NO₂. On parle alors d'une régénération passive du FAP.

Le CRT est composé de deux parties (**Figure 21**):

1. Un catalyseur d'oxydation au platine (ex : Pt/Al₂O₃) qui permet la transformation de NO en NO₂ selon la réaction :



2. Un filtre en cordiérite, du carbure de silicium (SiC) ou métaux frittés, qui permettent le piégeage des particules. C'est alors que le NO₂ généré en amont du filtre va pouvoir oxyder ces particules de suie selon la réaction suivante [134]:

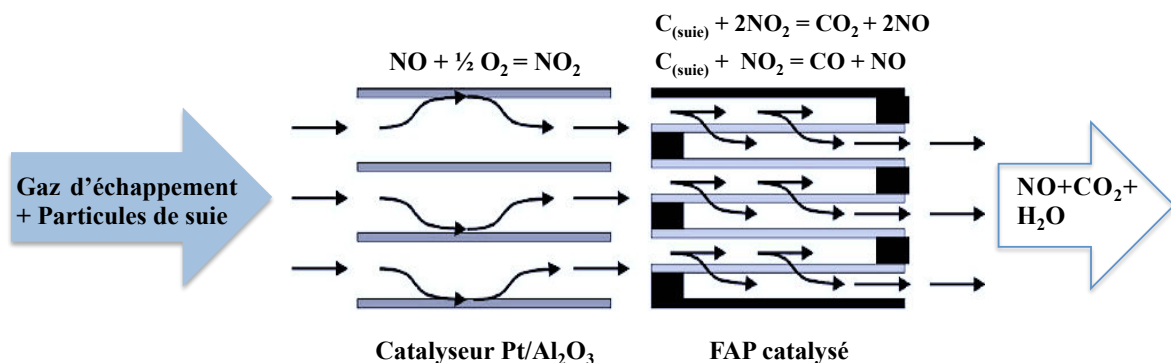


Figure 21 : Fonctionnement d'un CRT [135]

Ce système présente cependant quelques restrictions. Tout d'abord, il faut que la température d'entrée des gaz soit de l'ordre de 300°C ce qui n'est que rarement le cas lors de la circulation en ville. De plus, il faut que le carburant soit dépourvu de soufre. Ce dernier se comporte

comme un poison en inhibant l'activité du catalyseur. En outre, le catalyseur peut oxyder SO_2 en SO_3 formant ainsi des sulfates susceptibles de s'adsorber à la surface des particules entraînant une augmentation de leur masse. Par ailleurs il est aussi nécessaire de maintenir les émissions de NO suffisantes pour oxyder les suies ce qui est une contrainte difficile à satisfaire. Enfin, la durée de régénération est relativement importante. Pour cela cette technologie est préférentiellement appliquée aux véhicules Diesel du type « poids lourds » qui sont mieux adaptés du fait de leurs conditions d'utilisation (moteur fortement chargé).

4. Conséquences des émissions particulaires issues des biocarburants sur le filtre à particules

Comme mentionné précédemment, la technologie fréquemment utilisée pour réduire les émissions particulaires et respecter la nouvelle norme Euro 6 imposée, est d'adopter un filtre à particules FAP, catalysé ou non, dans les véhicules équipés d'un moteur Diesel. Ainsi donc, pour le bon fonctionnement du FAP, une exigence demeure importante. Cette dernière consiste à réduire la température de rupture (BET, *Break Even Temperature*), également désignée parfois comme la température du point d'équilibre, définie comme étant la température à laquelle le taux de dépôt de particules sur le filtre équivaut approximativement à la vitesse d'oxydation des particules de suie sur le filtre [132]. Ce point d'équilibre devrait se situer à basse température, plus précisément aux alentours des zones de température d'échappement des véhicules Diesel typiques. La diminution du point d'équilibre et donc de la température d'initiation de l'oxydation des suies est favorisée par les différentes technologies et stratégies de régénération citées dans la **Section 3**.

Par ailleurs, les observations de quelques études récentes suggèrent que les biocarburants, offrent peut être d'autres avantages en ce qui concerne les émissions particulaires. Certains de ces travaux publiés ont étudié l'impact du Biodiesel pur ou mélangé avec le Diesel conventionnel sur les performances du filtre à particules.

Boehman *et al.* [136] ont analysé l'impact de la composition du carburant sur la performance du FAP en mesurant la température du point d'équilibre (BET). Quatre combustibles ont été testés dans un moteur Diesel commercial à injection directe (ID): un carburant Diesel à faible teneur en soufre (LSD), un carburant Diesel ultra-faible en soufre (ULSD), un LSD+B20 et

un ULSD+B20. Les auteurs ont trouvé que l'addition de 20% en vol. de Biodiesel (B20) change la composition des particules de suie, ainsi que la nanostructure des particules primaires et par conséquent affecte le processus de régénération du FAP. Ces résultats ont été attribués aux facteurs suivants :

- L'ajout de Biodiesel entraîne un décalage du temps d'injection qui mène à une augmentation de la quantité de NO et, par conséquent, une augmentation de la quantité de NO₂ utilisé comme oxydant des particules de suie piégées dans le FAP.
- L'addition de Biodiesel provoque une augmentation de la teneur en fraction organique soluble (SOF) des suies, ce qui engendre une oxydation plus importante induite par la présence d'hydrocarbures réactifs à la surface des particules.
- Le B20 change la réactivité oxydative et la nanostructure des particules primaires, contribuant ainsi à la formation des particules ayant des structures amorphes et moins ordonnées, ce qui facilite leur combustion avec des vitesses d'oxydation plus élevées.

Williams *et al.* [137] ont évalué la BET d'une part, et la vitesse de régénération d'autre part, d'un FAP contenant deux types de suie : la première dérivée de la combustion d'un biocarburant pur et la seconde issue de la combustion d'un Diesel pur. Les auteurs ont signalé que les températures de point d'équilibre étaient plus importantes pour les suies Diesel que pour les suies "Bio". Pour les vitesses de régénération passive des FAP, ils ont trouvé que les suies Bio ont les vitesses les plus grandes et possèdent donc une réactivité plus importante que celles des suies Diesel. Ces conclusions ont été confirmées par la structure amorphe et la teneur élevée en oxygène contenue dans les suies "Bio".

Peterson *et al.* [138] ont également mesuré la température d'initiation pour laquelle la régénération du filtre contenant des suies provenant d'un mélange de Biodiesel B20 a lieu. De même, ces auteurs ont trouvé que cette dernière est décalée vers les basses températures en la comparant avec celle des suies ULSD. De plus, ils ont trouvé que la vitesse pour laquelle les suies Bio sont régénérées était plus grande que celle mesurée pour les suies ULSD.

Yamane *et al.* [139] ont également observé une amélioration de la régénération des FAP sur des véhicules fonctionnant avec du Biodiesel pur (B100). Ces auteurs ont trouvé que pour une température donnée, la régénération continue, en terme de vitesse et taux de régénération, est

plus efficace en cas d'utilisation du Biodiesel et que la température d'initiation nécessaire pour déclencher la régénération était plus faible en utilisant le Biodiesel comme carburant.

Bien que toutes ces études citées indiquent que l'utilisation du Biodiesel favorise le fonctionnement du FAP en rendant les particules de suie plus réactives et en améliorant les conditions pour une meilleure régénération, l'usage intensif des biocarburants peut s'avérer néfaste vis-à-vis de la chaîne de post-traitement. En effet, les biocarburants sont connus pour présenter des teneurs non-négligeables en métaux alcalins (Na, K) ou en phosphore (P) [140]. De plus, ces espèces sont aussi présentes dans les huiles de lubrification et les additifs tel l'Adblue. Ces composés inorganiques ne sont pas éliminés au cours de la régénération du filtre à particules. Ils se trouvent alors imprégnés dans les cendres résiduelles et peuvent se comporter comme des poisons potentiels pour le système de dépollution catalytique. L'impact de ces poisons inorganiques sur la réactivité des particules de suie d'une part, ainsi que sur les performances du filtre à particules d'autre part, reste jusqu'à présent un sujet peu connu.

De là, les objectifs de cette thèse sont multiples et peuvent être répartis selon deux axes :

1. Une configuration expérimentale de référence permettant la génération des suies dites « modèles » à partir des flammes non-prémélangées établies sur un brûleur académique à pression atmosphérique. Cette approche fondamentale est menée à l'IJLRA et permet de prédire la tendance à la production de suie de différents mélanges modèles représentatifs du Diesel et du Biodiesel d'une part, et d'analyser la réactivité, les caractéristiques et les propriétés des suies « modèles » générées au niveau du brûleur par diverses techniques physico-chimiques.
Le développement du montage expérimental permettant le fonctionnement stationnaire du brûleur sous pression modérée (1 à 10 bar) sera décrit.
2. Une configuration dans des conditions réelles réalisée par Renault-Volvo Trucks sur un banc moteur de type poids lourd 8L de cylindrée répondant aux spécifications de la norme Euro 6 et permettant l'obtention de suies dites « réelles » selon des cycles de combustion définis. Différents types de carburants B7 et B100 seront utilisés sur différents cycles d'usage moteur et les suies « réelles » seront collectées sur un filtre à particules non catalysé. Ces particules subiront une analyse physico-chimique

identique à celle réalisée sur les suies « modèles » pour effectuer une comparaison entre les deux types de suie et ainsi valider le dispositif de production et de récupération de suie modèle mis en place.

Finalement les suies « modèles » et « réelles » subiront deux types d’empoisonnement par les espèces inorganiques potassium (K) et phosphore (P) : soit un empoisonnement direct à la source, soit par méthode d’imprégnation à humidité. Les propriétés physico-chimiques de ces suies empoisonnées seront ensuite analysées pour évaluer l’impact des composés inorganiques sur la réactivité des particules de suie.

Les principaux travaux qui ont étudié l’impact des biocarburants sur : les émissions particulaires de suie réelles et modèles, les propriétés physico-chimiques de ces dernières et leur impact sur leur réactivité correspondante ainsi que les objectifs de cette thèse sont résumés dans le **Tableau 3** suivant :

Impact des biocarburants Références	Emissions des particules de suie réelles : conditions moteur	Propriétés physico-chimiques et réactivité des suies réelles	Tendance à la production de suie modèles : brûleur académique	Propriétés physico-chimiques et réactivité des suies modèles	Impact des composés inorganiques sur la réactivité des suies « Bio »
[7-9,38,40-43,45,137]	×				
[62,100,103,109,111,112,114,115,132]		×			
[39,47,50-57]			×		
[108,110,113,138]				×	
Thèse : Chapitre 3		×	×	×	
Thèse : Chapitre 4			×	×	
Thèse : Chapitre 5				×	×

Tableau 3 : Récapitulatif des objectifs de cette thèse

Chapitre 2 : Techniques et outils expérimentaux

1. Combustion de type flamme

La combustion des hydrocarbures est un phénomène complexe mettant en jeu des centaines d'espèces réactives dans une multitude de réactions chimiques dans lesquelles interviennent à la fois des processus physiques et chimiques. Tous ces phénomènes en interaction les uns avec les autres sont fortement dépendants des conditions de génération de la flamme : à savoir principalement la conception du brûleur, la nature du combustible et du comburant ainsi que les proportions, la pression ou encore la structure de l'écoulement gazeux (laminaire ou turbulent).

Deux situations génériques idéales ont été identifiées, selon la procédure utilisée pour introduire les réactifs dans la zone de flamme :

- **Les flammes de prémélange** pour lesquelles il y a un mélange préalable du combustible et du comburant en amont de la zone de réaction.
- **Les flammes non-prémélangées ou de diffusion** pour lesquelles les réactifs sont introduits séparément dans la zone de réaction, de part et d'autre de la flamme.

Ces deux situations sont schématisées sur la **Figure 22 (a) et (b)** ci-dessous :

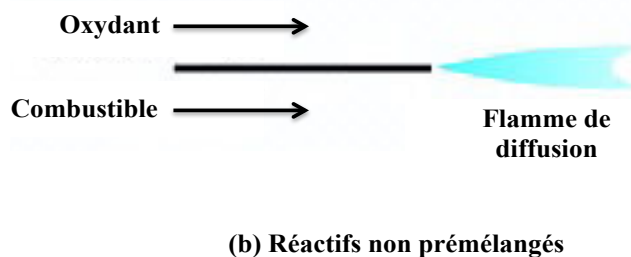
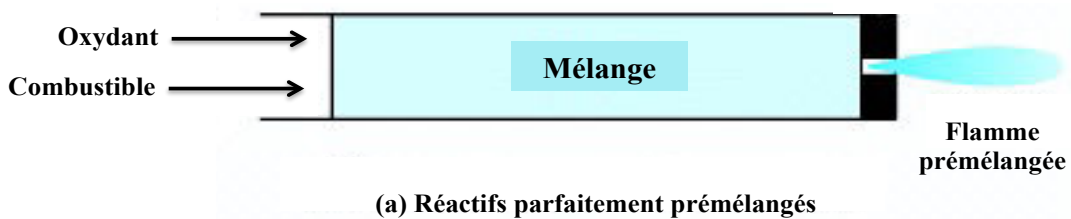


Figure 22 : Flamme de prémélange (a) et Flamme non-prémélangée ou de diffusion (b) [141]

La combustion prémélangée est a priori plus efficace, puisque les réactifs sont déjà en contact à l'échelle moléculaire avant la combustion. Mais une telle flamme est susceptible de se propager dans le mélange combustible/oxydant jusqu'à l'endroit où s'effectue le mélange. Ceci entraîne des problèmes de sécurité. En revanche, si la flamme non-prémélangée ou de diffusion requiert l'apport des réactifs à la zone de réaction par diffusion moléculaire, elle ne peut en aucun cas remonter l'écoulement et est donc plus sûre. Sa réalisation pratique est aussi simple puisqu'elle ne nécessite pas un mélange de réactifs dans des proportions bien définies, c'est-à-dire dans les limites d'inflammabilité du combustible.

On s'intéressera donc aux flammes laminaires non-prémélangées (ou de diffusion), flammes modèles utilisées pour générer des particules de suie dans le cadre de cette étude.

1.1. Flamme non-prémélangée ou flamme de diffusion

La plupart des dispositifs de combustion pratiques actuels utilisent la flamme non-prémélangée comme configuration de combustion. La **Figure 23** illustre la structure d'une flamme laminaire non-prémélangée selon Poinot et Veynante [142] :

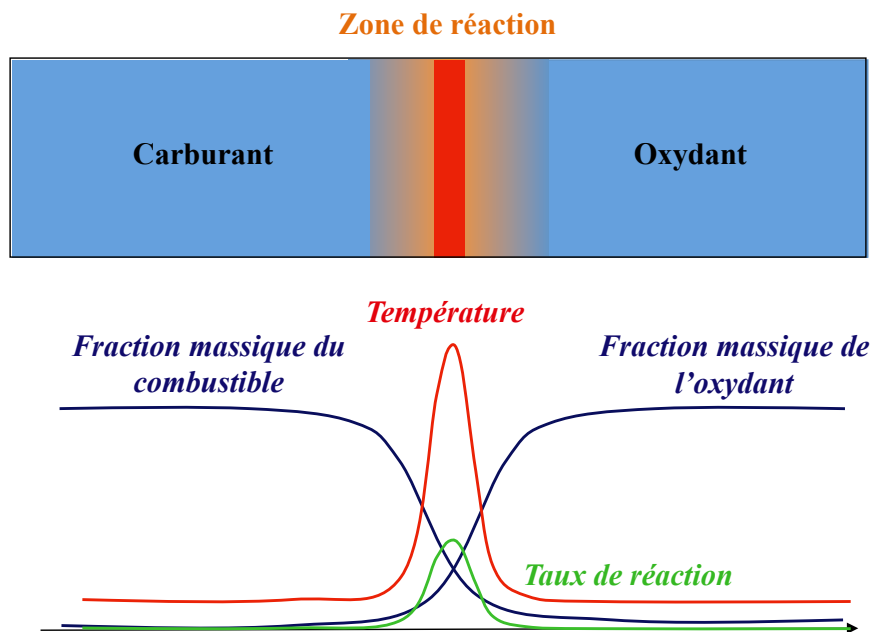


Figure 23 : Structure d'une flamme laminaire non-prémélangée (de diffusion) [142]

Dans ce type de flamme, les réactifs combustible et oxydant sont essentiellement entraînés l'un vers l'autre par diffusion moléculaire, justifiant ainsi l'appellation de flamme de diffusion. Ainsi, le mélange doit amener les réactifs dans la zone de réaction assez vite pour que la combustion se déroule. Il faut donc considérer deux états limites : le carburant (qui

peut être dilué dans d'autres gaz) à gauche et un oxydant (dilué ou non) sur le côté droit. Le carburant et l'oxydant diffusent vers la zone de réaction où ils brûlent et génèrent de la chaleur. Les réactions chimiques ne peuvent se produire que dans des régions bien précises et limitées, où le combustible et l'oxydant sont mélangés de façon adéquate. En l'occurrence, le mélange le plus favorable est obtenu lorsque le carburant et l'oxydant sont en proportions stoechiométriques.

La configuration du brûleur académique permettant la génération de flamme non-prémélangée sera présentée en détails dans le Chapitre suivant.

2. Techniques expérimentales de caractérisation physico-chimiques

Plusieurs techniques d'analyses physico-chimiques permettant la caractérisation des particules de suie ont été utilisées dans la littérature, entre autres la granulométrie laser, l'analyse élémentaire, en Spectrométrie d'Émission Optique Couplée à un Plasma Inductif (ICP-OES) la Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS), la spectroscopie Raman, la Microscopie Électronique à Transmission (TEM), l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) et l'Oxydation en Température Programmée (TPO).

Ces méthodes d'analyses fournissent des informations sur la structure, la composition, la distribution de taille et l'état de surface des suies contribuant ainsi à la détermination des principaux facteurs qui régissent la réactivité des particules.

2.1. Granulométrie par diffraction laser

La granulométrie a pour objet la mesure de la distribution en taille des particules. En effet, les particules d'un système ont rarement une taille unique. La variation de la taille des particules est représentée sous forme d'une distribution. Cette dernière est une fonction qui représente la variation des fréquences relatives d'une quantité, typiquement le nombre, la surface ou volume, de particules présentes dans l'échantillon selon leur taille.

Pour les moteurs Diesel, la taille des particules émises par l'échappement a divers impacts sur l'environnement : elle influe sur le temps de séjour des particules dans l'atmosphère, les propriétés optiques et les surfaces spécifiques des particules et finalement selon leur taille les particules peuvent avoir des effets nocifs sur la santé humaine. De plus, il a été montré que la taille des particules de suie affecte les performances du système de post-traitement, en

particulier le filtre à particules [143,144], d'où l'importance de l'utilisation de cette technique dans cette étude.

Les appareils d'analyse de distribution des tailles de particules par faisceau laser utilisent l'effet physique de diffusion ou diffraction des ondes électromagnétiques par les particules. En effet, l'angle de diffraction est inversement proportionnel à la taille des particules. Les particules de grande taille diffractent la lumière sous de petits angles et ceux de petites tailles la diffractent sous de grands angles.

Selon Kittelson *et al.* [145] la **Figure 24** montre la distribution de taille typique pondérée en masse et en nombre des particules issues d'échappement des moteurs Diesel.

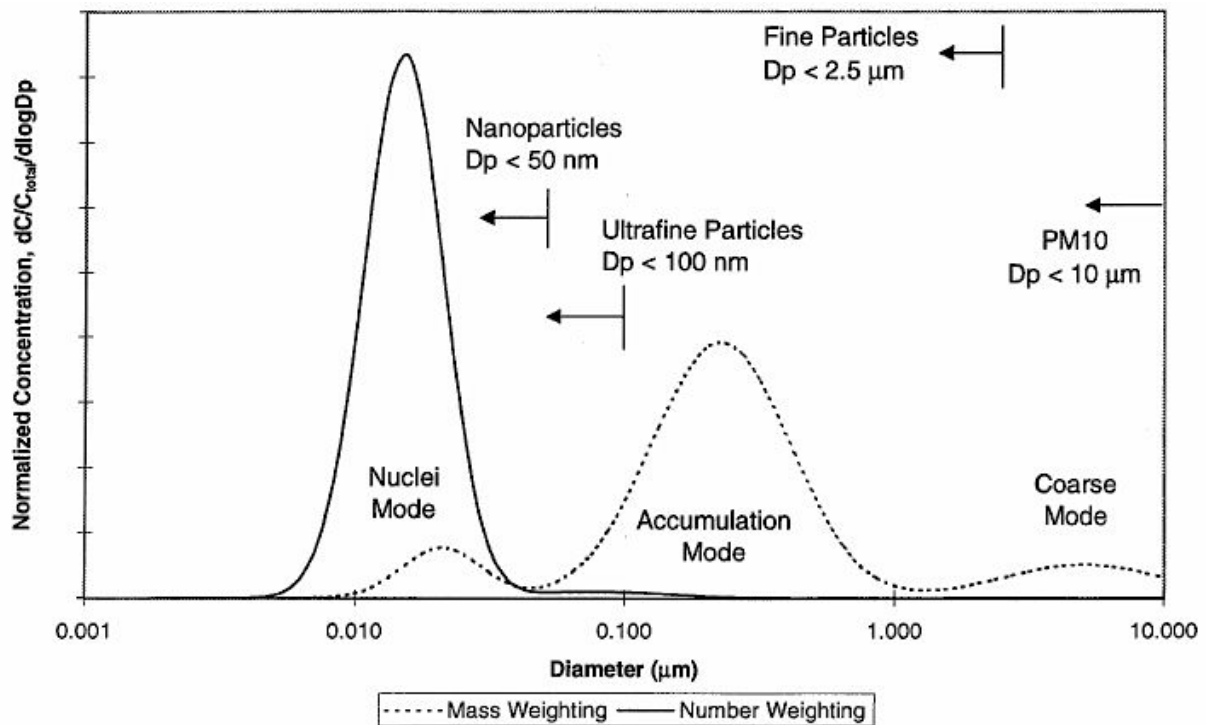


Figure 24 : Distribution typique de la taille des particules issues d'échappement des moteurs Diesel pondérées en masse (pointillé) et en nombre (ligne pleine) [145]

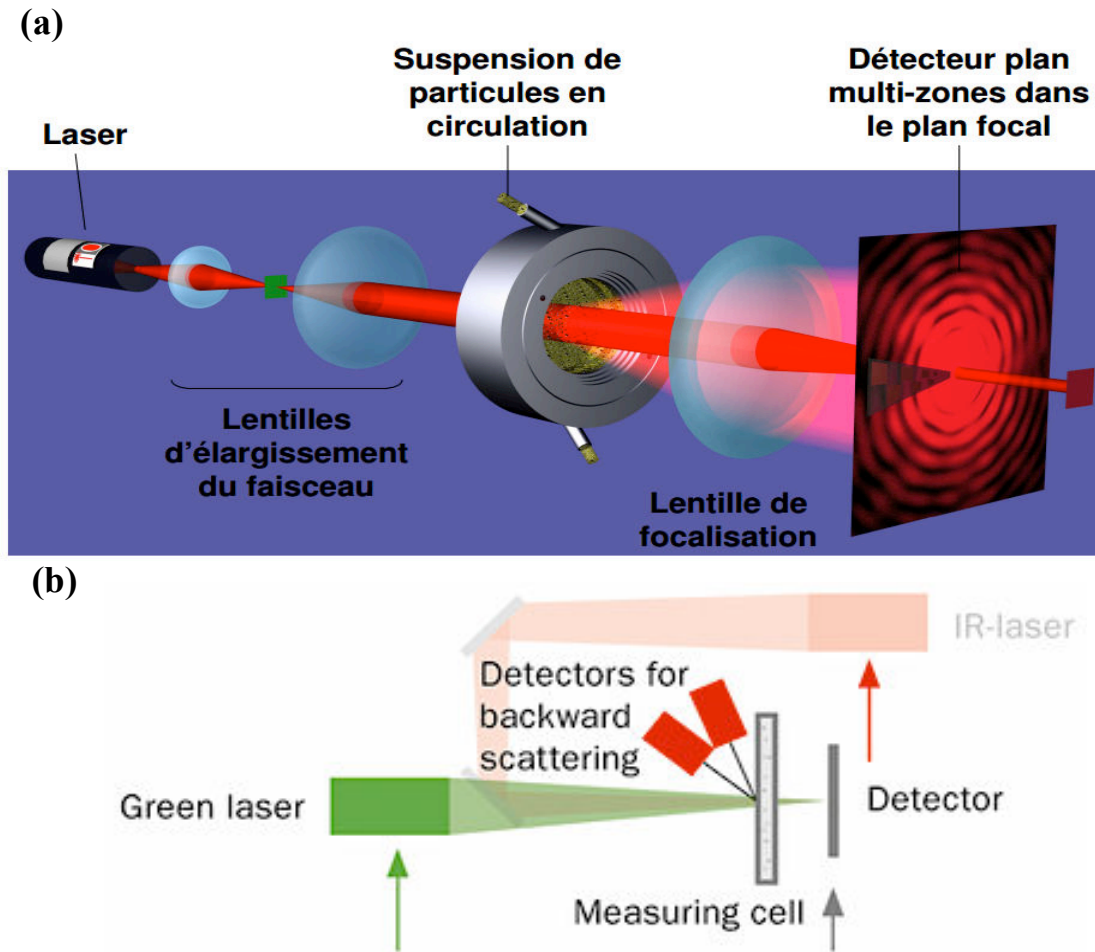
Les distributions présentées sur la **Figure 24** montrent des répartitions trimodales, de forme log-normale. On peut remarquer qu'il existe donc trois modes selon lesquels les particules peuvent être réparties. Le premier, appelé « *Nuclei Mode* », est constitué de nanoparticules ayant un diamètre inférieur à 0,05 μm. Ce mode contient typiquement 1 à 20% de la masse des particules et plus de 90% du nombre de particules. La plupart de la masse des particules est contenue dans le deuxième mode, nommé « *Accumulation Mode* », où résident les agglomérats carbonés et les minéraux adsorbés associés ayant un diamètre compris entre 0,1

et 1 μm . Finalement, le troisième mode, appelé « *Coarse Mode* », contient 5 à 20 % de la masse des particules. Il est composé des particules accumulées qui ont été déposées sur la surface du cylindre et du système d'échappement ayant un diamètre supérieur à 1 μm .

La mesure de la distribution de taille des agrégats de suie a été réalisée en utilisant une ANALYSETTE22 FRITTSCH NanoTec opérant dans des conditions de dispersion en phase aqueuse (eau) des particules dont le principe est représenté sur la **Figure 25 (a)**.

La grande plage de mesure fournie par cet appareil (0,01 – 2100 μm) résulte de la combinaison de deux lasers avec deux espacements de cellule de mesure différents (cf. **Figure 25 (b)**). Les grosses particules sont détectées à l'aide d'un laser infrarouge ($\lambda = 808$ nm) situé à grande distance de la cellule de mesure. Pour les nanoparticules, un laser vert ($\lambda = 532$ nm) situé à une faible distance par rapport à la cellule est utilisé. La mesure est dans ce cas effectuée par la lumière verte qui a subi une diffraction vers l'arrière (*backward scattering*).

Avant chaque mesure, une étape de préparation de l'échantillon est nécessaire pour désagréger les agrégats de suie. Pour ce faire, quelques milligrammes de suie sont tout d'abord mélangés avec quelques gouttes d'agent dispersant (Duazin 901). Puis le mélange est dilué avec de l'eau jusqu'à obtenir une dissolution totale. Une fois l'échantillon de suie préparé, il peut être introduit dans l'unité de dispersion humide de l'appareil. Il est ensuite exposé à une lumière quasi monochromatique (rayonnement laser). La mesure est lancée automatiquement dès que la quantité de suie ajoutée est suffisante pour induire une valeur d'absorption de faisceau comprise entre 7 à 15%.



*Figure 25 : Schéma du principe de la granulométrie laser en utilisant l'ANALYSETTE 22
Fritsh NanoTec*

2.2. Analyse élémentaire CHONS

L'analyse élémentaire CHONS détermine, comme son nom l'indique, la composition élémentaire de l'échantillon de suie en éléments organiques : carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O), azote (N) et soufre (S). Le carbone, l'hydrogène et l'azote sont mesurés par conductivité thermique, l'oxygène et le soufre par coulométrie.

A titre d'exemple, dans son travail de thèse, N. Lamharess [146] a déterminé par analyse élémentaire (CHONS) la composition de trois types de suie issues de trois carburants différents : un gazole conventionnel (GO), un Biodiesel (B30) et un carburant Fisher-Tropsch (FT30). L'ensemble des résultats de composition élémentaire est présenté dans le **Tableau 4** suivant :

Analyse (%massique) / suie	GO	B30	FT30
%C	91,80	89,30	87,90
%H	0,53	0,58	0,61
%N	<0,05	<0,05	<0,05
%S	<0,10	<0,10	<0,10
%O	7,20	8,90	8,72

Tableau 4 : Composition élémentaire des suies GO, B30 et FT30 [146]

D'après le Tableau 4, on peut noter que les constituants majeurs d'une suie Diesel sont le carbone et l'oxygène. L'azote, l'hydrogène et le soufre ne sont présents qu'en très faible concentration.

Les analyses élémentaires des échantillons de suie dans ce travail ont été effectuées par le Centre Commun de Mesures de Dunkerque sur un appareil de marque Thermo Fisher Scientific Flash 2000.

2.2.1 Spectrométrie d'Émission Optique Couplée à un Plasma Inductif (ICP-OES)

La concentration en phosphore (P) des suies est mesurée en Spectrométrie d'Émission Optique Couplée à un Plasma Inductif (ICP-OES). Cette méthode nécessite la dissolution des échantillons dans un milieu acide. Ces derniers sont ensuite pulvérisés sur un plasma où ils sont ionisés et détectés par l'appareil.

Les analyses d'ICP-OES ont été effectuées par le Centre Commun de Mesures de Dunkerque sur appareil de marque Thermo Scientific ICAP 6300 DUO.

2.3. Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS)

La Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS) est une technique d'analyse élémentaire qui nécessite que l'analyte soit à l'état d'atomes libres. Pour cela, l'échantillon (préalablement transformé en aérosol par l'appareil) est porté à haute température entre 2000 et 3000 °C. La flamme est générée par la combustion d'un mélange de gaz (air/acétylène ou protoxyde d'azote/acétylène). Lors du procédé d'absorption atomique, l'énergie fournie

provient d'une lampe à cathode creuse, qui émet un spectre lumineux spécifique de l'élément à analyser : une analyse multi-élémentaire nécessite donc plusieurs lampes.

Avant de pouvoir analyser un échantillon, ce dernier doit subir une étape de minéralisation. Cette étape permet d'éliminer les matières organiques pouvant provoquer des interférences ; elle consiste à ajouter un mélange d'acides à l'échantillon avant de le passer au four à micro-ondes. Pour les échantillons de type suie, et donc majoritairement graphitique, le mélange d'acides est le suivant : 5 ml H_2SO_4 , 1 ml HF, 1 ml HCl et 1 ml HNO_3 . L'acide fluorhydrique est ensuite neutralisé par de l'acide borique saturé (5 ml H_3BO_3 pour 1 ml HF).

Avant chaque série de mesures, un étalonnage de l'appareil est nécessaire. Pour cela, un blanc (solution de HNO_3 à 5 %) est effectué suivi d'étalons de l'élément à analyser à différentes concentrations afin d'obtenir une courbe d'étalonnage.

Dans cette étude, l'absorption atomique (PerkinElmer PinAAcle 900F) est utilisée pour déterminer les teneurs en métaux alcalins dans les échantillons. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire de Gestion des Risques et Environnement (LGRE) de l'université de Haute-Alsace (Mulhouse).

2.4. Spectroscopie Raman

La Spectroscopie Raman correspond à la diffusion inélastique de lumière par les molécules, c'est à dire à la diffusion impliquant l'échange d'énergie lumière-matière. Le principe de fonctionnement de cette technique est illustré sur la **Figure 26**.

L'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration du matériau concerné.

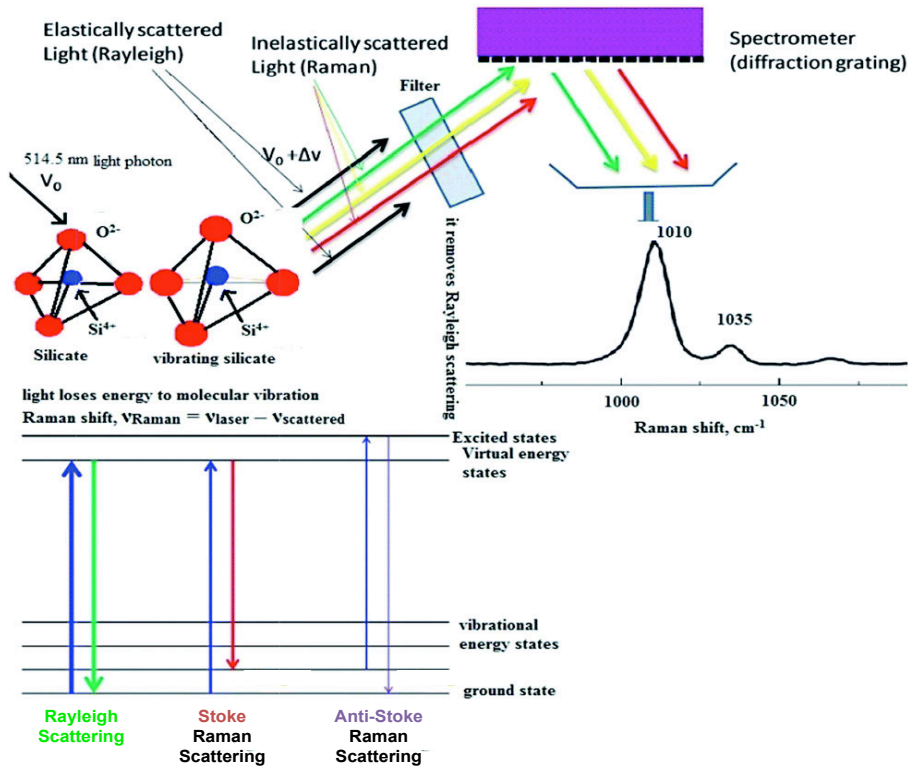


Figure 26 : Schéma du principe de fonctionnement de la spectroscopie Raman [147]

La spectroscopie Raman est donc une technique d'analyse utilisée pour l'étude des matériaux amorphes à base de carbone, notamment les particules de suie.

Pour une analyse spectrale quantitative, la procédure d'ajustement à cinq bandes a été appliquée ([148–152]). La méthode d'ajustement de courbes est basée sur une combinaison de cinq bandes Lorentziennes (G, D1, D2, D3 et D4) :

- La bande G vers 1580 cm⁻¹ se référant à une structure graphitique idéale;
- La bande D1 vers 1350 cm⁻¹ caractérise le défaut dû à une vibration perturbée du réseau graphitique. Cette perturbation est notamment due au caractère fini du graphène ou la présence d'hétéro-éléments;
- La bande D2 vers 1620 cm⁻¹ caractérise le défaut dû à une vibration en surface des feuillets de graphène;
- La bande D3 vers 1500 cm⁻¹ révèle le défaut dû à des vibrations de carbones amorphes hybridés sp³;
- La bande D4 vers 1200 cm⁻¹ révèle le défaut dû à des vibration reliant les domaines aromatiques de type polyène C-C=C-C.

Un exemple d'un spectre Raman d'une suie Euro IV non traité avec la combinaison des cinq bandes Lorentziennes et l'ajustement correspondants est illustré dans la **Figure 27**.

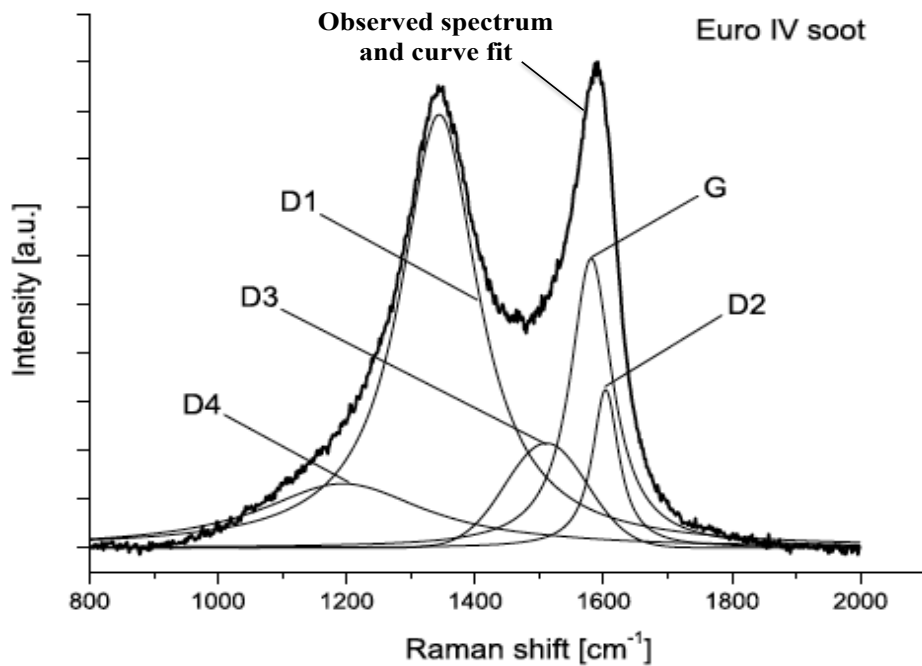


Figure 27 : Exemple de décomposition d'un spectre Raman ($\lambda = 514 \text{ nm}$) d'une suie Euro IV non traitée en cinq bandes Lorentziennes [150]

Cette analyse a été effectuée par le service de caractérisation de solide de l'institut Carboquímica en Espagne. Pour des informations concernant la structure des particules de suie traitées au cours de cette étude, la spectroscopie Raman a été effectuée en utilisant un Microsystème Raman (Horbina Jobin Yvon HR 800 UV) opérant avec une source verte d'excitation laser à 532 nm. La puissance de sortie est fixée à 0,1 mW dans un domaine de fréquence allant de 800 à 3500 cm⁻¹. Le spectromètre comprend un réseau formé de 600 traits gravés par mm et un détecteur CCD.

2.5. Microscopie Électronique à Transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission permet l'observation de particules de suie à l'échelle nanométrique. Elle offre la possibilité d'étudier les objets dans l'espace direct et dans l'espace réciproque par diffraction des électrons. Des informations précises sur la morphologie, la structure et les paramètres cristallographiques peuvent donc être obtenues. Elle est basée sur le processus d'interaction élastique entre les électrons incidents et les

atomes « cibles » de l'échantillon. Les électrons traversent l'échantillon avant d'entrer en collision avec une surface fluorescente qui crée l'image transmise.

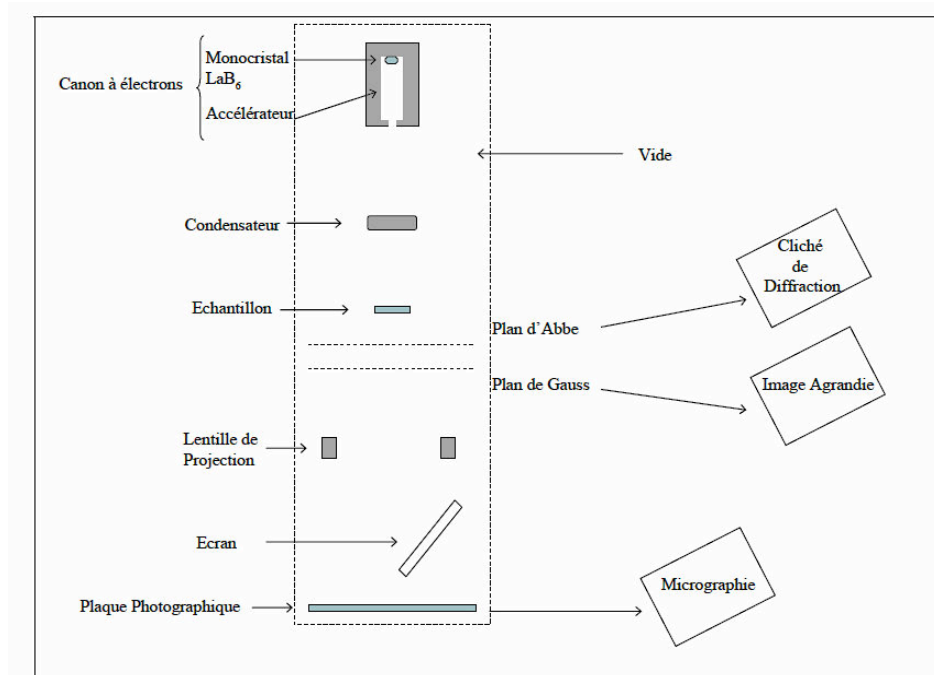


Figure 28 : Schéma de principe du microscope électronique à transmission

Comme on a pu voir dans le chapitre précédent (**Chapitre 1 Section 2.4.**) l'analyse de la nanostructure par HR-TEM fournit des informations concernant la longueur des feuillets de carbone ainsi que la distance interfeuille. D'après la littérature [70,146,153,154], une corrélation a été trouvée entre ces deux paramètres et la réactivité de suie. Il a été montré que plus la longueur des feuillets de carbone était importante, moins la suie était réactive. De même, il a été trouvé que plus la distance séparant les feuillets de carbone parallèles était grande, plus la suie était réactive. Un exemple de calcul de tailles des feuillets de carbone à partir d'un cliché HR-TEM est présenté dans la **Figure 29**.

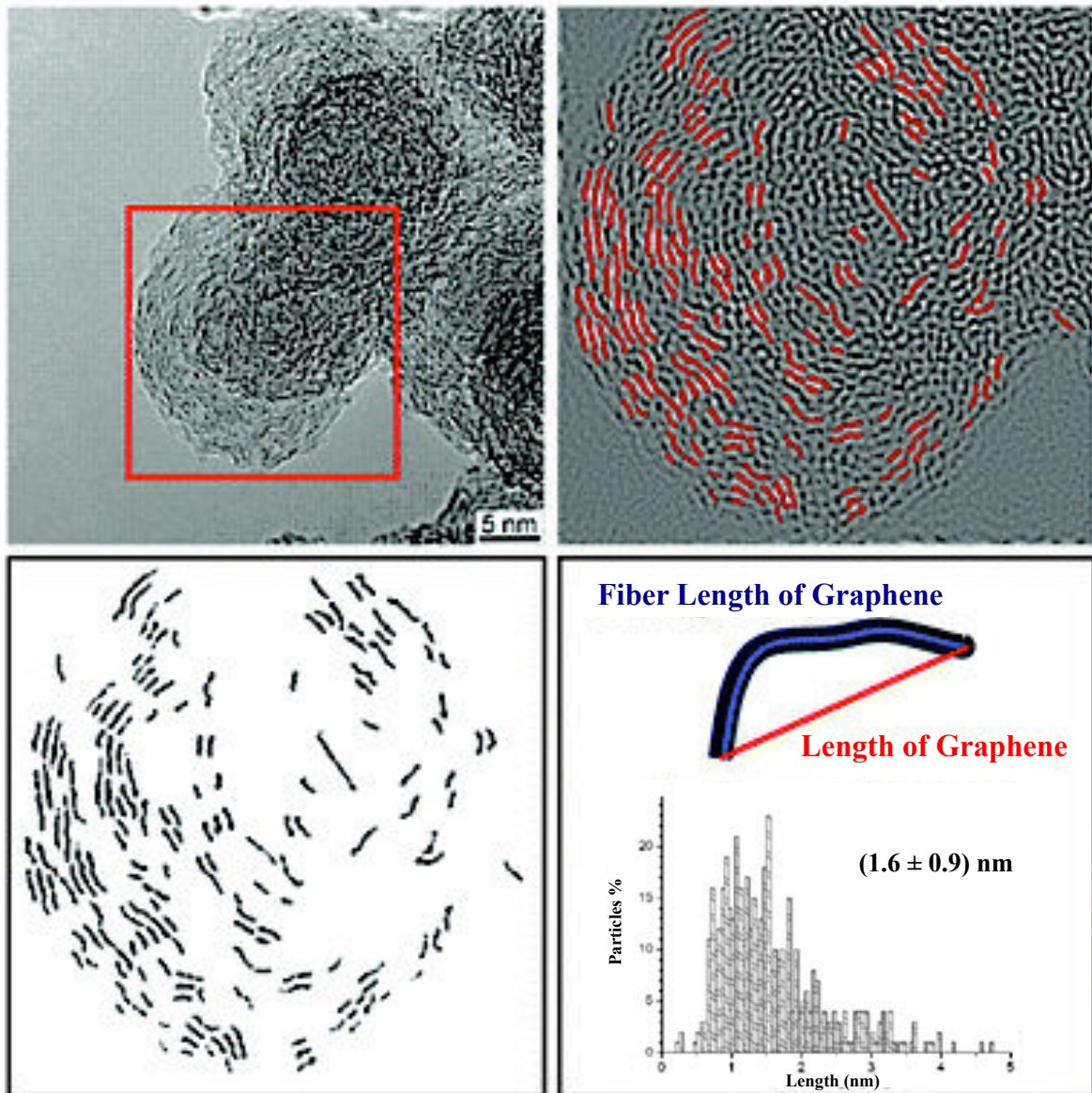


Figure 29 : Extraction de taille des feuillets de graphène à partir d'images HRTEM de suie : sélection d'image, analyse de seuil, sélection et analyse de particules, histogramme de répartition de la longueur des feuillets de carbone [154]

Nous travaillons avec un microscope JEOL JEM 100CX, opérant à 100 kV en mode frange de réseau et possédant un pouvoir de résolution effectif de 3 Å, ce qui permet de visualiser le profil des plans de carbone (lesquels sont séparés d'au moins 3,35 Å) et d'accéder à la structure et à la nanostructure de la suie.

Le post-traitement des clichés HR-TEM des particules de suie a été exécuté par le programme « Image J » permettant ainsi le calcul de la longueur des feuillets de carbone ainsi que la distance qui sépare les plans de carbone parallèles.

2.6. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

La perte en masse subie par les échantillons de suie a été mesurée à l'aide d'une thermobalance (TA TGA Q500). Environ 5 mg de suie ont été placés dans un creuset en alumine puis chauffés à une température cible avec une rampe de 5°C/min sous un mélange gazeux de composition maîtrisée.

Dans un premier temps, les tests ont été réalisés, soit sous air en montée en température jusqu'à 700°C et cela afin de mesurer le contenu en cendres des particules de suie testées, soit sous atmosphère inerte (azote N₂) en montée en température jusqu'à 400°C puis un palier de 4h et cela afin d'évaluer la quantité d'eau et de composés organiques adsorbés et volatils pour chaque suie.

Un exemple de la détermination du taux de composés organiques adsorbés et/ou volatils (SOF), d'eau et de cendres est schématisé sur la **Figure 30 ((A) et (B))**.

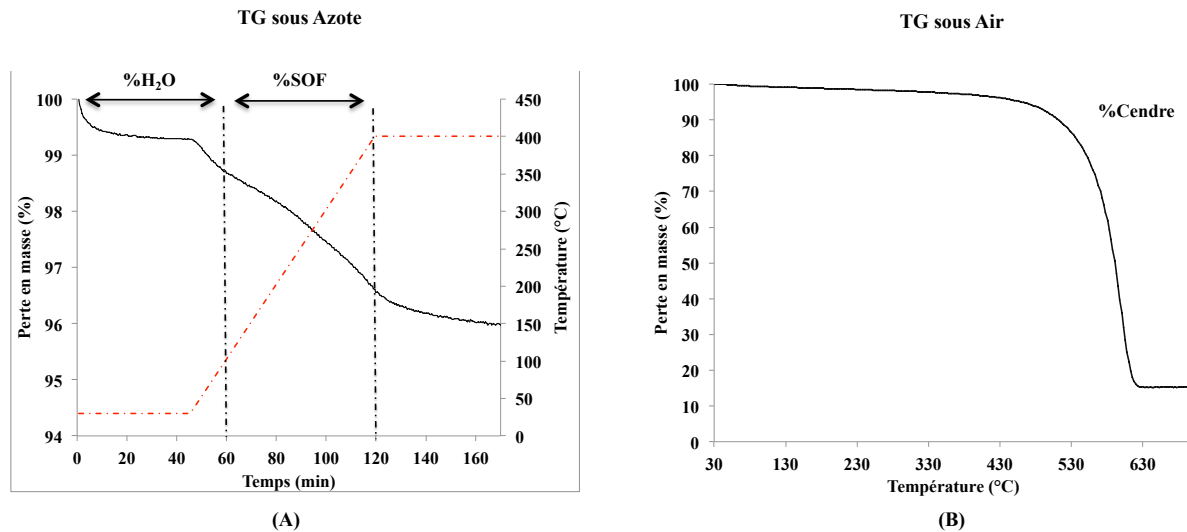


Figure 30 : Détermination de la composition d'une suie Diesel à partir des ATG sous azote (A) et sous air (B) [155]

2.7. *Oxydation en Température Programmée (TPO)*

La réactivité des particules de suie a été étudiée par des essais d'oxydation en température programmée (TPO) sous différentes atmosphères :

- Un mélange gazeux contenant 9% de O₂ dans de l'argon Ar
- 400 ppmv de NO₂ dans de l'azote N₂
- Un mélange contenant 400 ppmv de NO₂ +10% O₂ dans du N₂
- Un mélange gazeux formé de 400 ppmv de NO₂ +10% O₂ + 4 % H₂O dans du N₂

Les TPO en présence de l'oxygène dans l'argon (O₂ (9%) / Ar (91%)) ont été effectuées dans un réacteur en quartz en U de diamètre intérieur égal à 8 mm.

Environ 5 mg de suie ont été placés à l'intérieur de ce réacteur inséré dans un four thermiquement isolé.

Le débit total du flux gazeux d'entrée dans le réacteur est ajusté à 15 L/h par le biais de régulateurs de débit massique calibrés de type Brooks 5850TR.

Les échantillons ont été chauffés jusqu'à 800°C avec une rampe de 10°C/min.

Le suivi de la température a été assuré par un thermocouple de type-K placé dans la canule du réacteur juste au dessus du lit.

Les concentrations de CO et de CO₂ dans le flux de gaz sortant ont été mesurées par un analyseur Ultramat6 de la compagnie Siemens.

Le dispositif permettant ces analyses est représenté sur la **Figure 31** ci-dessous.

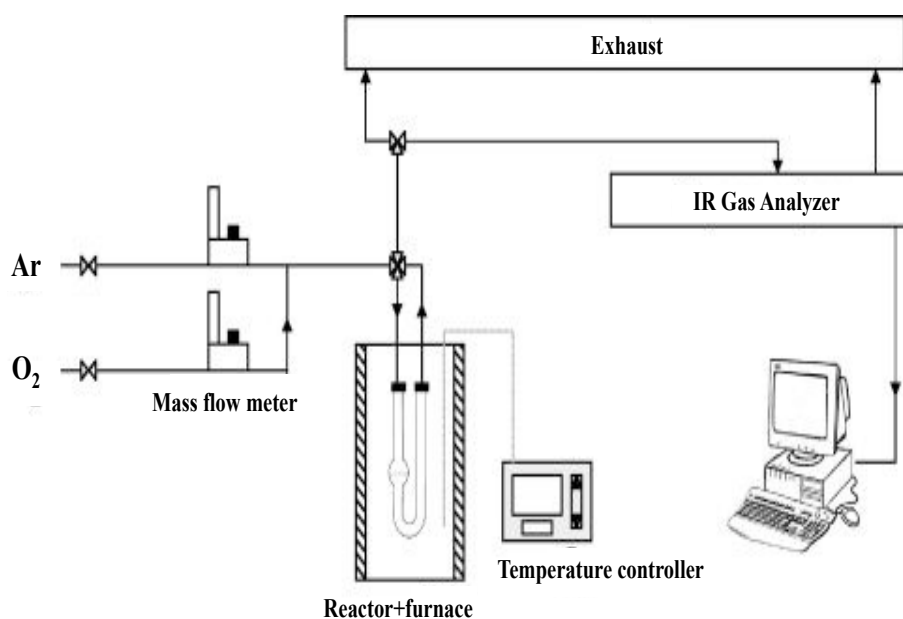


Figure 31 : Schéma du montage permettant les analyses en monté de température programmée réalisées sous le mélange gazeux (9% O₂/ 91% Ar)

Les TPO sous les trois autres flux gazeux ont été réalisées en utilisant un réacteur tubulaire à lit fixe de diamètre interne égal à 16 mm.

Le schéma du montage est présenté sur la **Figure 32**.

Tous les gaz ont été injectés par différents débitmètres massiques de type Brooks 5850S et Brooks Delta II. Pour le mélange gazeux contenant de l'eau, la vapeur a été introduite à l'aide d'un débitmètre massique liquide de type Brooks Flomega 5881.

Le débit total dans ces expériences était fixé à 90 L/h.

15 mg de suie dilués avec 200 mg de SiO₂ ont été utilisés dans ce cas pour éviter le transfert de chaleur et le colmatage du réacteur.

Les échantillons ont été chauffés jusqu'à 700°C avec une rampe de 5°C/min.

La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple de type-K situé directement dans le réacteur tubulaire au dessus du lit.

Finalement, à la sortie du réacteur à lit fixe, les fractions molaires des gaz ont été obtenues grâce à un analyseur infrarouge Rosemount Xstream.

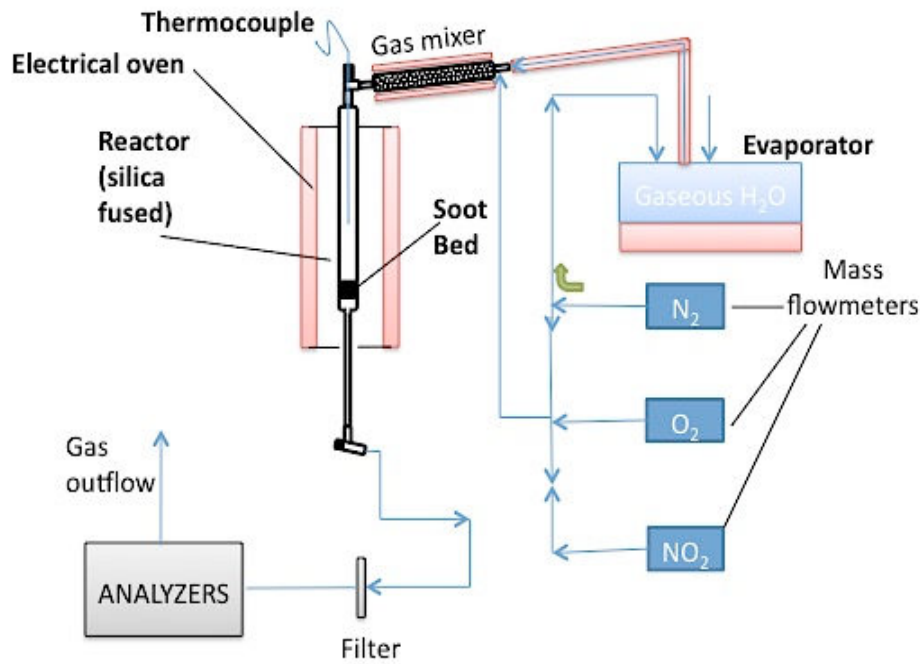


Figure 32 : Schéma du montage permettant les analyses en montée de température programmée réalisées sous les mélanges gazeux : NO₂ (400 ppm) dans N₂, NO₂ (400 ppm) + O₂ (10%) dans N₂ et NO₂ (400ppm) + O₂ (10%) + H₂O (4%) dans N₂

**Chapitre 3 : Impact de la teneur en additif oxygéné
sur la tendance et la réactivité des particules de suie :
application aux surrogates Diesel et Biodiesel**

Dans ce chapitre, on va évaluer l'effet de l'addition d'un composé oxygéné à diverses concentrations sur un mélange représentatif de Diesel ou « surrogate Diesel ».

Dans un premier temps, l'impact des surrogates Biodiesel sur la tendance à la production des particules de suie a été étudié. Pour cela, des flammes non-prémélangées de méthane dopées avec les vapeurs d'hydrocarbures ont été établies à pression atmosphérique sur un brûleur axisymétrique à jets co-courants de type *Santoro*.

Dans un second temps, on s'est intéressé aux propriétés, aux caractéristiques et aux réactivités des suies, appelées « modèles », générées par la combustion incomplète de différents surrogates Diesel et Biodiesel. Dans ce but, les particules de suie formées dans la flamme ont été recueillies, échantillonnées puis caractérisées par différentes techniques physico-chimiques.

Finalement, la réactivité oxydative des suies « modèles » ainsi que la distribution de taille des particules ont été comparées avec celles d'une suie Biodiesel « réelle » fournie par Renault-Volvo Trucks. Cette approche a pour but de fournir des informations importantes concernant la proximité des propriétés entre suies « modèles » et « réelles » menant ainsi à une validation du dispositif expérimental de production et de récupération des suies « modèles ».

1. Montage expérimental à pression atmosphérique

En laboratoire, les flammes sont généralement établies sur des configurations simplifiées permettant le contrôle strict des conditions d'expérimentations. Une telle approche fondamentale autorise ici en particulier le découplage entre la phase de combustion et la préparation de l'écoulement combustible menant ainsi à une configuration expérimentale de référence pour la génération des particules de suie « modèles ».

Dans un premier temps, on s'intéressera à la production des particules de suie à pression atmosphérique au niveau d'un brûleur académique.

1.1. Configuration du brûleur

Santoro *et al.* [156] ont établi la flamme non-prémélangée sur un brûleur axisymétrique à jets co-courants fonctionnant à pression atmosphérique (voir **Figure 33**). Cette configuration a permis à McEnally *et al.* [39,59] d'extraire les valeurs de YSI pour une large

gamme de carburants testés. Kashif *et al.* [40,41] se sont basés sur des travaux précédents [157–160] et ont proposé une procédure expérimentale pour mesurer la fraction volumique des particules de suie par diagnostic optique en utilisant la méthode d’extinction laser (LEM). Les travaux menés par M. Kashif [161] à l’Institut Jean le Rond d’Alembert ont servi de base aux travaux ici présentés.

Dans le brûleur, l’écoulement combustible circule à travers un canal en laiton de diamètre interne d’injection noté d_F égal à 11 mm. Le mélange oxydant est introduit dans l’écoulement annulaire co-courant au sein d’un cylindre concentrique de diamètre interne de 102 mm par quatre canaux coudés favorisant ainsi le mélange final. Les débits des gaz sont contrôlés en utilisant des régulateurs de débit massiques de type Bronkhorst EL-FLOW Select. Enfin, une combinaison regroupant une plaque en cuivre perforée, des billes de verre et une cellule en céramique sous forme de nid d’abeille (diamètre de passage équivalent de 1,22 mm) permettent de redresser l’écoulement laminaire oxydant ascendant du brûleur. L’axe de symétrie est noté par la suite (Oz) et son origine est située au sommet du tube central du brûleur, spécifiant ainsi la grandeur HAB (*Height Above the Burner*) qui correspond à la hauteur au-dessus du brûleur. La distance à l’axe de symétrie du brûleur est la coordonnée r . Le rayon interne du conduit axial est défini par $R = d_F/2$.

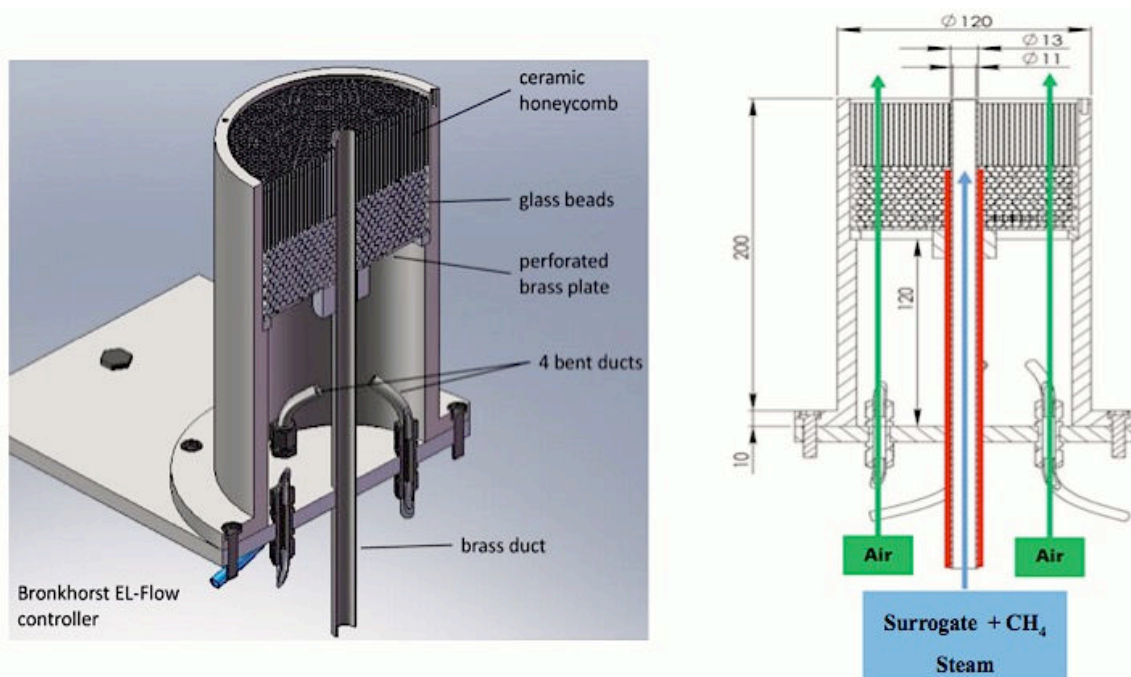


Figure 33 : Configuration du brûleur pour l’établissement de la flamme non-prémélangée tel que prescrit par Santoro *et al.* [156]

1.2. Contrôle des flux gazeux

Les flammes laminaires non-prémélangées établies au niveau du brûleur à pression atmosphérique ont été générées en utilisant des réactifs provenant de gaz à haute pureté {CH₄ (>99,995%) et/ou N₂ (99,999%)} et d'air comprimé filtré. Le dispositif expérimental permettant la réalisation de cette étude est présenté sur la **Figure 34**.

Après avoir établi le vide dans toute la ligne (1, 2, 10), le remplissage du carburant liquide dont la tendance à la production de suies est à quantifier se fait via la vanne pointeau (5). Stocké dans un réservoir de carburant spécifique (3), ce dernier est propulsé tout d'abord par un gaz inerte (Ar), et circule ensuite à travers un contrôleur de débit massique à effet Coriolis (6). Le combustible est ensuite vaporisé puis mélangé avec un gaz porteur (CH₄), en utilisant un système d'évaporation et de mélange contrôlé (Bronkhorst CEM) (7). Le mélange gazeux est ensuite transporté tout au long d'une conduite chauffée (8) jusqu'à l'intérieur du canal central du brûleur. Un fil chauffant est enroulé autour du canal central du brûleur jusqu'à l'entrée du nid d'abeille pour maintenir constante la température dans toute la conduite.

De l'évaporateur à la pointe du brûleur, toutes les connexions sont isolées thermiquement et maintenues à une température de 180 ° C et cela pour éviter le phénomène de recondensation des vapeurs du carburant testé. Finalement, un thermocouple est placé dans le canal central à l'extrémité inférieure du brûleur permettant le suivi en permanence de la température du mélange gazeux.

Par ailleurs, le carburant qui pourrait se condenser peut être évacué par une vanne située tout en bas du brûleur. Dans la gamme des conditions expérimentales balayées au cours de cette étude, aucun phénomène de condensation n'a été observé.

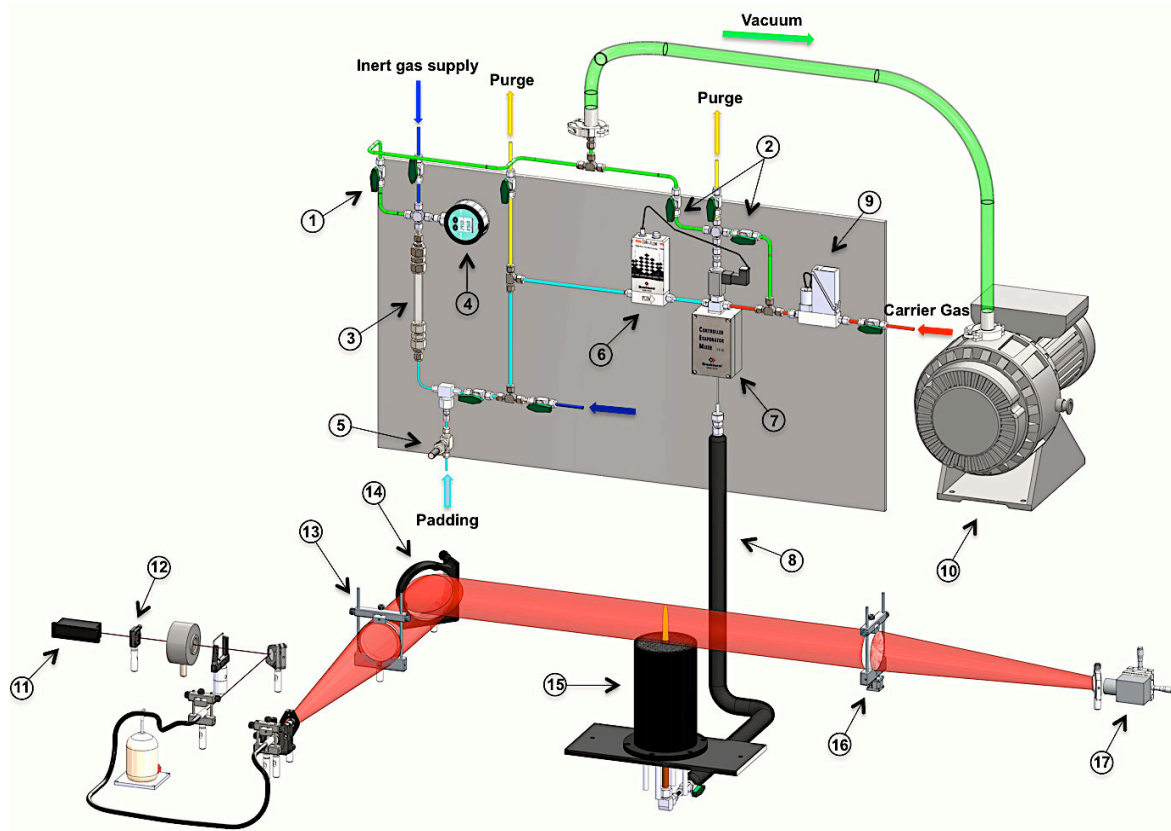


Figure 34 : Dispositif expérimental pour mesurer la fraction volumique des particules de suie dans des flammes non-prémélangées de méthane dopées avec des vapeurs des différents surrogates testés :

(1-2) vannes pour établir le vide dans les lignes, (3) réservoir de carburant liquide, (4) manomètre, (5) vanne pointeau permettant le contrôle de remplissage du carburant liquide, (6) contrôleur de débit massique à effet Coriolis, (7) évaporateur et mélangeur contrôlé Bronkhorst (CEM), (8) ligne chauffée (9) contrôleur de débit du gaz porteur (méthane), (10) pompe à vide, (11) laser continu de 100 mW ($\lambda = 645$ nm), (12) obturateur (*shutter*), (13) lentille achromatique collimatante ($d = 75$ mm, $f = +750$ mm), (14) miroir, (15) brûleur, (16) lentille achromatique décollimante ($d = 82$ mm, $f = +300$ mm), (17) caméra à balayage progressif 12 bits (Photon Focus MV1) munie d'un filtre interférométrique.

1.3. Diagnostique optique : Méthode d'Extinction Laser (LEM)

Le diagnostic optique par méthode d'extinction laser (LEM) repose sur la mesure de l'atténuation d'un faisceau laser par un milieu absorbant, ici les particules de suie.

Il a été démontré que cette technique offre une bonne résolution en temps et en espace, ce qui permet un meilleur suivi de l'étape de formation des suies dans les flammes non-prémélangées [40,41,157,158].

Au cours de ce travail, le dispositif optique contribuant à la mesure de la fraction volumique bidimensionnelle des particules de suie susceptibles de se former dans les flammes non-prémélangées établies au niveau du brûleur du type *Santoro* est présenté sur la **Figure 34**.

1.3.1. Schéma optique :

Ce montage a été réalisé par *M. Kashif* durant ses travaux de thèse [161] et il se compose d'un faisceau laser continu (11) de puissance égale à 100 mW et ayant une longueur d'onde $\lambda = 645 \text{ nm}$ (-5/ +7 nm). Le choix de cette longueur d'onde a été établi en fonction de la sensibilité de détection des capteurs de la caméra et des propriétés dispersives (et d'absorption) des particules formées dans la flamme. Le faisceau original possède un diamètre de 1 mm environ et passe à travers un obturateur électronique (*shutter*) (12) permettant ainsi le réglage de la fréquence de la source qui peut aller jusqu'à 150 Hz. Une série d'expandeur de faisceaux est installée en aval permettant l'expansion du faisceau laser d'origine. Pour bien focaliser et homogénéiser en intensité ce faisceau, une installation complexe formée par une association de lentilles achromatiques collimatantes et de miroirs (13,14) a été mise en place contribuant à l'obtention d'un faisceau collimaté de 70 mm de diamètre. Une fois que le faisceau laser a traversé la flamme, il sera directement décollimaté et réorienté à travers une lentille spécifique (16). Le faisceau collecté sera ensuite filtré par un filtre interférentiel centré sur la longueur d'onde laser puis l'image virtuelle résultante sera capturée par une caméra à balayage progressif de 12 bits (17). La matrice de pixels du capteur CMOS est composée de 1312×1082 pixels et fournit une résolution spatiale de 50 μm pour les données LEM projetées sur la zone de 70 mm de diamètre étudiée.

Dans ce travail, la fréquence d'acquisition est de 20 Hz avec un temps d'exposition de 43 ms. Un générateur d'impulsion numérique (*Digital Pulse Generator*) contrôle l'occurrence et le temps d'exposition du capteur CMOS en synchronisation avec l'ouverture de l'obturateur.

1.3.2. Quantification de la propension à la production de suie : calcul de la fraction volumique f_v des particules

Pour calculer la fraction volumique de suie en utilisant la technique 2D-LEM, il faut en premier lieu déterminer le coefficient d'extinction sur chaque pixel. A cette fin, une séquence de quatre images est requise :

1. Image avec flamme établie et avec laser allumé (WFWL) : intensité du faisceau laser atténué (I_λ^l)
2. Image avec flamme établie mais avec laser éteint (WFWOL) : intensité d'émission de la flamme augmentée de la radiation du fond ($I_\lambda^{f,b}$)
3. Image sans flamme mais avec laser allumé (WOFWL) : intensité non atténuée du faisceau laser (I_λ^0)
4. Image sans flamme ni laser (WOFWOL) : intensité de la radiation du fond (I_λ^b)

Une expérience se fait alors en prenant tout d'abord 300 images de la flamme dopée avec les vapeurs des combustibles modèle de Diesel et de Biodiesel à tester (alternativement 150 images avec la lumière laser et 150 sans la lumière laser) sur une période d'environ 16 secondes. Ensuite, la même procédure d'acquisition est réalisée en l'absence de flamme cette fois. Les quatre types d'images obtenues sont en réalité la moyenne de 150 images chacune.

De plus, une cinquième image appelée « mire » est également enregistrée permettant de définir les axes physiques x (r) et y (HAB) autour du brûleur où est établie la flamme non-prémélangée. Cette image est prise une seule fois au début de chaque expérience.

La **Figure 35** représente un exemple d'une série d'images prises lors d'une expérience d'acquisition avec l'image « mire » nécessaire pour la construction de l'échelle.

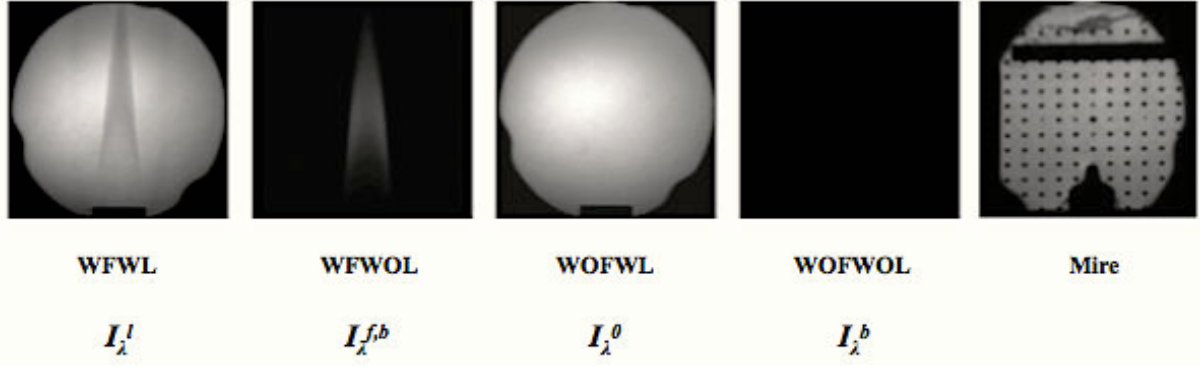


Figure 35 : Séquence de quatre images requises pour calculer la fraction volumique de suie avec l'image « Mire » pour la construction de l'échelle

Les matrices ainsi formées représentant l'intensité de la lumière à chaque pixel sont des valeurs de niveau comprises entre 0 et 4095 étant donné que la caméra utilisée opère avec un codage de 12 bits.

Par ailleurs, l'image de l'intensité du faisceau laser atténuée (I_λ^l) est corrigée en lui soustrayant l'image contenant l'intensité des émissions augmentée de celle de la radiation du fond ($I_\lambda^{f,b}$). D'autre part, l'intensité laser non atténuée est, elle, corrigée en lui soustrayant celle provenant uniquement de la radiation du fond (I_λ^b).

Les deux images ainsi obtenues sont utilisées alors pour calculer la transmissivité de la lumière.

En effet, pour une hauteur « z_j » au dessus du brûleur (HAB) donnée, et d'après la loi de Beer-Lambert, la transmission monochromatique pour un rayon donné « r », mesurée en terme de pixel, est liée au coefficient d'extinction local « κ », selon l'équation suivante :

$$\log\left(\frac{I_\lambda^l - I_\lambda^{f,b}}{I_\lambda^0 - I_\lambda^b}\right) = -\int_0^L \kappa_\lambda^{ext}(r_i, z_j) ds \quad \text{Équation 3.1}$$

Cependant, en tant que technique intégrale, les éléments de la distribution du coefficient « κ_λ^{ext} » se présentent sous forme intégrale. Pour calculer la distribution locale de ce coefficient, il faut appliquer une méthode de déconvolution a posteriori (ou inversion tomographique) afin de remonter au coefficient d'extinction local.

Une fois toutes les lignes j traitées, la théorie de Mie permet de transformer la distribution de champ des coefficients d'extinction locaux « $\kappa_{\lambda}^{ext}(r_i, z_j)$ » en fraction volumique de suie en supposant que les particules sont dans la limite de Rayleigh suivant l'équation :

$$f_v(r_i, z_j) = \frac{\lambda \kappa_{\lambda}^{ext}(r_i, z_j)}{6\pi E(m)} \quad \text{Équation 3.2}$$

où $E(m)$ est une fonction de l'indice de réfraction complexe m_{λ} de la suie. Sa valeur a été ajustée et vérifiée par Kashif et al. [40] et sera fixée à 0,27 pour cette étude.

Finale­ment, pour évaluer la tendance à la production de suie en terme d'indice YSI (*Yield Sooting Index*) des différents surrogates Diesel et Biodiesel sélectionnés pour cette étude, la fraction volumique maximale de suie $f_{v,max} = \max \{f_v(r, z_{meas}) | r \in [0, R]\}$, telles quelles sont directement produites dans la flamme, est mesurée pour une concentration en vapeur bien définie dans des flammes non-prémélangées de méthane dopées avec les vapeurs des combustibles à tester, comme préconisé par McEnally et Pfefferle [39] : pour une fraction volumique maximale de suie $f_{v,max}$ obtenue à une hauteur « z_{meas} » au dessus du brûleur, le YSI est calculé en utilisant l'Équation 1.3 (voir **Chapitre 1 Section 1.2.3.**).

Ici, l'échelle YSI a été définie en utilisant le n-heptane et l'isooctane comme carburants de référence. Les valeurs YSI de 0 pour le n-heptane et de 48,6 pour l'isooctane ont été attribuées.

1.4. Méthode de prélèvement et échantillonnage des particules de suie « modèles »

La **Figure 36** montre le système de prélèvement et de collecte des particules de suie « modèles » générées dans la flamme.

Dans cette étape, nous cherchons à recueillir des agrégats de suie matures qui ont subi tout le mécanisme de formation de suie dans la flamme. Pour ce faire, les débits massiques de chaque surrogate ont été contrôlés afin d'ouvrir la flamme et laisser échapper les particules. Ceci peut être accompli par une étape de dilution du gaz porteur avec un gaz inerte.

Le **Tableau 5** identifie les conditions stables dans lesquelles le prélèvement des particules de suie a été effectué. Dans ce travail, le gaz porteur a été dilué avec de l'azote (33,33% de CH₄ (pureté > 99,995%) / 66,67% de N₂ (pureté = 99,999%)). Ce mélange gazeux a été ensuite mélangé avec les vapeurs des différents surrogates testés et transporté tout au long de la ligne chauffée jusqu'au canal central du brûleur (voir **Figure 33**). Le niveau de dilution par N₂ a été ajusté de manière à atteindre les limites du Smoke Point, c'est-à-dire affaiblir le taux d'oxydation à la pointe de la flamme ce qui va conduire à l'émission des particules de suie expulsées avec les gaz de combustion (**Figure 36 (C)**).

Des échantillons de suie ont été prélevés dans la zone post-flamme par aspiration avec une pompe (**Figure 36 (A)**) sur un filtre à microfibrilles en verre ($\varnothing = 110$ mm) (**Figure 36 (B)**) placé dans une enceinte en verre et isolé de l'atmosphère environnante (**Figure 36 (D)**).

Le flux d'aspiration de la pompe a été réglé à un débit constant égal à 70 000 cm³/min afin d'obtenir le même empilement et entassement des particules de suie sur le filtre.

Le **Tableau 5** suivant regroupe l'ensemble des conditions maintenues constantes pour chaque prélèvement de suie « modèle ».

Paramètre	
Débit CH ₄ (cm ³ /min)	300
Débit N ₂ (cm ³ /min)	600
Débit d'aspiration (cm ³ /min)	70000

Tableau 5 : Paramètres maintenus constants lors de l'étape d'échantillonnage des particules de suie « modèle »

La suie « modèle » a été recueillie toutes les 45 minutes pour chaque surrogate, puis placée dans des flacons en verre qui ont été stockés à l'abri de la lumière dans un dessiccateur à température ambiante et sous atmosphère inerte.

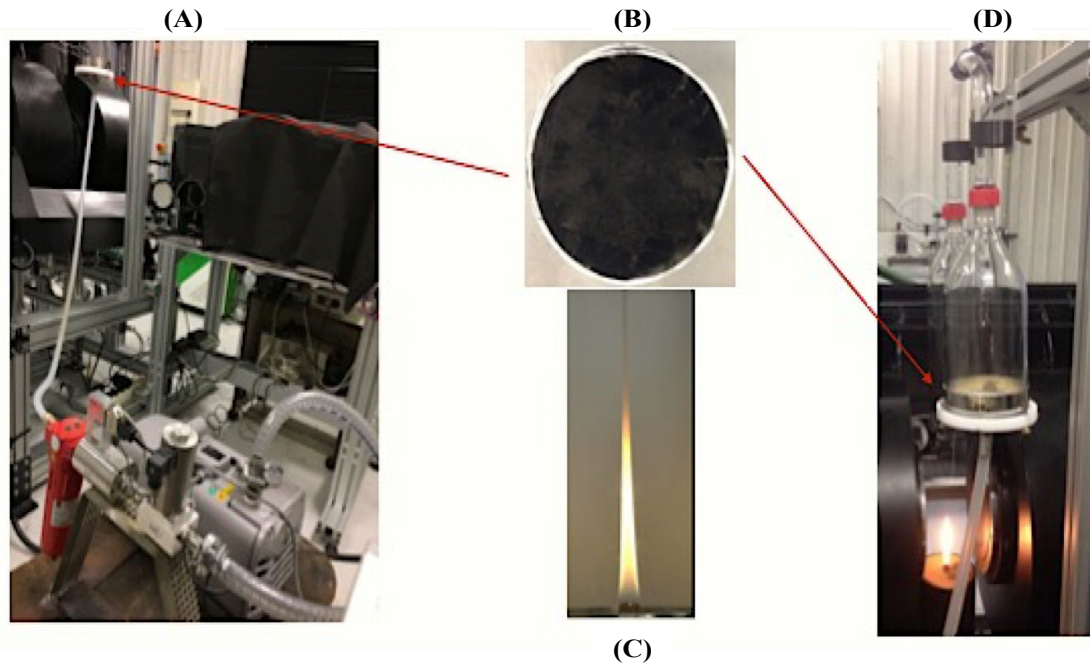


Figure 36 : Montage de prélèvement et d'échantillonnage des suies « modèles » : (A) contrôle du débit d'aspiration de la pompe, (B) filtre en microfibre de verre, (C) limites du smoke point (SP), (D) enceinte en verre

2. Carburants modèles : surrogates Diesel et Biodiesel

En raison de la complexité de la composition du carburant Diesel conventionnel, un mélange binaire représentatif du Diesel, noté « Aref » par la suite, contenant 70% en mole de n-décane et 30% en mole de α -méthyl-naphtalène « α -MN » a été préparé. Ce surrogate a été utilisé dans plusieurs travaux de recherche afin de simuler la combustion et reproduire le processus de formation de suie durant la combustion du Diesel commercial dans les moteurs [162–165].

Le décanoate de méthyle ($C_{11}H_{22}O_2$) noté « MD » par la suite a été sélectionné comme additif oxygéné dans cette partie. Ce dernier a été ajouté au carburant Diesel de référence « Aref » dans des proportions molaires de 3, 7, 15 et 30% pour obtenir ainsi les quatre surrogates Biodiesel nommés « MD3 », « MD7 », « MD15 » et « MD30 » respectivement.

Le **Tableau 6** présente les différents surrogates utilisés dans cette étude avec leurs compositions chimiques correspondantes.

Surrogates	Composition (% molaire)	Pourcentage d'additif (% molaire)
Aref	70% n-décane + 30% α -méthylnaphtalène	0 %
MD3	Aref + décanoate de méthyle	3 %
MD7	Aref + décanoate de méthyle	7 %
MD15	Aref + décanoate de méthyle	15 %
MD30	Aref + décanoate de méthyle	30 %

Tableau 6 : Composition des surrogates Diesel et Biodiesel

Par analogie, les suies générées par la combustion de ces substituts dans le brûleur seront appelées : suie « Aref », suie « MD3 », suie « MD7 », suie « MD15 » et suie « MD30 » par la suite.

3. Paramètres expérimentaux : conditions des flammes et prélèvement des suies « modèles »

Le dispositif expérimental permettant le remplissage sous vide des différents surrogates ainsi que le contrôle des flux gazeux arrivant au niveau du brûleur a été décrit en détail dans la partie précédente (voir **Section 1.2.** et **Figure 34**).

Ce système a été combiné avec une installation optique permettant la mesure de la fraction volumique des particules de suie telles qu'elles sont produites directement dans la flamme non-prémélangée selon la méthode d'extinction laser (LEM).

Le **Tableau 7** montre les paramètres expérimentaux qui ont été maintenus constants tout au long de cette étude.

Paramètre	
Pression (bar)	1,0
Température (°C)	20
Composition du gaz porteur	CH ₄ (100%)
Débit du gaz porteur (cm ³ /min)	210 ± 1,2
Débit du co-flow d'air (cm ³ /min)	60000 ± 360
Température de l'évaporateur (°C)	150 ± 1
Température de la ligne chauffée (°C)	180 ± 1
Références YSIs	YSI (n-heptane) =0 YSI (isooctane) =48,6

Tableau 7 : Paramètres expérimentaux maintenus constants pour l'évaluation du YSI

Pour établir la flamme laminaire non-prémélangée de méthane à pression atmosphérique, le débit de ce dernier a été maintenu constant à 210 cm³/min. Le jets co-courant formé d'air comprimé filtré a été utilisé comme oxydant avec un débit constant de 60 000 cm³/min.

De plus, la température de la ligne chauffée a été maintenue à 180°C et cela pour éviter la condensation des vapeurs des hydrocarbures dans la conduite menant jusqu'au canal central du brûleur. Par ailleurs, afin d'évaluer la tendance à la production de suie en terme d'indice YSI, le débit massique liquide de chaque surrogate étudié a été ajusté de manière à obtenir une fraction molaire de vapeur $X_{vap}=3,5\%$ (35 000 ppm) dans la flamme (voir **Tableau 8**) selon l'équation suivante (**Annexe 2**) :

$$\dot{m}_{Liq} = \frac{M_{Liq} \times \dot{m}_{Methane} \times X_{Vap}}{M_{Methane}(1 - X_{Vap})} \quad \text{Équation 3.3}$$

Avec : \dot{m}_{Liq} : Débit massique du liquide (g.h⁻¹)
 $\dot{m}_{Methane}$: Débit massique du méthane (g.h⁻¹)
 X_{Vap} : Fraction molaire en vapeur
 M_{Liq} : Masse molaire du liquide (g.mol⁻¹)
 $M_{Methane}$: Masse molaire du méthane (g.mol⁻¹)

Surrogate	Débit massique (g.h ⁻¹)
Aref	2,70
MD3	2,73
MD7	2,76
MD15	2,83
MD30	2,95
n-heptane	1,9
Isooctane	2,17

Tableau 8 : Débit massique des différents carburants liquides testés pour lesquels la fraction molaire de vapeur X_{vap} est de 3,5% dans l'écoulement combustible.

Pour l'étape de prélèvement des suies « modèles » on utilisera le dispositif présenté dans la **Figure 36**. On rappelle que dans cette étape le CH₄ est dilué avec de l'azote dans des proportions de 33,33% de CH₄ / 66,67% de N₂.

Le **Tableau 9** regroupe l'ensemble des débits massiques liquides correspondant à chaque surrogate testé et qui sont nécessaires pour atteindre une concentration de vapeur capable de franchir les limites du Smoke Point (*SP*) entraînant par conséquent l'ouverture de la flamme et l'émission des particules de suie.

Surrogate	Débit massique (g.h ⁻¹)	X_{vap} (%)
Aref	8,5	2,45
MD3	9,5	2,75
MD7	10,5	2,98
MD15	11,5	3,19
MD30	12,5	3,31

Tableau 9 : Débit massique et fraction molaire correspondante (X_{vap}) des différents surrogates nécessaire pour atteindre le *SP*

Nous remarquons que les débits des carburants et donc les concentrations en vapeur indispensables pour atteindre le *SP* varie d'un surrogate à l'autre. En effet, nous avons observé une augmentation de la taille de la flamme quand la teneur en additif croit de 3 à 30%.

4. Résultats et discussion :

4.1. Impact de la teneur en additif oxygéné sur la tendance à la production de suie du surrogate Diesel :

La tendance à la production de suie est un paramètre qui décrit le comportement d'un carburant particulier à produire des particules de suie. Cette tendance est définie comme la concentration maximale en masse de suie mesurée directement dans des flammes non-prémélangées de méthane.

Au cours de ce travail, on rappelle que la méthode d'extinction laser (2D-LEM) a été utilisée pour mesurer la fraction volumique bidimensionnelle des particules de suie susceptibles de se former dans la flamme.

La **Figure 37** montre la cartographie de la distribution des champs de fraction volumique des particules de suie (f_v (ppm)) produites directement dans la flamme non-prémélangée à des hauteurs différentes au-dessus du brûleur (HAB (mm)) pour chaque surrogate testé.

Nous rappelons que les essais ont été réalisés avec une fraction molaire en vapeur de carburant $X_{vap}=3,5\%$ (35 000 ppm).

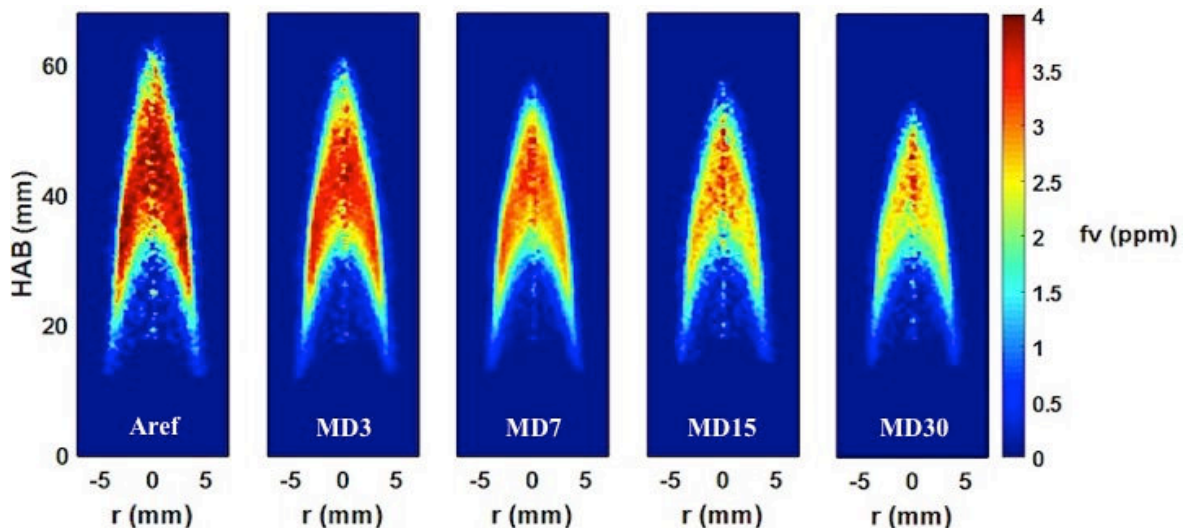


Figure 37 : Cartographie de la fraction volumique de suie dans la flamme non-prémélangée dopée avec 3,5% en mole de vapeur de surrogate Diesel « Aref » et Biodiesel « MD3 », « MD7 », « MD7 », « MD15 » et « MD30 »

D'après la **Figure 37**, on peut constater que le pic de la fraction volumique de suie tend à diminuer lorsque la concentration du composé oxygéné « MD » augmente respectivement de 3 à 30% dans le surrogate Diesel de référence « Aref ». En effet, on remarque que la fraction volumique maximale est presque divisée par deux lorsqu'on ajoute 30% du composé oxygéné dans le surrogate Diesel de référence : on passe d'une « $f_{v,max}$ » égale à 4 ppm pour le « Aref » à une « $f_{v,max}$ » égale à environ 2,3 ppm pour le « MD30 ». De plus, on observe une diminution d'environ 10 mm de la taille de la flamme établie au dessus du brûleur après addition de 30% du composé oxygéné.

D'après ces résultats, on peut donc supposer d'une manière qualitative que l'addition du méthyldécanoate entraîne une diminution de la formation de particules de suie dans la flamme.

Pour quantifier cette tendance, l'indice YSI a été calculé selon l'Équation 1.3 définie précédemment.

Une fois calculé, l'évolution du YSI a été tracée en fonction des différents surrogates testés (**Figure 38**).

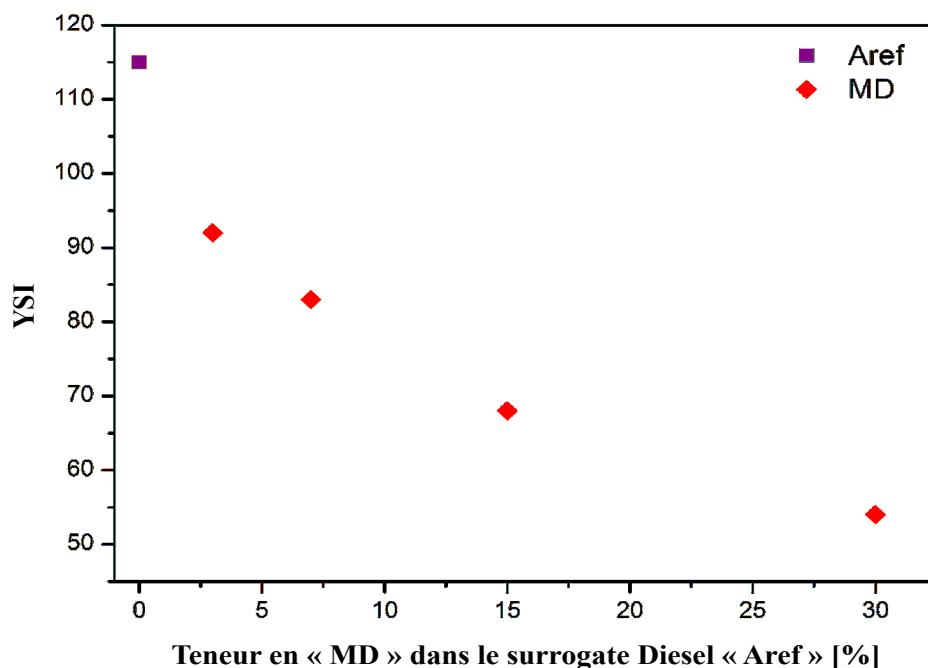


Figure 38 : Indices YSI des différents surrogates Diesel et Biodiesel testés. Les valeurs de référence 0 et 48,6 ont été respectivement attribuées au n-héptane et à l'isooctane.

Comme prévu, et selon la **Figure 38**, le surrogate Diesel « Aref » ne contenant aucun additif oxygéné détient le YSI le plus élevé (115) tandis que le surrogate Biodiesel « MD30 » obtenu

après addition de 30% du composé oxygéné « MD » possède la valeur de YSI la plus basse (54). Ces résultats sont en accord avec des travaux précédents trouvés dans la littérature [54–57,59,117]. Pour expliquer cette forte tendance de réduction de la formation des particules de suie avec l'augmentation de la concentration en composé oxygéné, plusieurs hypothèses pourraient être mentionnées.

En premier lieu, la réduction de la production de suie par addition du « MD » sur le surrogate Diesel « Aref » peut être attribuée à un effet de dilution. Ce dernier consiste à remplacer des composés aromatiques connus pour leur forte contribution à la formation de suie (α - MN) par des composés moins enclins à former des précurseurs de suie telles les chaînes paraffinées, et cela indépendamment de la concentration d'additif en question [54,55].

En second lieu, cette réduction de la formation de suie peut être liée à un autre effet chimique initié par la présence de la fonction ester contenu dans le décanoate de méthyle. En fait, deux explications peuvent être citées.

La première souligne une réduction de la formation des précurseurs de suie pendant le phénomène de pyrolyse. Selon Lin *et al.* [166], la pyrolyse du carburant contenant des espèces oxygénées, comme des alkylesters ou des radicaux alkyles identiques à ceux présents dans les surrogates Biodiesel utilisés dans cette étude, induit une production de monoxyde de carbone (CO) élevée. Comme ce dernier est stable dans ces conditions, il ne se décompose pas durant l'étape de pyrolyse. En d'autres termes, le carbone nécessaire pour former les précurseurs de suie sera moins disponible et la quantité de carbone moléculaire sera plus réduite.

La deuxième hypothèse met en évidence une phase d'oxydation plus marquée en raison de la présence abondante d'espèces radicalaires oxygénées telles que O^* et OH^* résultant de la pyrolyse des additifs oxygénés des surrogates Biodiesel « MD3 », « MD7 », « MD15 » et « MD30 » [117]. Par conséquent, plus la teneur en additif est élevée, plus il y aura de l'oxygène dans le milieu et plus le processus d'oxydation de la suie dans la flamme non-prémélangée s'améliore puisqu'il est observé dans le mécanisme général de formation des particules de suie dans une flamme [72] que la création des particules de suie et leur croissance est suivie par une étape d'oxydation [167]. Cela peut expliquer la diminution de la taille de la flamme avec l'augmentation de la teneur en composé oxygéné (voir **Figure 37**).

4.2. Caractérisations physico-chimiques des particules de suie : suie « modèle » et suie « réelle »

Dans cette partie, on s'intéressera aux propriétés et caractéristiques des suies « modèles » collectées au niveau du brûleur et des suies « réelles » récupérées au niveau d'un filtre à particules (FAP) d'un véhicule équipé d'un moteur Diesel.

Nous commençons tout d'abord par analyser chacune d'elles en utilisant les techniques de caractérisation physico-chimiques décrites dans la bibliographie.

Le but de l'ensemble de ces analyses est de déterminer, dans un premier temps, la distribution de taille des échantillons de suie, leur composition et leur structure pour ensuite étudier leur réactivité et essayer de corrélérer les résultats avec les propriétés obtenues pour chaque suie.

4.2.1. Suies « modèles » et suie « réelle » : origine et nomenclature

A. Suies « modèles » :

Comme mentionné précédemment, les suies « modèles » sont issues de la combustion des différents surrogates Diesel et Biodiesel dans les flammes non-prémélangées établies au niveau du brûleur axisymétrique à jets co-courants et à pression atmosphérique. Elles ont été collectées dans la région post-flamme sur un filtre à microfibres en verre placé dans une enceinte en verre et isolé de l'atmosphère environnante (voir **Figure 36**).

B. Suie « réelle » :

La suie « réelle » est obtenue au niveau d'un véhicule type poids-lourd (camion Volvo 19T) équipé d'un moteur Diesel 8L et d'un système de post traitement de type Euro 6 contenant un catalyseur d'oxydation Diesel (DOC), un filtre à particules (FAP) et un catalyseur de réduction sélective (SCR).

La production de suie « réelle » a été générée en conditions réelles de conduite par la combustion d'un carburant Euro 6 standard (EN 590) contenant 7% (en volume) d'esters méthyliques d'huile de colza (EMC ou FAME). Le roulage a été effectué selon un cycle de ville faiblement chargé (conditions hivernales, température ambiante entre 2 et 15°C) avec une vitesse moyenne de 25 km/h. Une fois le filtre à particules chargé, il a été démonté du véhicule puis la suie a été recueillie en soufflant le FAP pendant 15 min à l'aide d'un nettoyeur pneumatique (air comprimé). Cette suie « réelle » appelée « B7-BM-CA » par la suite nous a été fournie par le groupe Renault-Volvo Trucks.

4.2.2. Distribution de taille des particules :

La majorité des travaux ont analysé la distribution de taille des particules primaires (échelle nanométrique) formé dans la chambre de combustion des moteurs Diesel. Cependant, des informations très limitées sont disponibles concernant la distribution granulométrique des agrégats à l'échelle micrométrique de suie prélevés à la sortie d'échappement des moteurs Diesel [145,168–170].

Pour cette fin, la technique de granulométrie par diffraction laser dont le principe a été décrit dans le chapitre précédent (voir **Chapitre 2 Section 2.1.**) a été utilisée pour déterminer la distribution de la taille des échantillons de suie « modèles » et « réelle ».

Dans ce travail, cette distribution est représentée sous forme de courbes continues. Dans ce cas, la distribution de taille des particules est normalisée de telle sorte que l'aire délimitée par la courbe corresponde à 100%. L'axe de l'ordonnée ($dQ3(x)$) correspond alors au pourcentage de particules ayant un diamètre (en μm) bien défini sur l'axe de l'abscisse.

La **Figure 39** montre la distribution de tailles des agrégats de suie des différents échantillons.

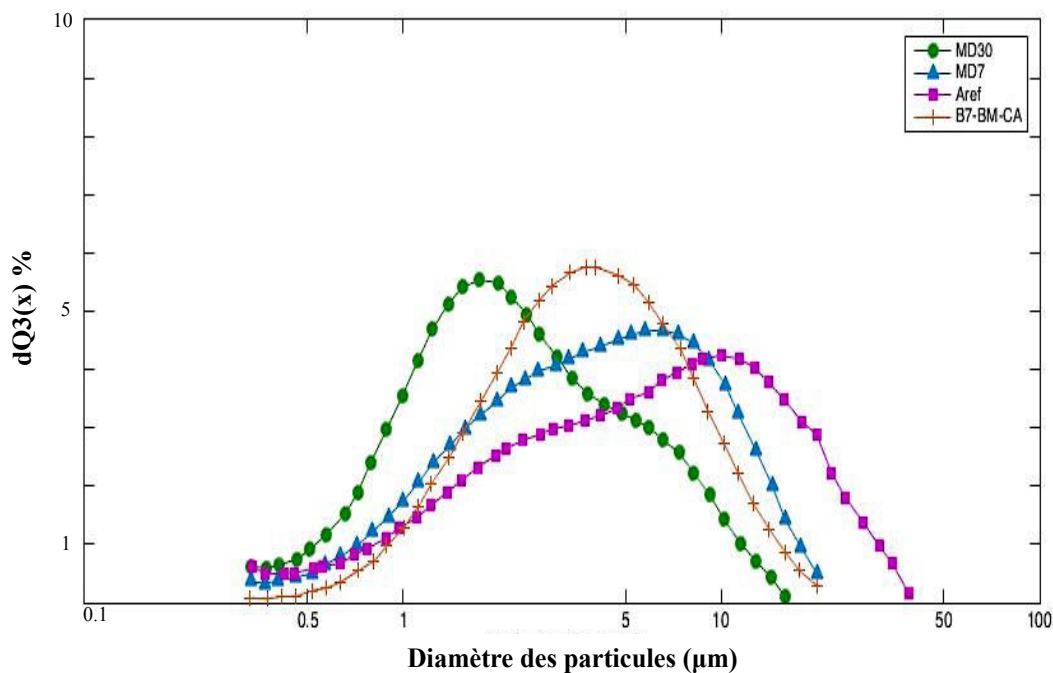


Figure 39 : Distribution de la taille des agrégats des quatre types de suie

D'après la **Figure 39**, on peut constater tout d'abord que les échantillons de suie ont des distributions de tailles différentes. Cependant, ils présentent tous une forme log-normale de distribution ce qui est en accord avec les résultats trouvés dans la bibliographie [145]. De plus, on remarque que les particules de suie « modèles » et « réelle » possèdent un diamètre de particules situé au dessus de 1 μm appartenant donc au « Coarse Mode ». Comme on a pu voir précédemment (voir **Chapitre 2 Section 2.1.**), ces particules sont donc majoritairement formées d'agrégats accumulés avec des molécules adsorbées.

En outre, nous pouvons constater que la suie « B7-BM-CA » présente la distribution de la taille la plus étroite et ne présente qu'un seul pic centré sur les particules dont le diamètre est proche de 4,5 μm . A l'inverse, les suies « modèles » (« Aref », « MD7 » et « MD30 ») présentent une distribution de taille bimodale et plus large que celle de la suie réelle.

Par ailleurs, la suie « Aref » semble avoir la distribution la plus large parmi les suies « modèles » avec un premier pic centré autour de 2,5 μm pour les petites particules, et un deuxième pic plus marqué regroupant une majorité de particules ayant un diamètre égal à 10 μm .

D'autre part, on peut noter que l'augmentation du pourcentage du composé oxygéné dans le surrogate Biodiesel entraîne un décalage de la distribution de taille des agrégats de suie vers les diamètres les plus petits par comparaison avec la suie « Aref » issue du surrogate Diesel.

Ainsi, pour la suie « MD7 » les deux pics sont centrés à 3 et 6 μm avec une distribution presque identique. Cependant, on remarque que pour la suie « MD30 », la répartition de taille entre les deux sommets des pics est inversée : la majorité des particules ont un très faible diamètre ($\approx 2 \mu\text{m}$) alors que le reste passe à un diamètre proche de 7 μm .

Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par Lin et *al.* [170] qui ont analysé l'impact de biocarburants de différentes origines sur la distribution de la taille des particules de suie émises par un moteur Diesel d'un véhicule poids-lourd. Ces auteurs ont trouvé que, comme dans notre cas, l'ajout de Biodiesel au carburant Diesel a tendance à diminuer la taille des particules de suie émises tout en augmentant légèrement la fraction des particules ayant un faible diamètre.

Le **Tableau 10** regroupe l'ensemble des diamètres des particules des différents échantillons trouvés en chaque pic.

Suie	Diamètre au 1 ^{er} pic (μm)	Diamètre au 2 ^{ème} pic (μm)
Aref	3	10
MD7	2,5	7
MD30	2	6
B7-BM-CA	4,5	

Tableau 10 : Répartition des diamètres des agrégats pour chaque échantillon de suie

Cette diminution de la taille des particules de suie « modèles » issues de la combustion des surrogates Biodiesel par rapport aux suies issues du surrogate Diesel de référence « Aref » est en corrélation avec les résultats de la fraction volumique des particules et la tendance à la production de suie mentionnés dans la partie précédente (**Section 4.1**). En effet, la présence des fonctions oxygénées contenues dans les surrogates Biodiesel entraîne une production plus élevée d'espèces radicalaires par phénomène de pyrolyse tel les radicaux O^* et OH^* . Ces derniers conduisent alors à une étape d'oxydation plus marquée pour les suies « MD7 » et « MD30 » que pour la suie « Aref » [117,167].

En outre, on peut souligner le rôle de l'effet de dilution mentionné dans le cas des surrogates Biodiesel qui engendre une réduction de la croissance des particules par phénomène de surface et par coagulation et cela à cause d'un manque dans la quantité de précurseurs de suie de type acétylène et HAP responsables de l'augmentation de la taille des particules [54,55].

Enfin, on peut déduire que les résultats trouvés concernant la distribution de taille des particules de suie « modèles » et « réelles » se trouvent dans la même plage de grandeur.

4.2.3. Composition des échantillons de suie :

La composition des échantillons de suie a été déterminée par analyse élémentaire CHONS, par ICP-OES pour le contenu en phosphore et par des analyses thermogravimétriques (ATG) sous air et sous azote pour le contenu en cendres, en eau et en composés organiques adsorbés et volatiles (SOF) (voir **Chapitre 2 Section 3.5.**).

Les profils des analyses thermogravimétriques sont présentés sur les **Figures 40 (A)** pour les analyses sous azote et sur la **Figure 40 (B)** pour les analyses sous air.

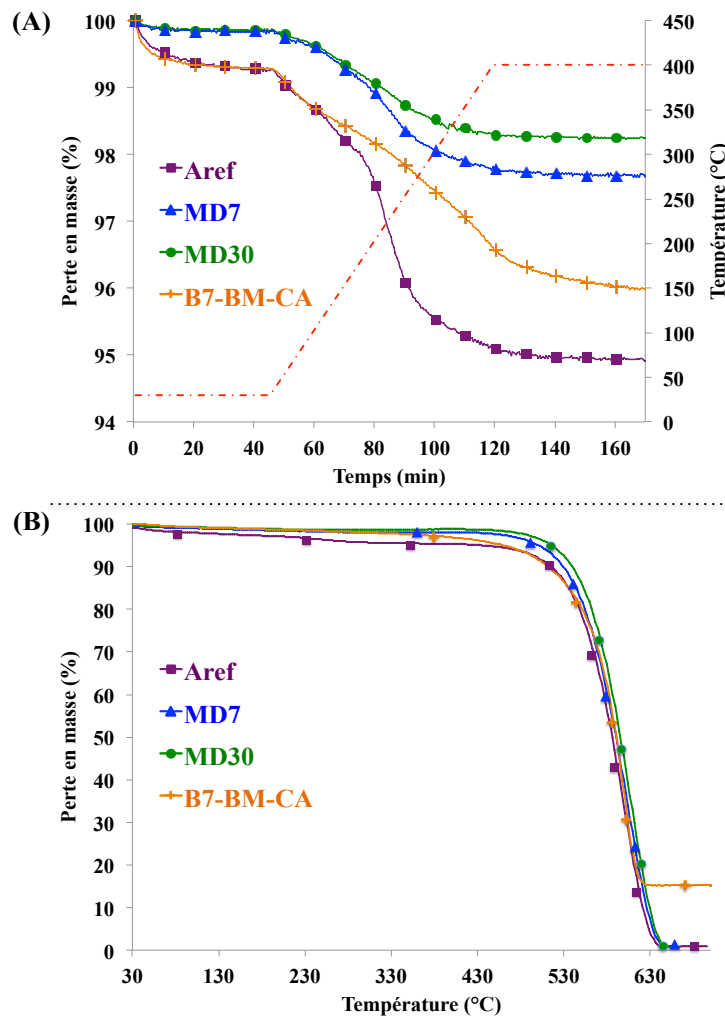


Figure 40 : Profils par thermogravimétrie (ATG) sous azote (A) et sous air (B) des différents échantillons de suie « modèles » et « réelle ». L'évolution de la température est présentée par les pointillés rouges.

Suie	%C ¹	%H ¹	%O ¹	%N ¹	%P ¹	%cendres ²	%H ₂ O ³	%SOF ⁴
Aref	87,51	0,76	6,02	0,22	n.d.	0,85	1,43	3,28
MD7	91,27	0,84	4,49	0,21	n.d.	0,91	0,46	1,82
MD30	93,79	0,73	2,96	0,20	n.d.	0,68	0,37	1,27
B7-BM-CA	72,88	0,38	11,22	0,17	0,8	10,77	1,38	2,4

¹Composition élémentaire CHONS + ICP-OES

²Déterminé de la perte de masse entre 20 et 700 ° C en ATG sous air

³Déterminé de la perte de masse entre 20 et 110 ° C en ATG sous azote

⁴Déterminé de la perte de masse entre 110 et 400 ° C en ATG sous azote

n.d.: non détecté

Tableau 11 : Composition des différentes particules de suie testées

Dans le **Tableau 11**, on remarque tout d'abord que pour les suies « modèles », le pourcentage de carbone augmente de 87,51% pour la suie « Aref » à 91,27% pour la suie « MD7 » et à 93,79% pour la suie « MD30 », ceci étant dû au fait que l'ajout d'additif oxygéné dans les surrogates Biodiesel entraîne une augmentation du contenu de carbone dans ces mélanges par rapport au surrogate Diesel de référence.

D'autre part, on constate que le pourcentage d'oxygène décroît avec la teneur en composés oxygénés : 6,02% pour la suie « Aref », 4,49% pour la suie « MD7 » et 2,96% pour la suie « MD30 ». Ces observations sont contradictoires avec ce qu'on vient de mentionner concernant l'évolution du contenu de carbone par addition de « MD ». Cette faible teneur en oxygène obtenue pour les suies Bio « MD7 » et « MD30 » peut être expliquée par une prédominance de l'étape d'oxydation par rapport à l'étape de formation de suie dans la flamme due à l'abondante présence des radicaux oxygénés formés au cours de l'étape de pyrolyse des surrogates Biodiesel [117,166]. Il semble alors que l'oxydation de la suie devienne plus importante lorsque l'ester méthylique « MD » est ajouté au surrogate Diesel « Aref ».

De plus, et d'après le **Tableau 9** on voit bien que le débit massique des surrogates Biodiesel nécessaire pour atteindre une concentration de vapeur capable de franchir les limites du Smoke Point (SP) (10,5 g.h⁻¹ pour « MD7 » et 12,5 g.h⁻¹ pour « MD30 ») est plus important

que celui du Surrogate Diesel « Aref » ($8,5 \text{ g.h}^{-1}$). Par conséquent, la taille des flammes contenant les vapeurs de « MD7 » et « MD30 » respectivement est plus grande que celle contenant « Aref », ceci implique donc un temps de résidence des particules dans la flamme plus important lors de la combustion des surrogates Biodiesel et donc une étape d'oxydation plus marquée.

Par ailleurs, aucun changement significatif dans la teneur en hydrogène n'est observé pour les suies « modèles » qui présentent encore un très faible taux de cendre (<1%).

Pour la suie « B7-BM-CA », le taux élevé en oxygène (environ 12%) et en cendre (11%) est en accord avec la composition d'une suie Biodiesel trouvée dans la littérature [119].

Finalement, on peut constater que le contenu en fraction organique soluble (SOF) des suies « modèles » (« Aref »: 3,28%; « MD7 »: 1,82%; « MD30 »: 1,27%) semble également être lié au pourcentage de l'additif « MD » : plus le pourcentage augmente, plus le contenu en SOF diminue. Cela s'explique par l'effet de dilution mentionné précédemment (voir **Section 4.1.**). Il faut noter que la suie « B7-BM-CA » présente une teneur en SOF très proche de celle des suies « modèles » (2,4%).

Pour conclure, on peut dire que même s'il existe des différences dans la teneur en oxygène et en cendres entre les suies « modèles » et la suie « B7-BM-CA », en général la composition des deux types de suie reste dans une échelle comparable.

4.2.4. Spectroscopie Raman :

Pour obtenir des informations concernant la structure des particules, qui peut influencer la réactivité des suies, l'analyse par spectroscopie Raman a été effectuée. Cette technique non destructive est sensible aux structures moléculaires ainsi qu'aux structures cristallines, et permet donc de faire le point sur l'ordre structural et le taux de graphitisation de la suie.

L'ensemble des spectres Raman présentés dans la **Figure 41** montre les bandes caractéristiques du graphite à environ 1340 cm^{-1} (bande D) et 1585 cm^{-1} (bande G) [116,148,152].

En spectroscopie Raman, le rapport d'intensité entre les bandes D et G (I_D/I_G) ainsi que l'écart entre la bande G et celle du graphite idéal (1580 cm^{-1}) nous renseignent sur les défauts structuraux dans le plan basal des couches du graphène et par conséquent sur le degré d'organisation du carbone dans la structure interne de la suie [146].

En effet, une structure moins ordonnée ou amorphe se traduit par un rapport d'intensité I_D/I_G élevé, alors qu'un éloignement de la bande G par rapport à la position du graphite idéal (1580 cm^{-1}) nous renseigne sur la diminution de la taille des feuillets graphitiques [115,148,150,151,171].

De plus, l'intensité du pic de la bande défectueuse D peut nous informer sur la taille des particules : plus ce pic est intense, plus la taille des particules de suie est petite et plus la microstructure carbonée est amorphe [116,146].

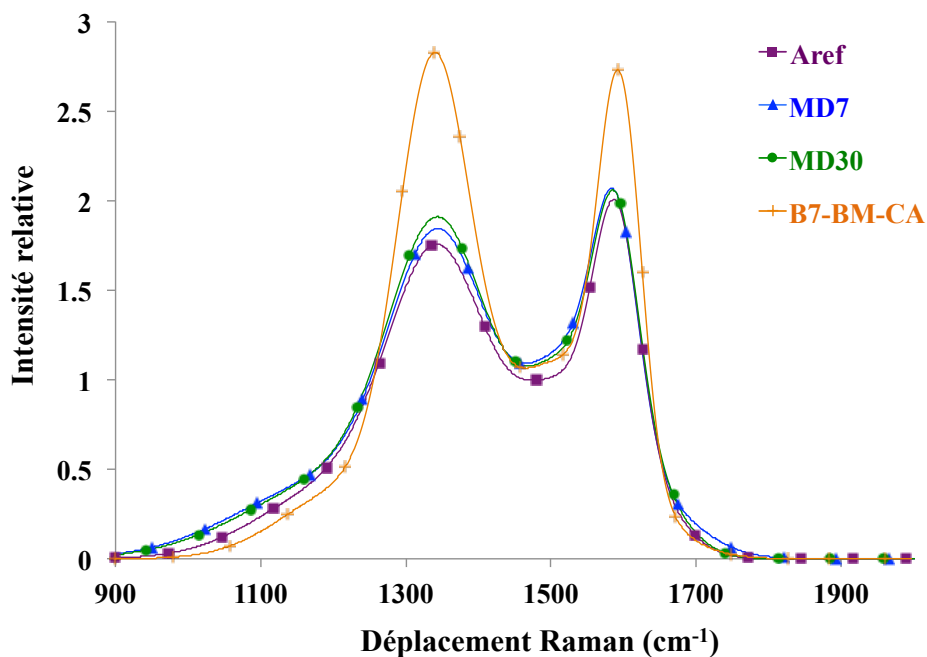


Figure 41 : Spectre Raman des suies « modèles » : « Aref », « MD7 » et « MD30 » et suie « réelle » « B7-BM-CA »

Suie	Intensité relative		Déplacement Raman (cm^{-1})		I_D/I_G
	D	G	D	G	
Aref	1,74	2,02	1343	1585	0,86
MD7	1,83	2,07	1345	1584	0,88
MD30	1,91	2,06	1344	1584	0,93
B7-BM-CA	2,82	2,75	1341	1591	1,02

Tableau 12 : Calcul des degrés d'organisation du carbone pour les trois suies « modèles » « Aref », « MD7 » et « MD30 » et la suie « réelle » « B7-BM-CA »

A partir de la **Figure 41** on remarque tout d'abord que les suies « modèles » « MD30 » présentent une intensité de pic D (1,91) légèrement supérieure à celle des suies « MD7 » (1,83) et « Aref » (1,74). En revanche, l'ordre de grandeur du rapport des intensités I_D/I_G ne subit pas une évolution importante et il est presque identique pour chacune des suies : « MD30 » (0,93), « MD7 » (0,88), « Aref » (0,86). De même, le décalage de la bande G par rapport à la position de la bande du graphite idéal (1580 cm^{-1}) pour ce type de suie est quasiment identique.

On peut donc retenir de ces résultats que malgré les petites différences observées au niveau de la quantité de défauts, la taille des feuilletts graphitiques est semblable et les structures des trois suies « modèles » restent assez proches.

Pour la suie « réelle » (B7-BM-CA), on remarque que les intensités relatives des pics D (2,82) et G (2,75) sont supérieures à celles des suies « modèles » mais cela n'affecte pas le rapport d'intensité qui reste presque identique.

On peut donc déduire que la structure des suies « modèles » et « réelles » est très similaire et on peut supposer alors qu'elle affecte peu ou pas la réactivité des suies.

4.2.5. Réactivité des particules de suie : analyse par oxydation en température programmée TPO

La réactivité des suies « modèles » et « réelles » a également été étudiée par oxydation en température programmée sous différents mélanges gazeux réactifs. Ces derniers ont été sélectionnés de sorte à représenter l'ensemble des gaz d'échappement trouvés dans le système de post-traitement pendant la régénération active et passive du filtre à particules dans des conditions réelles de conduite (voir **Chapitre 1 Section 3.**).

Cette oxydation peut s'effectuer par des espèces oxydantes classées en deux catégories : les oxydants « forts » parmi lesquels figurent l'oxygène (O₂) et le dioxyde d'azote (NO₂) ; et les oxydants « faibles » englobant des réactifs comme la vapeur d'eau (H₂O). Les mécanismes d'oxydation des particules de suie en présence d'oxygène (O₂), du dioxyde d'azote (NO₂) ainsi que l'influence de la vapeur d'eau (H₂O) ont été bien détaillés dans le **Chapitre 1 Section 2.3.**

Le but de ces analyses sera donc de comparer la réactivité des différentes suies « modèles » entre elles et avec la suie « réelle » pour ainsi essayer d'établir un ordre de réactivité par rapport à la température maximale d'oxydation qui correspond à la température maximale d'émission de CO et de CO₂ [172].

Ainsi, lors de chaque expérience, la vitesse d'oxydation spécifique de carbone de suie initialement introduit ($V_{spé}$ en mg/(s.g_{init})) a été calculée à partir des émissions du CO et du CO₂ (X_{CO} et X_{CO_2} en ppm) selon l'équation suivante :

$$V_{spec} = \frac{(X_{CO} + X_{CO_2}) \times D \times M_C}{10^6 \times 3600 \times V_M \times m_{C,ini}} \quad \text{Équation 3.4}$$

Où, X_{CO} : Fraction molaire de CO (ppmv)

X_{CO_2} : Fraction molaire de CO₂ en (ppmv)

D : Débit gazeux total (L/h)

M_C : Masse molaire du carbone (mg.mol⁻¹)

V_M : Volume molaire = 22.4 L/mol

$m_{C,ini}$: Masse initiale de suie introduite dans le réacteur en gramme

Le **Tableau 13** regroupe l'ensemble des mélanges gazeux utilisés pour effectuer les analyses TPO avec leur composition, le débit total, la masse de la suie introduite et la rampe de température.

Mélange Gazeux	Composition des gaz	Débit (L/h)	Masse de suie (mg)	Rampe (°C/min)
O ₂	9 % b.v. O ₂ dans Ar	15	5	10
NO ₂	400 ppmv NO ₂ dans N ₂	90	15	5
NO ₂ +O ₂	400 ppmv NO ₂ + 10 % b.v. O ₂ dans N ₂	90	15	5
NO ₂ +O ₂ +H ₂ O	400 ppmv NO ₂ + 10 % b.v. O ₂ + 4 % b.v. H ₂ O dans N ₂	90	15	5

Tableau 13 : Conditions expérimentales des analyses TPO

Les **Figures 42 A-B-C-D** ci-dessous montrent l'évolution de la vitesse d'oxydation ramenée à la masse initiale des échantillons de suie testés en fonction de la température.

Comme les analyses en présence d'oxygène ont été réalisées dans des conditions différentes que celles effectuées en présence des autres mélanges gazeux oxydants (NO₂, NO₂+O₂, NO₂+O₂+H₂O), une nouvelle échelle a été établie pour ces derniers afin de clairement distinguer l'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température.

La **Figure 43** présente donc les profils avec une échelle ajustée des TPO des échantillons de suie sous : NO₂ (**Figure 43 A**), NO₂+O₂ (**Figure 43 B**), NO₂+O₂+H₂O (**Figure 43 C**).

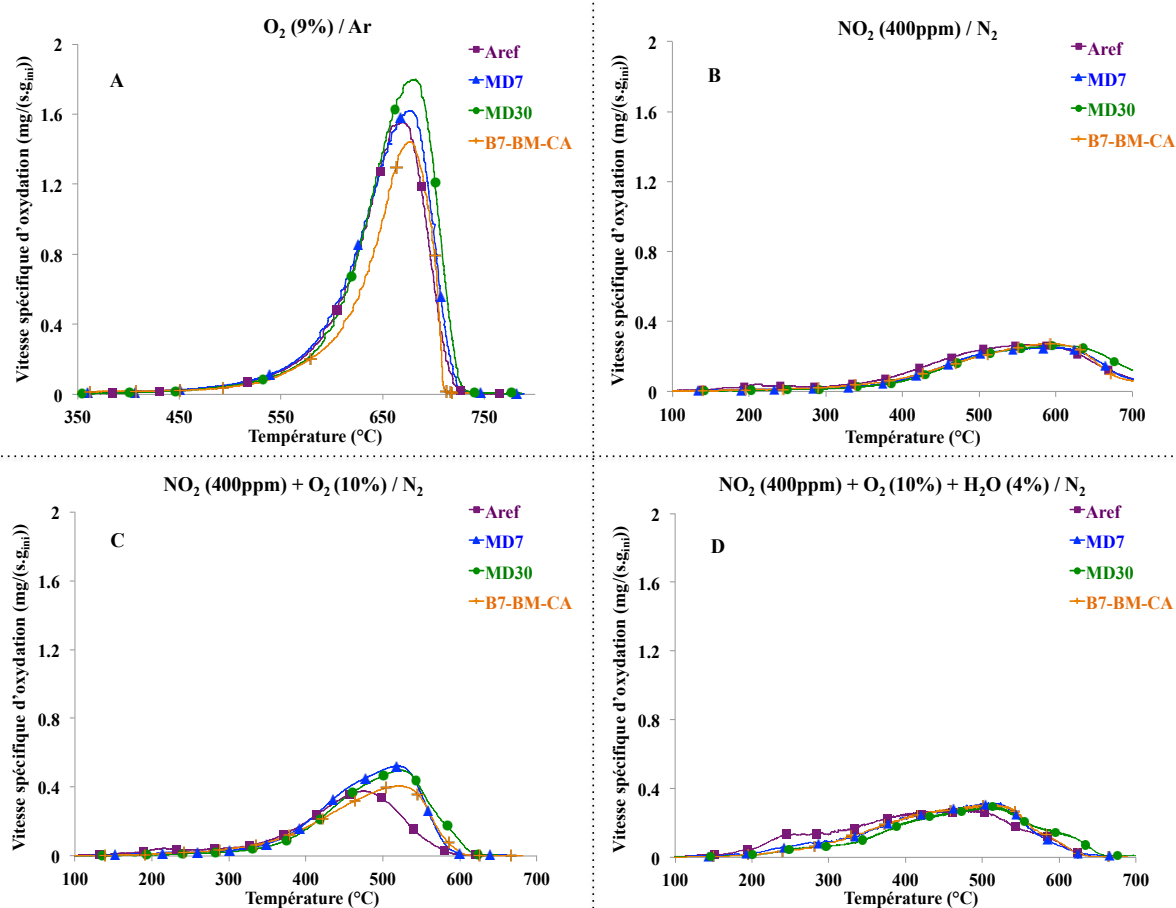


Figure 42 : TPO des suies « modèles » et « réelle ». (A) montée de température de l'ambiante à 800 $^{\circ}\text{C}$ avec une rampe de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -5mg de suie, 15 L/h (9% d' O_2 et 91% d'Ar) ;(B)-(C)-(D)) montée de température de l'ambiante à 700 $^{\circ}\text{C}$ avec une rampe de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -15mg de suie,90 L/h

Dans les TPOs, nous pouvons observé tout d'abord que quel que soit le mélange réactionnel, la suie « Aref » est légèrement plus réactive que la suie « MD7 » qui est à son tour plus réactive que la suie « MD30 ». De plus, on remarque que sous n'importe quel mélange oxydant, la réactivité de la suie « B7-BM-CA » est très proche de celle de la suie modèle Bio « MD7 » en terme de température d'oxydation maximale.

Ces résultats sont cohérents avec la composition des suies obtenue par analyse élémentaire et analyse thermogravimétrique (**Tableau 11**). En fait, la suie « Aref » contient le pourcentage d'oxygène le plus élevé (6,02%) et le % de fraction organique (SOF) le plus important (3,28%) suivie respectivement de la suie « MD7 » (%O = 4,49 ; %SOF = 1,82) puis de la suie « MD30 » (%O = 2,96 ; %SOF = 1,27). Ceci est en accord avec des études antérieures qui ont montré que la teneur en oxygène incorporé dans les particules de suie est proportionnelle à leur réactivité [66,117,118,127] et que la fraction organique (SOF) facilite l'ignition de l'oxydation des suie en augmentant la surface interne des particules par ouverture et développement des micropores dans laquelle l'agent oxydant pourrait facilement pénétrer et réagir [21,101,120–122].

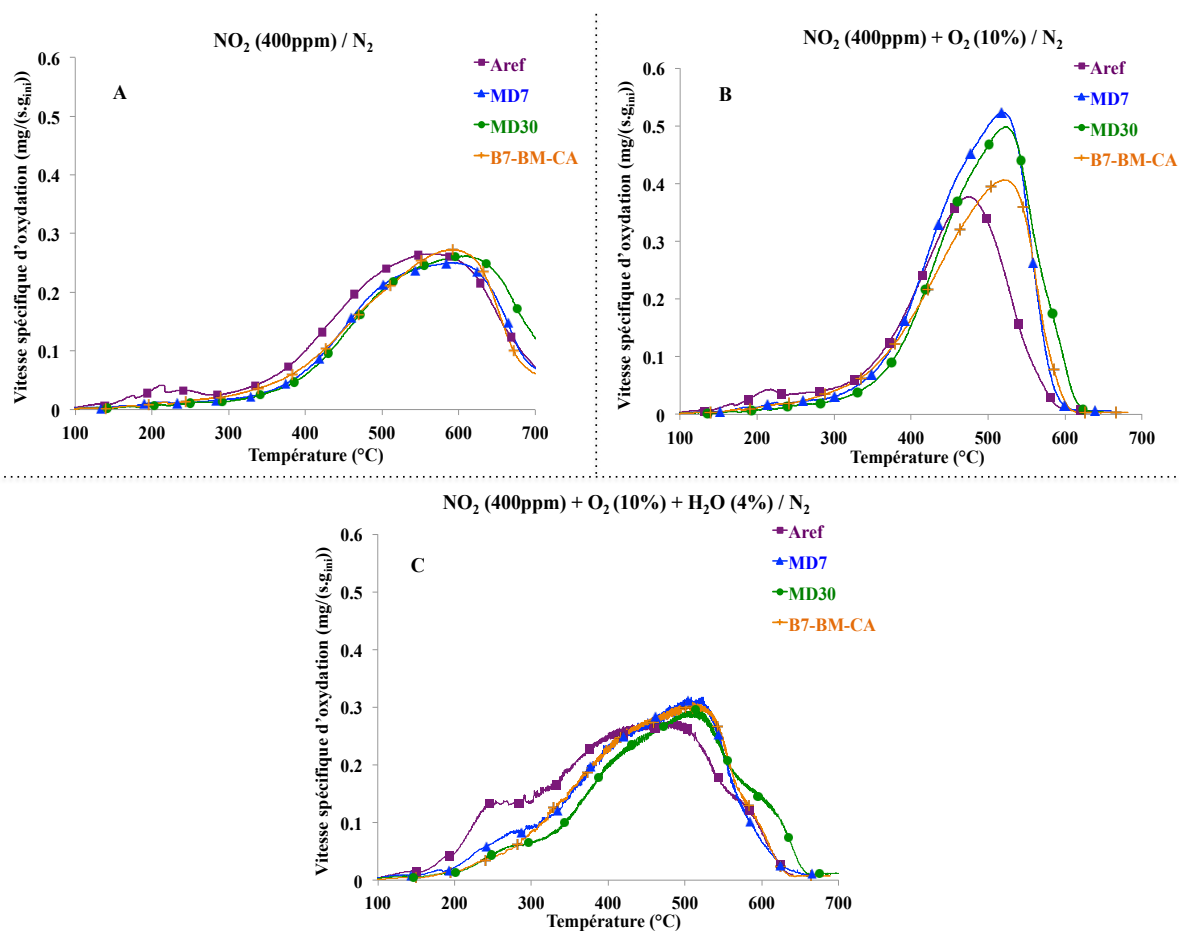


Figure 43 : TPO des quatre suies avec échelle ajustée ;(A)-(B)-(C) montée de température de l'ambiante à 700°C avec une rampe de 5°C/min-15mg de suie, 90 L/h

Par ailleurs, on remarque que la vitesse spécifique d'oxydation ainsi que la température maximale d'oxydation dépendent du mélange gazeux réactionnel.

En présence d'oxygène (**Figure 42 A**), l'oxydation de la suie commence vers 500°C, atteint un maximum aux alentours de 680°C et s'achève vers 750°C, alors qu'en présence de dioxyde d'azote (**Figure 43 A**) l'oxydation de la suie débute à des températures plus basses vers 300°C, atteint un maximum à environ 600°C, mais on remarque que l'oxydation complète des particules de suie n'est pas réalisée à des températures plus élevées (700°C).

De plus, toutes les TPO sous un mélange gazeux contenant du NO_2 (**Figure 43 A-B-C**) présentent un épaulement aux alentours de 250°C. Ce dernier peut être attribué à la réaction d'oxydation de la fraction organique soluble (SOF) par le NO_2 [105]. En effet, cet épaulement est plus prononcé lorsque la teneur en SOF est plus élevée (**Tableau 11**).

Ces observations sont en accord avec la bibliographie. Plusieurs études ont rapporté que le NO_2 est un oxydant plus actif que O_2 à basses températures (inférieures à 450°C) mais à hautes températures le NO_2 se décompose en NO et devient donc inactif et incapable d'oxyder la totalité des particules [21,22,95–98].

En outre, ce décalage de la température d'initiation peut être expliqué par l'existence de deux processus d'oxydation différents selon l'oxydant en question [103,106]. En présence d' O_2 la suie subit un mode de combustion interne qui se déroule en deux étapes d'oxydation complémentaires : la première consiste à l'ouverture et au développement des micropores de surface, et la deuxième, plus lente, attribuée à la diffusion et la pénétration d' O_2 à l'intérieur de la particule pour oxyder le noyau amorphe [87,104,107]. Cette diffusion en phase solide (carbone solide du noyau) de l'oxygène via les pores contribue de manière significative à un ralentissement de la vitesse d'oxydation spécifique des suies. D'autre part, le NO_2 réagit immédiatement après contact avec la surface, conduisant à un processus de combustion externe durant lequel la surface extérieure des particules de suie est entièrement oxydée [90,105].

Par ailleurs, on remarque que l'addition de 10% d' O_2 dans un flux de gaz oxydant contenant 400 ppm de NO_2 (**Figure 43 B**) favorise l'oxydation des particules de suie. Cela est dû à la formation supplémentaire de complexes oxygénés réactifs sur le carbone de surface [89,94,95,102] (voir **Chapitre 1 Section 2.3.2.**).

Finalement, dans la **Figure 43 C** on observe que la réaction d'oxydation des particules de suie est renforcée par la présence d'eau dans le flux de gaz oxydant : la suie « Aref » atteint, à 300°C par exemple, une vitesse d'oxydation trois fois plus grande en présence d'eau que sous NO_2+O_2 seulement. Cet effet promoteur de l'eau à basse température a été signalé par plusieurs études [100,108,109] et il a été attribué à la formation d'intermédiaires réactionnels de type acide nitrique (HNO_3) et nitreux (HNO_2) qui initient la réaction d'oxydation directe entre le carbone et NO_2 . Il faut noter que l'eau consommée pour la formation de HNO_3 et HNO_2 est régénérée au cours de la réaction de surface de carbone et agit donc comme un catalyseur d'oxydation de suie (voir **Chapitre 1 Section 2.3.2.**).

Cependant dans le mélange $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ (**Figure 43 C**), un profil différent de TPO est observé, avec cette fois la présence de deux pics d'oxydation : le premier à basse température vers 500°C attribué à l'oxydation des sites de carbone amorphe (Bande D du spectre Raman à environ 1350 cm^{-1}) et le deuxième à des températures plus élevées vers 600°C correspondant à l'oxydation des sites de carbone graphitique (Bande G du spectre Raman à environ 1580 cm^{-1}).

Pour déduire, nous avons trouvé que quelques soient les conditions expérimentales utilisées, et en se basant sur la température maximale d'oxydation (T_{max}), la réactivité des particules de suie diminue quand la concentration en composés oxygénés augmente dans le surrogate Biodiesel. Ainsi, on a trouvé que la réactivité de la suie réelle « B7-BM-CA » obtenue par la combustion dans un moteur Diesel d'un véhicule type poids lourd d'un carburant Euro 6 standard (EN 590) contenant 7% (en volume) d'esters méthyliques d'huile de colza (EMC ou FAME) et équipé d'un filtre à particules est très proche de celle de la suie modèle « MD7 » issue de la combustion au niveau du brûleur du surrogate Biodiesel contenant 7% d'additif oxygéné.

D'après ces résultats, un ordre de réactivité pour les quatre suies testées pourrait donc être établi : « Aref » > suie « MD7 » \approx suie « B7-BM-CA » > suie « MD30 ».

Par ailleurs, on a révélé que pour chaque échantillon de suie testé, l'ordre de réactivité des mélanges gazeux utilisés est le suivant : $\text{O}_2 < \text{NO}_2 < \text{NO}_2+\text{O}_2 < \text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$, ce qui est en accord avec la bibliographie où le NO_2 est identifié comme un oxydant plus puissant que le O_2 et où l'eau se comporte comme un catalyseur pour la réaction d'oxydation des suies.

Pour conclure, on peut dire que la composition du carburant de référence ainsi que le mode de production des particules de suie sont les facteurs primordiaux qui affectent directement les propriétés des particules de suie produites et par conséquent leur réactivité.

Dans notre étude sur des particules de suie modèles générées au niveau d'un brûleur académique de type *Santoro*, nous avons montré que l'ajout du composé oxygéné « MD » à un surrogate Diesel « Aref » de référence aboutit à la formation de particules de suie « Bio » qui sont plus petites en taille et moins réactives, ce qui pose des problèmes concernant l'efficacité du filtre à particules à éliminer ce genre de particules qui peuvent donc être émises dans l'atmosphère et affecter la qualité de l'air et la santé humaine.

5. Montage expérimental à pression modérée :

Pour se rapprocher du procédé réel de production de suie et donc évaluer l'impact de la pression sur la formation, les propriétés et la réactivité des particules, un dispositif expérimental permettant le fonctionnement stationnaire du brûleur de type *Santoro* sous pression modérée (1 à 10 bar) a été développé.

La **Figure 44** donne une vue générale de la chambre de combustion conçue pour l'étude des flammes non-prémélangées établies sur le brûleur axisymétrique à jets co-courants fonctionnant sous pression.

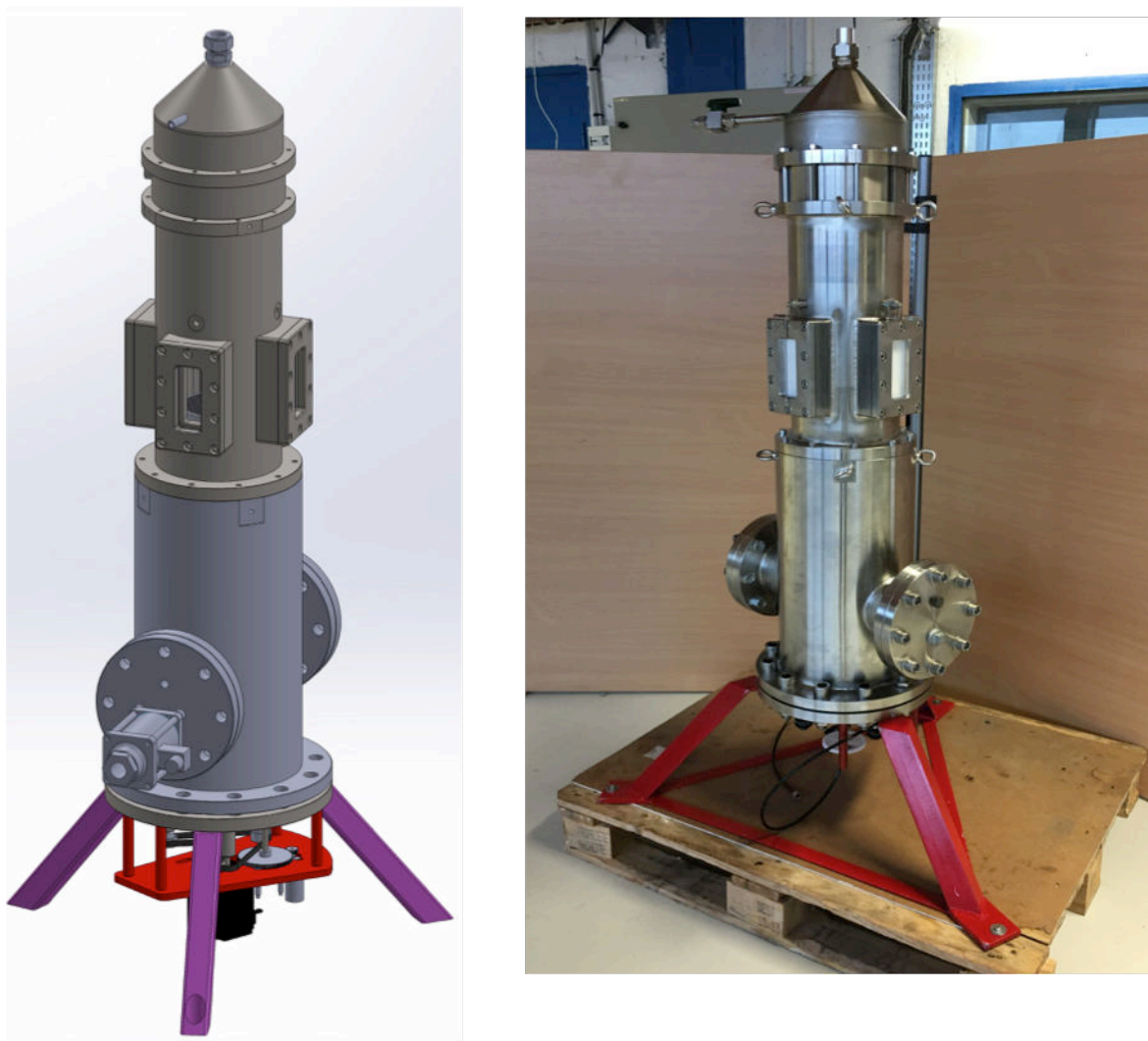


Figure 44 : Vue d'ensemble du montage du brûleur à pression modérée.

Cette chambre est constituée de trois principaux blocs en acier étanche comme le montre la **Figure 45** ci-dessous.

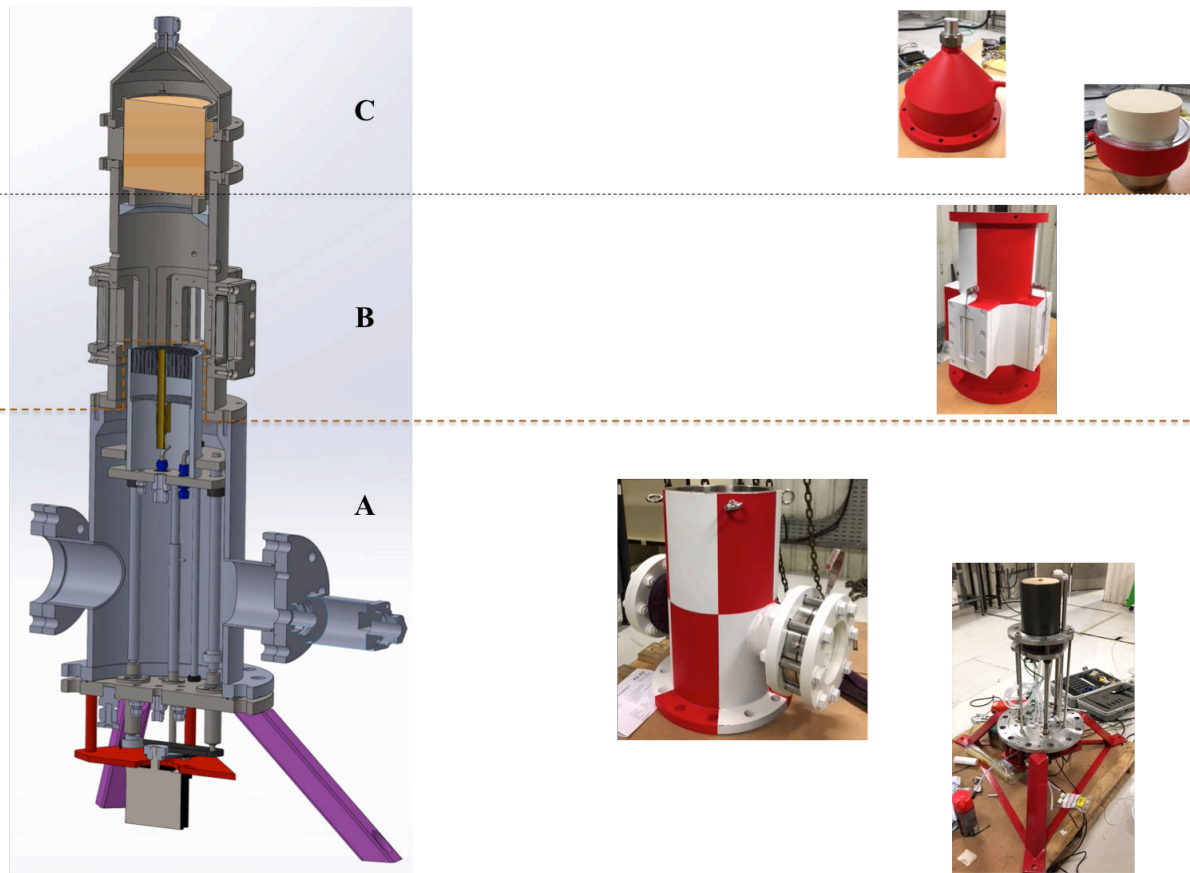


Figure 45 : Coupe longitudinale de la chambre de combustion sous pression montrant les différents blocs du montage : **(A)** Enceinte contenant le brûleur ; **(B)** Accès optique à travers des hublots ; **(C)** Récupération des suies sur babyFAP.

Le premier bloc **(A)** est formé d'une enceinte contenant le disque de rupture et renfermant le brûleur. Les flux d'air, du méthane et des vapeurs des hydrocarbures sont introduits de la même manière que celle décrite dans la partie précédente du montage à pression atmosphérique (voir **Section 1.**). Cependant, des aménagements spécifiques sont nécessaires : la base de cette enceinte est équipée de deux petits moteurs. Un pour contrôler la montée et la descente du brûleur, et l'autre pour assurer l'allumage de la flamme par une étincelle électrique. La montée en pression est assurée par le jet d'air dans le co-courant. Par ailleurs, cette enceinte contient une vanne manuelle qui permet de régler la pression dans la chambre. Ainsi, la régularisation de la pression dans l'enceinte est assurée par un transducteur numérique de pression associé à une vanne de décharge.

A noter que la chambre est fixée sur un châssis attaché au sol pour raison de sécurité.

Le deuxième bloc (**B**) est formé d'une enceinte permettant l'accès optique et le passage du faisceau laser à travers des hublots en quartz.

Le troisième bloc (**C**) est coiffé par un couvercle faisant office de collecte des particules de suie sur un babyFAP de dimension 1×3 inches.

6. Conclusions :

Dans ce chapitre, nous avons montré que les surrogates Biodiesel contribuent à la diminution de la formation des particules de suie dans les flammes non-prémélangées. Ainsi, cette forte tendance à la réduction de la production de suie est d'autant plus importante lorsque la teneur en additif oxygéné augmente dans le surrogate Diesel de référence.

Les suies produites par la combustion de ces surrogates au niveau d'un brûleur axisymétrique à jets co-courants de type *Santoro* générant des flammes non-prémélangées à pression atmosphérique ont été caractérisées et leur réactivité a été étudiée. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- La distribution de taille des particules de suie « modèles » tend à diminuer lorsque la concentration en additif oxygéné augmente : la suie « MD30 » contenant le pourcentage le plus important (30%) possède la distribution de taille la plus étroite et la majorité de ces particules a un très faible diamètre centré à environ 2 μm .
- Les échantillons de suie présentent une structure carbonée très similaire confirmée par les analyses des spectres Raman.
- La suie « Aref » du surrogate Diesel de référence possède la teneur en oxygène moléculaire (6,02%) et le pourcentage en fraction organique soluble (SOF) (3,28%) les plus élevés, suivie respectivement des suies « MD7 » contenant 7% d'additif oxygéné puis « MD30 » contenant 30% d'additif.
- La réactivité importante de la suie « Aref » a été corrélée avec sa composition en oxygène et fraction organique soluble (SOF) ainsi qu'avec le mode de production (le plus faible débit de carburant pour l'ouverture de la flamme, taille des flammes plus petite)

- L'ordre de réactivité trouvé en fonction des mélanges gazeux utilisés est le suivant :
 $O_2 < NO_2 < NO_2 + O_2 < NO_2 + O_2 + H_2O$
- Le même ordre de réactivité a été retrouvé pour les différents échantillons de suie testés et cela quelque soit la composition du mélange gazeux oxydant et les conditions d'oxydation, avec :
 suie « Aref » > suie « MD7 » \approx suie « B7-BM-CA » > suie « MD30 ».

Finalement on a pu montrer qu'avec le dispositif expérimental utilisé pour la génération des suies, on arrive à produire des suies « modèles » par combustion de surrogates Diesel et Biodiesel qui ont des propriétés physico-chimiques et un comportement vis-à-vis de l'oxydation très proche d'une suie « réelle » « B7-BM-CA » collectée au niveau d'un filtre à particules d'un véhicule Diesel fonctionnant dans des conditions réelles de conduite (**Tableau 14**). Par conséquent on peut considérer que les suies générées sur le brûleur peuvent servir comme modèle approprié pour des études plus approfondies.

Paramètre Échantillon	Diamètre moyen des particules	Taux de cristallinité	T _{max} oxydation (9% O ₂)	T _{max} oxydation (400ppm NO ₂)	T _{max} oxydation (400ppm NO ₂ + 10% O ₂)	T _{max} oxydation (400ppm NO + 10% O ₂ + 4% H ₂ O)
Suie modèle « MD7 »	4,75 μm	I _p /I _G = 0,88	676 °C	595 °C	518 °C	T _{max, 1} = 515 °C T _{max, 2} = 584 °C
Suie réelle « B7-BM-CA »	4,5 μm	I _p /I _G = 1,02	675 °C	592 °C	518 °C	T _{max, 1} = 513 °C T _{max, 2} = 583 °C

Tableau 14 : Comparaison entre suie modèle « MD7 » et suie réelle « B7-BM-CA »

Chapitre 4 : Impacts de la longueur de la chaîne carbonée et de la teneur d'esters méthyliques sur la tendance à la production des particules de suie et leur réactivité

Dans ce chapitre, on vise à évaluer, dans une première partie, l'impact combiné de la longueur de la chaîne carbonée et de la concentration en esters méthyliques sur les tendances des surrogates Diesel et Biodiesel à produire des particules de suie sur le brûleur de *Santoro*.

Dans une seconde partie, on va s'intéresser à l'étude de la réactivité des suies susceptibles de se former par combustion de ces différents surrogates.

Ainsi, des flammes non-prémélangées ont été établies sur le même brûleur axisymétrique à jets co-courants de type *Santoro* (voir **Chapitre 3 Section 1.1**). Ces flammes non-prémélangées de méthane ont été dopées dans un premier temps avec les vapeurs des différents surrogates Diesel et Biodiesel dans des proportions bien définies afin d'évaluer l'impact de chaque mélange sur la propension à la production de suie en terme d'indice YSI.

Dans un second temps, les suies « modèles » collectées ont été caractérisées par différentes techniques physico-chimiques afin de tirer des informations sur leur taille, leur composition, leur morphologie, leur structure et leur réactivité.

1. Introduction

Comme décrit dans le chapitre bibliographique (**Chapitre 1**), la composition, la structure et la morphologie des particules de suie dépendent principalement du carburant d'origine et des conditions dans lesquelles elles ont été formées. Par ailleurs, l'utilisation des biocarburants dans le secteur de transport affecte directement les propriétés et les caractéristiques des particules de suie et par conséquent leur comportement vis-à-vis de l'oxydation dans le filtre à particules. Dans ce chapitre, on va s'intéresser principalement à l'impact du Biodiesel sur les quantités et les propriétés des émissions de suie.

Le Biodiesel conventionnel est majoritairement composé d'un mélange complexe de longues chaînes carbonées saturés d'alkyl esters ($\approx C_{12}$ à C_{22}) [46]. Dans cette étude expérimentale, des mélanges représentatifs de Biodiesel nommés surrogates Biodiesel ont été formulés en utilisant des composés simples et de haute pureté pour essayer de mieux comprendre les différents facteurs qui régissent le processus de combustion du Biodiesel dans les moteurs Diesel et affectent les émissions et les réactivités des particules de suie [173,174].

Néanmoins, le carburant Biodiesel contient de l'oxygène et implique donc des propriétés chimiques et structurelles qui présentent des différences apparentes avec le carburant Diesel. Selon de nombreuses études, que ce soit dans des conditions de flamme de laboratoire

[39,42,55,57,59,60] ou dans des conditions moteurs [7,8,175], le biocarburant contribue à la diminution de la formation des particules de suie. De plus, il a été montré que la structure des additifs d'esters alkyliques accentue encore cette tendance [9,51,53,54,176].

En revanche, il existe un manque d'information sur les propriétés physico-chimiques des particules de suie générées par la combustion incomplète de surrogates Biodiesel.

A titre d'exemple, Zhang et Boehman [177] ont étudié l'oxydation de suies générées par la combustion du 2-butenolate de méthyle et du n-pentane dans un brûleur produisant des flammes laminaires non-prémélangées. Ils ont remarqué que l'oxygène lié au carburant contenu dans les esters d'acides gras ayant le même nombre d'atome de carbone n'affecte pas la réactivité oxydative des suies.

Barrientos *et al.* [114] ont étendu ce travail précédent en testant l'impact de la longueur de chaîne carbonée et du degré d'insaturation de différentes structures d'esters sur les propriétés et la réactivité des suies. Leurs résultats ont montré cependant qu'il existe une corrélation entre la structure de l'ester d'une part et les propriétés ainsi que la réactivité des suies d'autre part, ce qui entre en contradiction avec les conclusions de Zhang et Boehman [177]. Ces auteurs ont constaté que les alkylesters ayant une courte chaîne alkylique diminuent légèrement la tendance à la production de suie et que ces derniers possèdent une structure moins ordonnée conduisant à une réactivité oxydante plus grande.

En outre, Omidvarborna *et al.* [178] ont étudié les caractéristiques des particules de suie recueillies à partir de la combustion de larges et purs acides gras (C_{12} - C_{18}) représentatifs de Biodiesel dans une chambre de combustion. Ces auteurs ont remarqué que la quantité des particules de suie émise est inversement proportionnelle à la portion de Biodiesel dans le mélange. De plus, les particules générées par la combustion des surrogates Biodiesel ont été trouvées plus petites et plus réactives que celles provenant de la combustion d'un surrogate Diesel.

Cependant, tous ces travaux ont été effectués en utilisant des surrogates Diesel et Biodiesel contenant un seul composé modèle. Dans le **Chapitre 3**, nous avons formulé et testé des mélanges représentatifs de Biodiesel en ajoutant différentes concentrations d'un composé oxygéné (le décanoate de méthyle) sur un mélange binaire de référence représentatif du

Diesel. Les surrogates Biodiesel contenaient ainsi trois composés différents au lieu d'un seul composé pur utilisé dans la plupart des travaux précédents.

Par conséquent, dans ce chapitre, nous avons décidé d'évaluer l'impact de la longueur de la chaîne carbonée aliphatique de différents additifs à base d'esters méthyliques et de la concentration sur, d'une part la tendance à la production de suie, et d'autre part sur la réactivité des suies générées.

2. Carburants modèles : surrogates Diesel et Biodiesel

Comme dans le **Chapitre 3**, le surrogate Diesel de référence « Aref » sélectionné est constitué d'un mélange binaire contenant 70% en mole de n-décane et 30% en mole de α -méthylnaphtalène « α -MN ».

Les trois composés d'esters méthyliques contenant une longueur de chaîne aliphatique carbonée différente qui ont été sélectionnés comme additifs oxygénés afin de préparer trois types de surrogates Biodiesel sont présentés dans le **Tableau 15**.

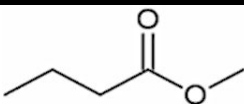
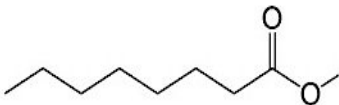
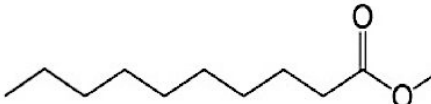
Ester	Formule chimique	Structure
Butanoate de méthyle	$C_5H_{10}O_2$	
Octanoate de méthyle	$C_9H_{18}O_2$	
Décanoate de méthyle	$C_{11}H_{22}O_2$	

Tableau 15 : Structure et formule chimique des esters méthyliques sélectionnés

Ainsi, le butanoate de méthyle « MB », l'octanoate de méthyle « MO » et le décanoate de méthyle « MD » ont été rajoutés respectivement au surrogate Diesel « Aref » dans des proportions molaires de 3, 7, 15 et 30%. Le surrogate Biodiesel obtenu est alors désigné par « MX% » en fonction du pourcentage d'ester ajouté.

Le **Tableau 16** présente les différents surrogates utilisés dans cette étude avec leurs compositions molaire correspondantes.

Surrogates	Composition (% molaire)	Pourcentage d'additif (% molaire)
Aref	70% n-décane + 30% α -méthylnaphtalène	0 %
MB	Aref + butanoate de méthyle	3%-7%-15%-30%
MO	Aref + octanoate de méthyle	3%-7%-15%-30%
MD	Aref + décanoate de méthyle	3%-7%-15%-30%

Tableau 16 : Composition des surrogates Diesel et Biodiesel

Par analogie, les suies générées par la combustion de ces substituts dans le brûleur seront appelées : suie « Aref », suie « MBX% », suie « MOX% » et suie « MDX% ».

3. Paramètres expérimentaux : conditions de flamme et prélèvement des suies « modèles »

Le dispositif expérimental permettant d'établir des flammes non-prémélangées de méthane dopées avec les vapeurs d'hydrocarbures sur un brûleur axisymétrique à jet co-courants de type *Santoro* présenté précédemment a été utilisé dans cette étude (**Chapitre 3 Section 1.**).

Rappelons que ce système a été combiné avec un dispositif optique permettant la mesure de la fraction volumique des particules de suie telles qu'elles sont produites directement dans les flammes selon la méthode d'extinction laser (LEM).

Par ailleurs, afin d'évaluer la tendance à la production de suie en terme d'indice YSI des différents mélanges, les mêmes paramètres expérimentaux ont été utilisés, à savoir : une fraction molaire de vapeur $X_{vap}=3,5\%$ (35 000 ppm), un débit de gaz porteur maintenu à 210 cm³/min, un écoulement annulaire formé d'air de débit égal à 60 000 cm³/min, une température d'évaporation égale à 150°C et une température de ligne chauffée maintenue à 180°C. Pour plus de détails, le lecteur se reportera au **Chapitre 3 Section 3.**

Ainsi, trois séries d'expériences ont été menées successivement afin d'élucider l'impact de chaque surrogate testé en fonction de la longueur de chaîne carbonée d'additifs oxygénés. Chaque série est alors formée du surrogate Diesel « Aref » et d'un ensemble de surrogates Biodiesel sélectionnés selon la nature et la concentration du méthyl ester utilisé comme additif. Les **Tableaux 17A**, **17B** et **17C** regroupent respectivement les débits massiques de chaque série de carburants modèles pour lesquels la fraction molaire de vapeur X_{vap} a été fixée à 3,5% dans la flamme de méthane. Il faut noter que le n-heptane et l'isooctane ont été choisis comme carburants de référence avec des débits respectifs de $1,9 \text{ g.h}^{-1}$ et $2,17 \text{ g.h}^{-1}$.

Surrogate	Débit massique (g.h^{-1})
Aref	2,70
MB3	2,68
MB7	2,65
MB15	2,59
MB30	2,47

Tableau 17A : Débit massique correspondant à $X_{vap}=3,5\%$ de la série de surrogates Biodiesel utilisant le méthylbutanoate « MB » comme additif oxygéné

Ces débits ont été calculés selon l'Équation 3.3 mentionnée dans le chapitre précédent et qui dépend principalement de la masse molaire du carburant liquide.

Surrogate	Débit massique (g.h^{-1})
Aref	2,70
MO3	2,71
MO7	2,73
MO15	2,75
MO30	2,8

Tableau 17B : Débit massique correspondant à $X_{vap}=3,5\%$ de la série de surrogates Biodiesel utilisant le méthyloctanoate « MO » comme additif oxygéné

Surrogate	Débit massique (g.h ⁻¹)
Aref	2,70
MD3	2,73
MD7	2,76
MD15	2,83
MD30	2,95

Tableau 17C : Débit massique correspondant à $X_{vap}=3,5\%$ de la série de surrogates Biodiesel utilisant le méthyldécanoate « MD » comme additif oxygéné

Dans ce chapitre, la récupération des particules de suie « modèles » susceptibles de se former est identique à celle présentée dans le chapitre précédent (voir **Chapitre 3 Section 1.4.**). On rappelle que les paramètres maintenus constants au cours de cette étape de prélèvement sont les suivants : un débit de gaz porteur $CH_4 = 300 \text{ cm}^3/\text{min}$ dilué avec un gaz inerte (N_2 dans notre cas) avec un débit = $600 \text{ cm}^3/\text{min}$ (33,33% de CH_4 / 66,67% de N_2), et finalement un débit d'aspiration égal à $70\,000 \text{ cm}^3/\text{min}$.

L'émission des particules de suie formées lors de la combustion des différents surrogates a été réalisée en ajustant les débits du surrogate testé ainsi que celui de N_2 d'une manière à franchir les limites du Smoke Point (SP) ou point de fumée.

Le **Tableau 18** regroupe l'ensemble des débits massiques liquides correspondant à chaque surrogate testé et qui sont nécessaires pour atteindre une concentration de vapeur capable de franchir les limites du Smoke Point (SP) entraînant par conséquence l'ouverture de la flamme non-prémélangée et l'émission des particules de suie.

Surrogate	Débit massique (g.h ⁻¹)	X _{vap} (%)
Aref	8,5	2,45
MB3	9	2,65
MB7	9,8	2,91
MB15	10,5	3,18
MB30	11,8	3,72
MO3	9,3	2,70
MO7	10,3	2,97
MO15	11	3,14
MO30	12,3	3,44
MD3	9,5	2,75
MD7	10,5	2,98
MD15	11,5	3,19
MD30	12,5	3,31

Tableau 18 : Débit massique et fraction molaire correspondante (X_{vap}) des différents surrogates nécessaire pour atteindre le SP

D'après ce tableau, nous pouvons remarqué que le débit massique ainsi que la fraction molaire en vapeur nécessaire pour ouvrir la flamme et laisser libéré les particules de suie formées varient d'un surrogate à l'autre.

Ainsi, dans ces conditions spécifiques de prélèvement ou les flammes diluées sont refroidies, des tailles et des morphologies de flammes spécifiques pour chaque mélange testé ont été observées.

Pour le mélange « Aref » renfermant la plus grande quantité de composés aromatiques, le SP fût atteint pour la concentration en vapeur la plus faible. Cependant, les flammes générées étaient les plus petites et les plus larges. En revanche, pour les surrogates contenant la teneur en additif la plus élevée, une fraction molaire en vapeur plus grande était nécessaire pour franchir les limites du SP. D'ailleurs, les flammes établies étaient plus fines et plus grandes en taille.

4. Résultats et discussion :

4.1. Impact de la longueur de la chaîne carbonée et de la teneur en ester méthylique sur la tendance à la production de suie des surrogates Biodiesel :

Dans un premier temps, on a cherché à étudier l'impact de la longueur de la chaîne carbonée aliphatique ainsi que la teneur en composé oxygéné sur la tendance à la production de suie. Pour cela, les cartographies des champs de fraction volumique des particules de suie f_v (ppm) ont été extraites à partir des profils de signaux LEM mesurés dans les flammes non-prémélangées de méthane dopées avec une fraction en vapeur $X_{vap}=3,5\%$ molaire en les différents surrogates testés. Les résultats sont présentés dans la **Figure 46** suivante :

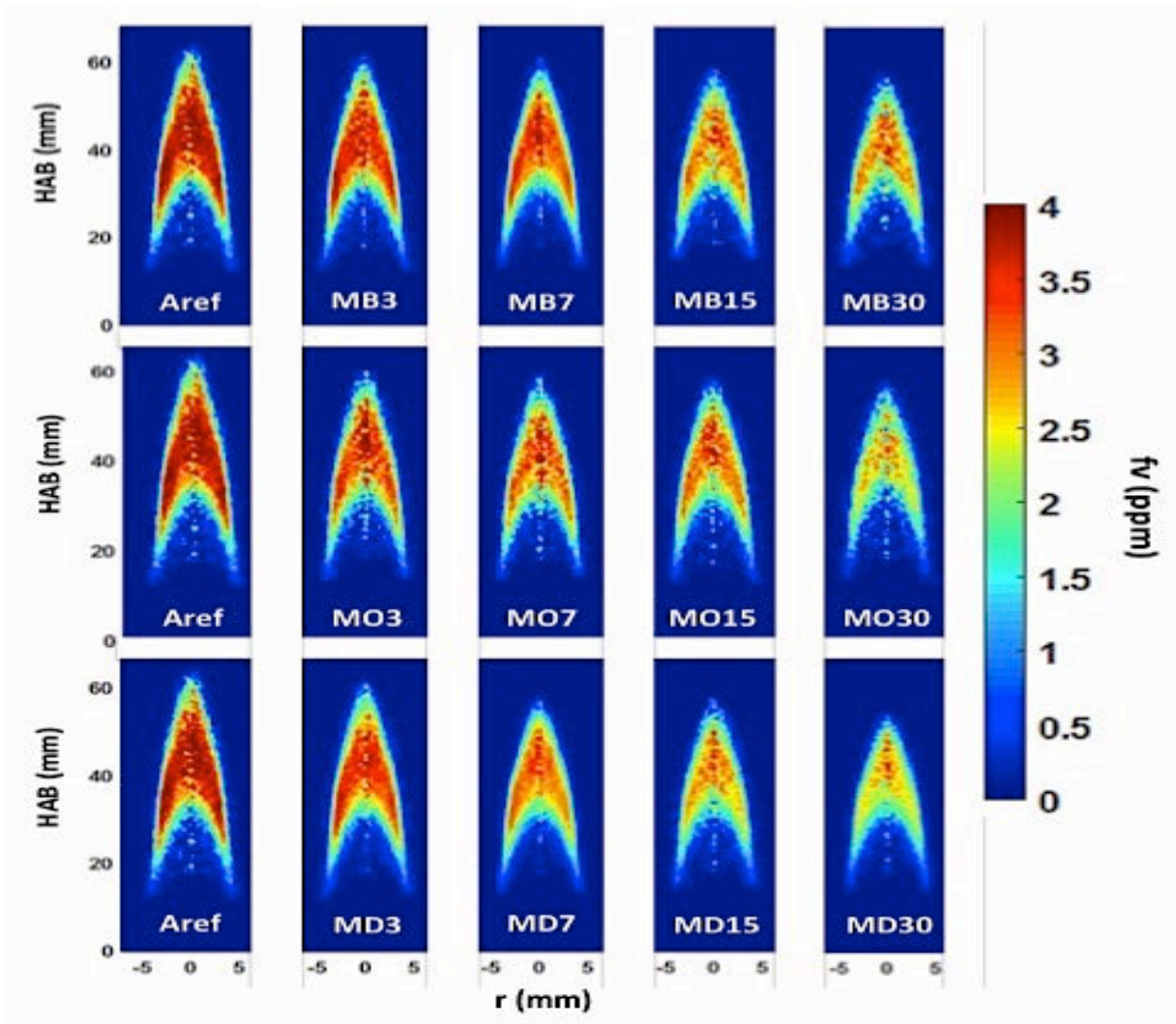


Figure 46 : Cartographie de la fraction volumique de suie dans la flamme non-prémélangée dopée avec 3,5% en mole de vapeur des surrogates Diesel et Biodiesel testés

Selon cette figure, on remarque tout d'abord que le pic de la fraction volumique de suie diminue lorsque la teneur en composé oxygéné augmente de 3 à 30% et cela quel que soit la structure de l'ester méthylique en question. Par exemple pour l'additif « MO », le pic de la fraction volumique du surrogate Diesel de référence « Aref » diminue d'environ 1 ppm après l'addition de 7 % du composé oxygéné, pour atteindre finalement un minimum pour le surrogate Biodiesel « MO30 » $f_{v,max} = 2,35$ ppm après l'ajout de 30% d'octanoate de méthyle.

Ces résultats sont conformes avec notre étude précédente [179] ainsi qu'avec les travaux publiés dans la bibliographie qui ont montré une réduction de la production des particules de suie par addition de composés oxygénés à un carburant Diesel de référence [42,54,55,117,166,167].

Pour expliquer ce comportement, ces auteurs ont identifié deux effets principaux responsables de cette diminution. Le premier se traduit par un effet chimique favorisé par la présence d'oxygène moléculaire dans les structures des additifs oxygénés. Ce dernier va initier la formation des espèces radicalaires à caractère oxydant tels O^{\bullet} et OH^{\bullet} engendrant ainsi l'oxydation précoce des précurseurs de suie et conduisant par conséquent à la réduction de leur nombre et donc de la quantité totale des particules formées. Le deuxième est l'effet de dilution qui consiste à remplacer des molécules précurseurs qui contribuent largement à la formation des particules de suie par d'autres moins enclins à la production de suie.

De plus, on peut noter qu'il existe une relation entre l'efficacité du surrogate Biodiesel à réduire la formation de suie et la structure des esters méthyliques. En fait, si l'on compare une série de surrogates Biodiesel contenant le même pourcentage d'additif dans le surrogate, on remarque que le « MD », qui possède la chaîne aliphatique carbonée la plus longue (C_9) présente le plus faible pic de fraction volumique suivi dans l'ordre par « MO » (C_7) puis « MB » (C_3).

Afin de normaliser les tendances de chaque surrogate à produire des suies, l'indice YSI a été calculé et son évolution a été tracée en fonction des différents surrogates Diesel et Biodiesel testés (voir **Figure 47**). Comme prévu, on remarque que le surrogate « Aref » qui ne contient aucun additif oxygéné présente le YSI le plus élevé (113), alors que le surrogate Biodiesel « MD30 » contenant la chaîne aliphatique carbonée la plus longue (C_9) et le pourcentage d'additif le plus élevé (30%) possède le YSI le plus faible (51). Par conséquent, il semble qu'une corrélation a priori contre-intuitive se révèle entre la tendance à la formation de suie des surrogates Biodiesel et la longueur de la chaîne aliphatique carbonée de l'ester méthylique en question. En effet, d'après la **Figure 47**, et pour une même teneur en additif à base d'ester, 15% par exemple, on peut déduire que le YSI est une fonction décroissante de la longueur de la chaîne aliphatique carbonée de l'ester méthylique ($YSI_{MB15}(80) > YSI_{MO15}(78) > YSI_{MD15}(65)$). Ainsi, l'ordre suivant peut être établi pour décrire l'évolution de la réduction de la production de suie en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique carbonée des surrogates Biodiesel testés: $YSI \llcorner MD \llcorner < YSI \llcorner MO \llcorner < YSI \llcorner MB \llcorner$.

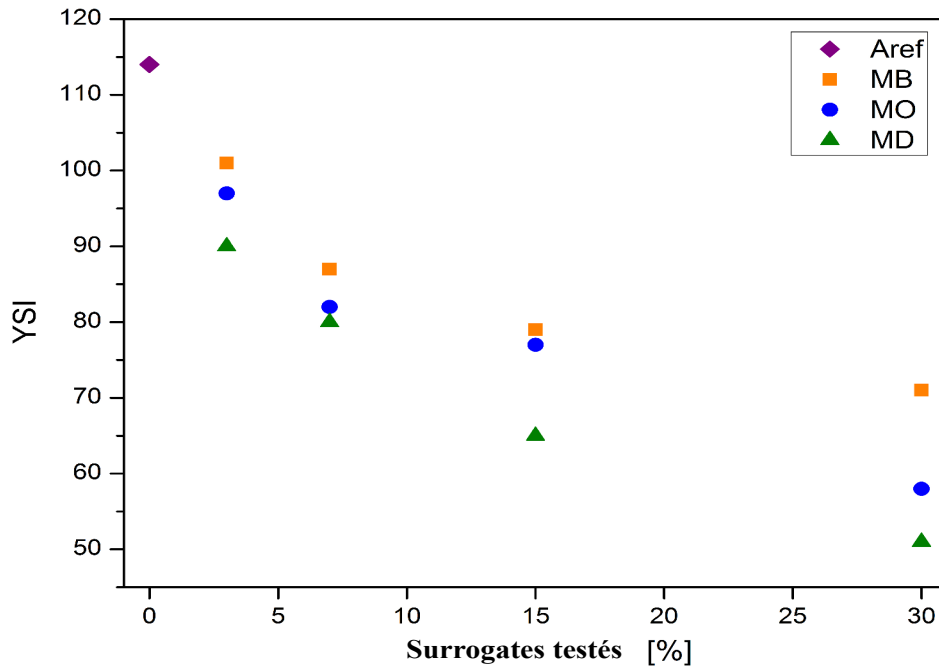


Figure 47 : Indices YSI des différents surrogates Diesel et Biodiesel testés. Les valeurs de référence 0 et 48,6 ont été respectivement attribuées au *n*-heptane et à l'isooctane.

Pour essayer d'analyser ces observations, nous nous sommes basés sur des études expérimentales de modélisation cinétique réalisées sur des composés oxygénés à base d'esters méthyliques. Ces dernières ont mis en évidence le rôle important que joue la liaison carbone-oxygène présente dans la structure des carburants d'esters méthylique possédant différentes longueurs de chaîne carbonée sur la formation du dioxyde de carbone (CO_2) d'une part et sur la production de suie qui aura lieu pendant le processus de combustion d'autre part [180–186].

La principale conclusion que l'on peut tirer de la majorité de ces travaux souligne l'importance de l'origine des émissions du CO_2 dans les flammes. En effet, plus le rapport CO_2/CO provenant directement des molécules oxygénées du biocarburant est faible (faible production de CO_2), plus l'efficacité de ce dernier à réduire les émissions de suie est importante.

Selon Westbrook *et al.* [185] la structure de l'espèce oxygénée affecte la formation de suie. Pour les fonctions esters, dans lesquelles deux atomes O sont initialement liés à un atome de carbone C, le CO_2 est préférentiellement formé. Ceci signifie que pour ce type de fonction oxygénée, l'oxygène est utilisé pour former du CO_2 plutôt que pour empêcher les atomes de

carbone contenus dans la structure d'ester de devenir disponible pour former des précurseurs de suie.

La **Figure 48** illustre les principales voies de réaction au cours desquelles le CO et le CO₂ peuvent se former à partir de l'oxydation et/ou de la pyrolyse des esters méthyliques telles qu'identifiées par Coniglio *et al.* [187].

Deux étapes principales peuvent être identifiées :

- La première se manifeste par une consommation d'esters méthyliques soit par des réactions unimoléculaires (à haute température), conduisant à la formation de deux radicaux $\cdot\text{CH}_3$ et $\text{R}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ (*R1*) soit par des réactions bimoléculaires de type *H-abstraction* (à basse et/ou haute température) se produisant principalement sur les positions 3 et 4 et conduisant à la formation des radicaux (*R3*) et (*R4*), deux espèces clés responsables de la production du CO et du CO₂ ;
- La deuxième étape regroupe des réactions unimoléculaires de type *β-scission* des radicaux (*R1*), (*R3*) et (*R4*) déjà formés menant à la formation du CO₂ à partir de la décomposition des espèces résultantes. (voir **Figure 48**).

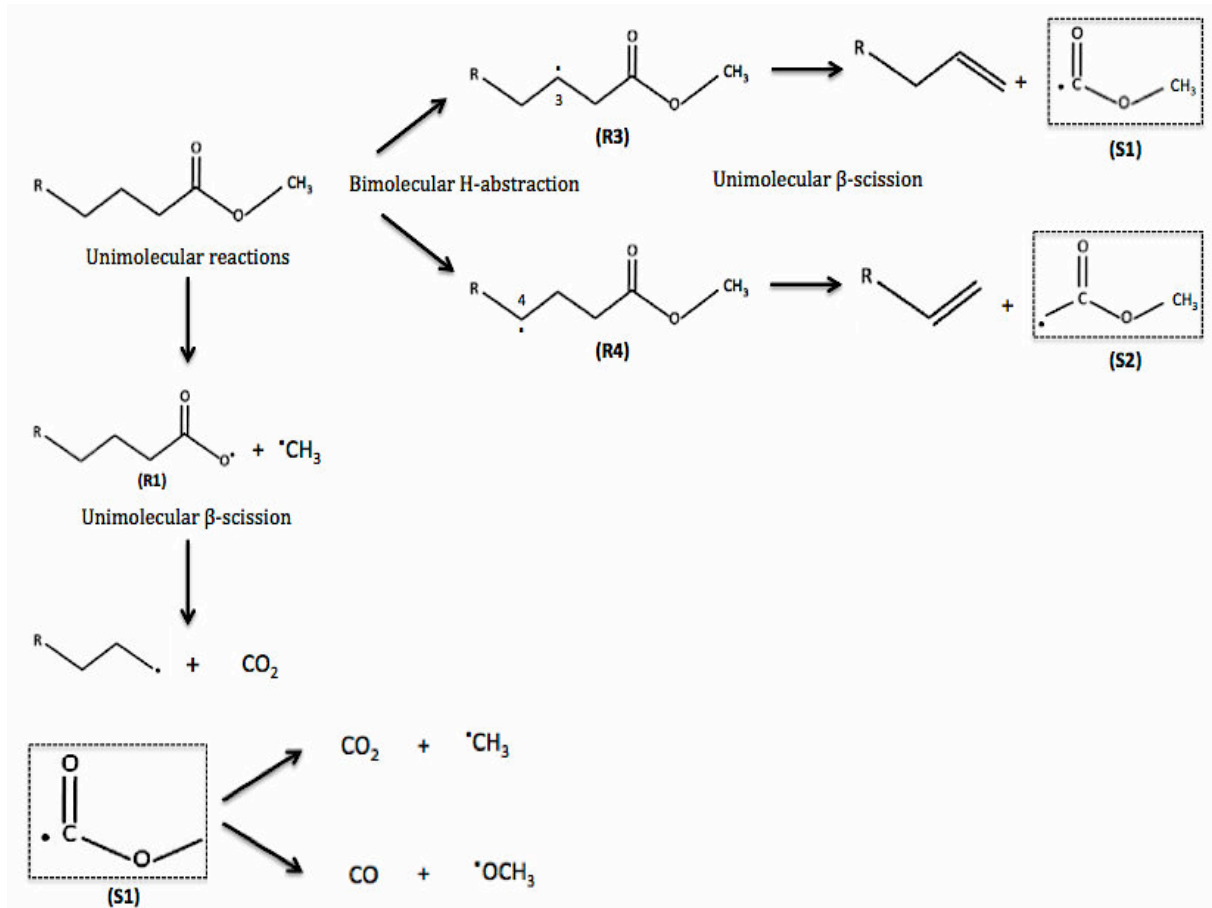


Figure 48 : Principales voies de formation du CO et du CO₂ au cours de l'oxydation et/ou de la pyrolyse des composés oxygénés de type ester méthylique à haute et/ou basse température selon Coniglio et al.[187]

Par conséquent, et en se basant sur le rapport CO₂/CO comme indicateur de l'efficacité d'un carburant à réduire la formation de suie, le chemin préférentiel que doit suivre un combustible oxygéné à base d'esters méthyliques pour qu'il ait une efficacité élevée à réduire les émissions des particules de suie est celui conduisant à la formation de faible quantité de CO₂ provenant directement de la décomposition de sa structure. C'est-à-dire, pour une meilleure réduction de production de particules, les réactions unimoléculaires doivent générer des radicaux R(CH₂)₃C(O)O \cdot plus abondamment et les réactions bimoléculaires des radicaux $\cdot OCH_3$. Ces radicaux oxygénés vont contribuer d'une part à l'oxydation des précurseurs de suie qui se forme et d'autre part à empêcher les atomes de carbone contenus dans la structure d'ester de devenir disponible pour former des nouveaux précurseurs.

D'ailleurs, selon Szybist *et al.* [46,188], la décarboxylation engendrant la formation du CO₂ directement du carburant oxygéné ne se produit pas avant que la chaîne carbonée aliphatique

principale de l'ester méthylique soit tout d'abord complètement consommée. Ainsi, lorsque la chaîne aliphatique carbonée est plus longue, la production de CO_2 sera retardée et donc les radicaux oxygénés ($^*\text{RO}_2$) resteront disponibles dans la flamme pendant des périodes plus longues impliquant ainsi une meilleure efficacité à réduire la production de suie en oxydant les précurseurs formés.

Alors, et en se basant sur ces études, on peut suggérer que le surrogate Biodiesel contenant l'ester méthylique « MD » ayant la chaîne aliphatique carbonée la plus longue (C_9) génère le plus faible taux de production de CO_2 provenant directement du biocarburant, car ce dernier n'est produit que lorsque toute la chaîne carbonée aliphatique contenant neuf atomes de carbone est entièrement consommée.

Par conséquent, cette faible quantité de CO_2 formée contribue à la diminution du rapport CO_2/CO , résultant en une plus grande efficacité pour la réduction de la formation de suie lorsque « MD » est ajouté, suivi de « MO », puis de « MB » respectivement.

Cette tendance est en accord avec les résultats obtenus par Pepiot-Desjardins *et al.* [54] qui se sont basés sur la méthode de contribution de groupe pour quantifier l'effet de chaque partie de différents additifs oxygénés sur la tendance à la production de suie d'un surrogate diesel formé d'un mélange binaire de n-heptane/toluène. Ces auteurs ont utilisé une approche reliant la structure moléculaire des composés oxygénés contenu dans le surrogate à la concentration d'aromatiques qu'ils produisent lors de leur combustion. Pour interpréter les observations expérimentales deux effets ont été identifiés et quantifiés : l'effet chimique défini par le contenu en oxygène et l'effet de dilution qui remplace des molécules précurseurs qui contribuent largement à la formation des particules de suie par d'autres moins enclins à la production de suie. Ils ont trouvé que pour une même fraction massique d'oxygène dans le surrogate diesel, les additifs oxygénés d'un même groupe (alcool, esters, éthers, aldéhydes et cétones) possédant la longueur de chaîne carbonée la plus longue sont plus efficaces à réduire la tendance à la formation des suies.

Pour finir, il faut signaler que ces conclusions ont été atteintes en évaluant l'impact d'addition de larges composés oxygénés sur la propension à la production de suie d'un mélange binaire représentatif du Diesel dans des conditions expérimentales spécifiques, et ne peuvent donc pas être applicables à d'autres études impliquant des conditions différentes. Par exemple, dans

leur étude, McEnally *et al.* [59] ont trouvé que la production de suie a tendance à diminuer lorsque la longueur de la chaîne carbonée aliphatique de l'additif oxygéné est plus courte. Or ces travaux d'évaluation de la tendance à la production de suie ont été réalisés dans des flammes non-prémélangées de méthane dopées avec les vapeurs d'un nombre de composés oxygénés purs, ce qui veut dire que les interactions entre les entités susceptibles de se former dans le mélange surrogate Diesel/composé oxygéné n'est pas pris en considération. Dans ce cas ni l'effet chimique direct de l'oxygène ni l'effet de dilution n'est évalué et donc la formation de suie est générée seulement par la longueur de la chaîne carbonée.

4.2. Caractérisations physico-chimiques des particules de suie « modèles »

L'objectif de cette partie est de caractériser le plus complètement possible les suies « modèles » générées au niveau du brûleur académique à partir des différents carburants testés. Ainsi, plusieurs techniques physico-chimiques ont été employées afin d'obtenir des informations nécessaires concernant : leurs compositions (analyse élémentaire CHONS+ICP, ATG sous air et sous azote), leurs morphologies et leurs structures (microscopie MET et spectroscopie Raman).

Comme la réactivité des suies est étroitement liée à leurs propriétés physico-chimiques, qui sont elles-mêmes dépendantes du carburant d'origine, le but sera ensuite d'étudier le comportement des différents échantillons de suie « modèles » vis-à-vis des réactions d'oxydations par l'oxygène ou par le dioxyde d'azote. Ces derniers ont été sélectionnés pour représenter soit la régénération active (O_2) soit la régénération passive (NO_2) des particules de suie dans le filtre à particules.

Les échantillons de suie seront divisés en deux séries : la première série regroupe la suie « Aref » avec les suies issues des surrogates Biodiesel contenant 7% d'additifs oxygénés (à savoir : les suies « MB7 », « MO7 » et « MD7 ») ; la deuxième série regroupe encore la suie de référence « Aref » avec cette fois les suies issues des surrogates Biodiesel contenant 30% d'additifs à base d'esters méthyliques (à savoir : suies « MB30 », « MO30 » et « MD30 »).

4.2.1. Composition des échantillons de suie :

Comme on l'a vu dans les chapitres précédents (**Chapitre 1** et **3**), la composition des particules de suie est un facteur clé qui régit sa réactivité. Il en est ainsi tout particulièrement des teneurs en oxygène et en fraction organique soluble (SOF) contenues dans les suies et qui affectent directement le comportement des particules vis-à-vis de l'oxydation.

La **Figure 49** montre l'évolution de la perte de masse des différents échantillons de suie issue de la série de surrogates Biodiesel contenant 7% d'additifs oxygénés avec la suie « Aref » sous azote (**Figure 49 (A)**) et sous Air (**Figure 49 (B)**). Ces analyses thermogravimétriques (ATG) vont donc nous renseigner sur le contenu des particules en cendres, en eau et en composé organiques adsorbés et volatiles (SOF).

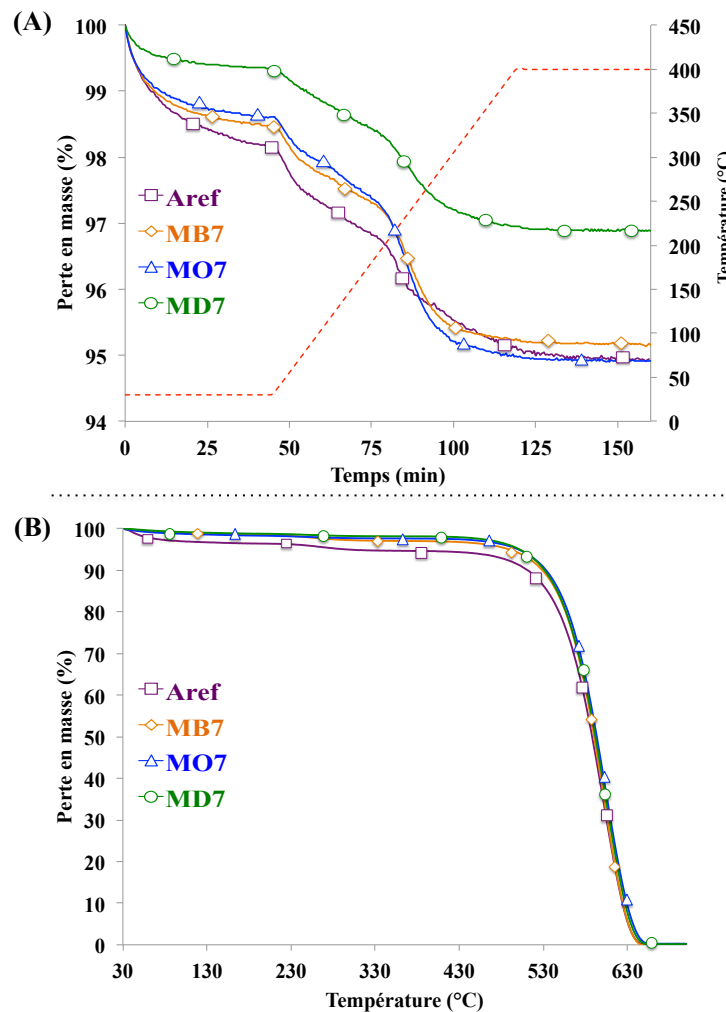


Figure 49 : Profils de thermogravimétrie (ATG) sous azote (A) et sous air (B) des différents échantillons de suie issus de la série des surrogates Biodiesel contenant 7% d'additifs à base d'ester + suie « Aref ». L'évolution de la température est présentée par les pointillés rouges

Le **Tableau 19** ci-dessous regroupe la teneur des différents constituants de la suie « Aref » ainsi que les particules générées par la combustion des trois types de surrogate Biodiesel contenant 7% d'additifs à base d'ester. Rappelons que le contenu en C, H, N et O a été déterminé par analyse élémentaire.

Suie	%C ¹	%H ¹	%O ¹	%cendres ²	%H ₂ O ³	%SOF ⁴
Aref	87,2	1,0	6,2	0,58	0,59	3,39
MB7	87,4	1,2	4,7	0,39	0,61	3,26
MO7	87,8	0,9	4,4	0,26	0,57	3,01
MD7	89,5	0,9	3,5	0,33	0,45	2,09

¹Composition élémentaire CHONS + ICP-OES

²Déterminé de la perte de masse entre 20 et 700 ° C en ATG sous air

³Déterminé de la perte de masse entre 20 et 110 ° C en ATG sous azote

⁴Déterminé de la perte de masse entre 110 et 400 ° C en ATG sous azote

Des très faibles teneurs d'azote ont été détectées (<0,1%)

Tableau 19 : Composition des différentes particules de suie issues de la série contenant 7% d'additifs à base d'ester

D'après ce tableau, on peut tout d'abord remarquer que tous les échantillons de suie de cette série présentent un pourcentage de carbone, d'hydrogène, de cendre et d'eau similaires. Cependant, on observe que le pourcentage d'oxygène ainsi que celui de SOF diminue progressivement avec la longueur de la chaîne aliphatique carbonée des additifs.

En effet, pour la suie « Aref » ne contenant aucun composé oxygéné, le pourcentage d'oxygène diminue de 6,2% à 4,7% pour la suie « MB7 » (C₃) puis à 4,4% pour la suie « MO7 » (C₇) pour finalement atteindre la teneur la plus faible de 3,5% pour la suie « MD7 » (C₉). De la même façon, le pourcentage en SOF diminue de 3,39% pour la suie « Aref » à 2,09% pour la suie « MD7 ».

D'autre part, les profils thermogravimétriques (ATG) des échantillons de suie provenant de la série de surrogate Biodiesel contenant 30% d'additifs sont présentés sur la **Figure 50 (A)** (sous azote) et la **Figure 50 (B)** (sous Air) ci-dessous.

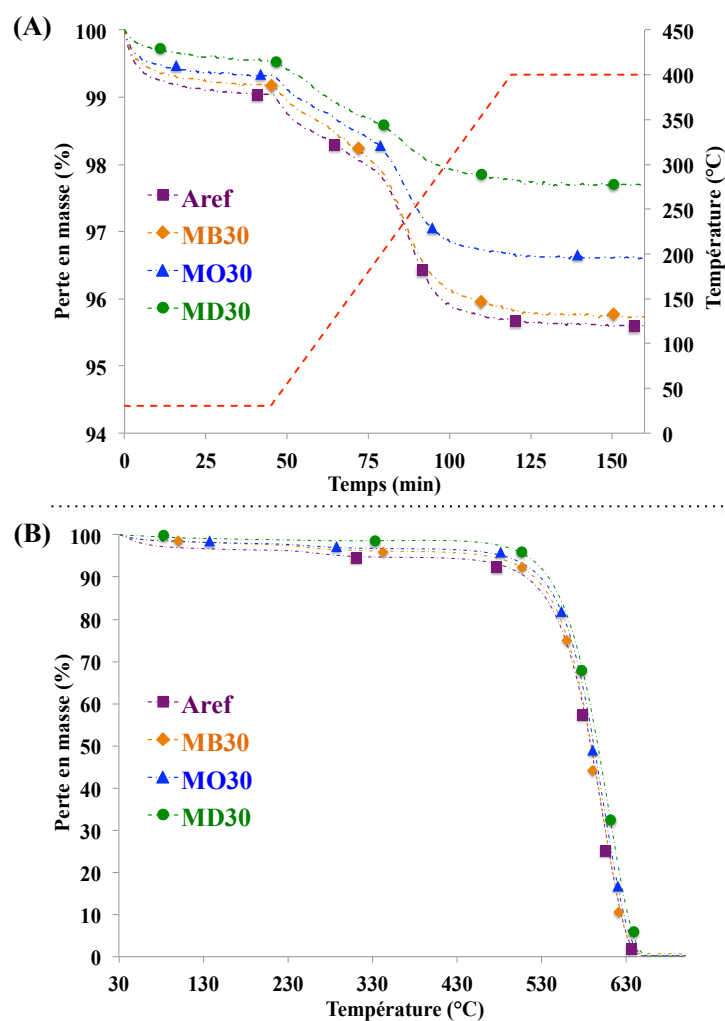


Figure 50 : Profils de thermogravimétrie (ATG) sous azote (A) et sous air (B) des différents échantillons de suie issus de la série des surrogates Biodiesel contenant 30% d'additifs à base d'ester + suie « Aref ». L'évolution de la température est présentée par les pointillés rouges

La composition des particules de suie de cette série est présentée dans le tableau suivant :

Suie	%C ¹	%H ¹	%O ¹	%cendres ²	%H ₂ O ³	%SOF ⁴
Aref	87,2	1,0	6,2	0,58	0,59	3,39
MB30	88,3	1,0	4,2	0,52	0,53	3,29
MO30	89,7	1,0	3,6	0,29	0,36	2,39
MD30	91,4	0,8	3,2	0,62	0,47	1,45

Tableau 20 : Composition des différentes particules de suie issues de la série contenant 30% d'additifs à base d'ester

D'après le **Tableau 20**, on remarque que comme pour la série contenant 7% d'additifs oxygénés, les teneurs en oxygène et en SOF diminuent quand la longueur de la chaîne carbonée augmente mais cette fois avec des écarts plus importants.

Pour la suie « MO » par exemple, on passe de 4,4% d'O et 3,01% de SOF pour la suie « MO7 » à des teneurs plus faibles égales à 3,6% d'O et 2,39% de SOF pour la suie « MD30 ». De plus, on observe une augmentation plus marquée de la teneur en carbone due à l'ajout d'une quantité plus importante d'additifs oxygénés (30% au lieu de 7%) dans le surrogate Biodiesel [179].

On peut donc déduire que la teneur en oxygène ainsi que celle de la fraction organique soluble (SOF) des suies modèles « Bio » diminuent lorsque la concentration et/ou la longueur de la chaîne carbonée aliphatique des esters méthyliques augmentent dans le surrogate Biodiesel.

Afin de justifier ces observations, deux hypothèses peuvent être proposées :

- une étape d'oxydation des particules plus marquée par rapport à l'étape de formation de suie dans la flamme à cause de la présence des fonctions oxygénées dans les surrogates Biodiesel [117,166,167] : ce résultat est en accord avec les résultats obtenus lors de l'analyse de la fraction volumique de suie et la tendance à la production des particules des différents surrogates Biodiesel (voir **Section 4.1.**);
- une taille de flamme plus grande pour atteindre le *Smoke Point* et par conséquent un temps de résidence des particules de suie plus long et donc une meilleure oxydation des agrégats.

4.2.2. Spectroscopie Raman :

Les échantillons de suie majoritairement formés de carbone (environ 90%, voir les **Tableaux 19** et **20**) ont été examinés en utilisant la spectroscopie Raman qui généralement nous renseigne sur les défauts structurels dans le plan des couches du graphène et par conséquent sur le degré d'organisation du carbone dans la structure interne de la suie (voir **Chapitre 3 Section 4.2.4.**).

Les **Figure 51** et **52** montrent les spectres Raman des deux séries de suie ajustés tels que rapportés par Sadezky *et al.* [152]. Il faut noter que pour chaque échantillon, cinq mesures de spectre ont été effectuées afin d'améliorer l'intervalle de confiance sur les valeurs obtenues.

Ainsi, deux pics caractéristiques peuvent être observés : à environ 1580 cm^{-1} correspondant à un réseau graphitique idéal et un deuxième vers 1340 cm^{-1} connu pour être caractéristique d'une structure désordonnée. Comme mentionné précédemment et en vue d'établir des informations structurales, des études antérieures [115,146,148,171] ont montré qu'une intensité plus élevée de la bande D indique une teneur plus élevée en carbone amorphe alors qu'une diminution du rapport d'intensité entre les bandes D et G (I_D/I_G) indique une augmentation du degré de graphitisation des matériaux carbonés étudiés [189–193].

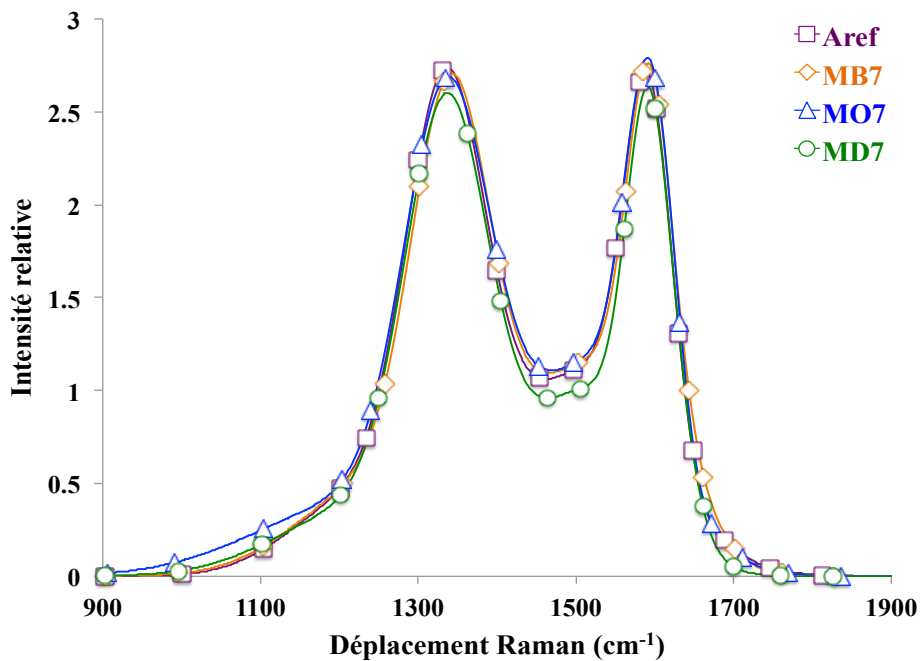


Figure 51 : Spectre Raman des suies « modèles » : « Aref », « MB7 », « MO7 » et « MD7 »

Comme nous pouvons le voir dans la **Figure 51**, et d'après les calculs du rapport d'intensité I_D/I_G présentés dans le **Tableau 21**, l'ensemble des spectres montre que la structure des différentes suies de la série contenant 7% d'additifs sont très similaires.

Suie	Intensité relative		Déplacement Raman (cm ⁻¹)		I _D /I _G
	D	G	D	G	
Aref	2,74	2,76	1337	1584	0,99
MB7	2,71	2,79	1338	1585	0,97
MO7	2,70	2,76	1339	1586	0,98
MD7	2,61	2,63	1337	1586	0,99

Tableau 21 : Rapport d'intensités et déplacements Raman des bandes D et G obtenus à partir des spectres Raman de la suie « Aref » et les suies issues des surrogates Biodiesel contenant 7% d'additifs à base d'esters méthyliques

De la même manière, pour les échantillons de suie de la série contenant 30% d'additifs à base d'esters méthyliques, tous les spectres présentent une structure très similaire (**Figure 52**).

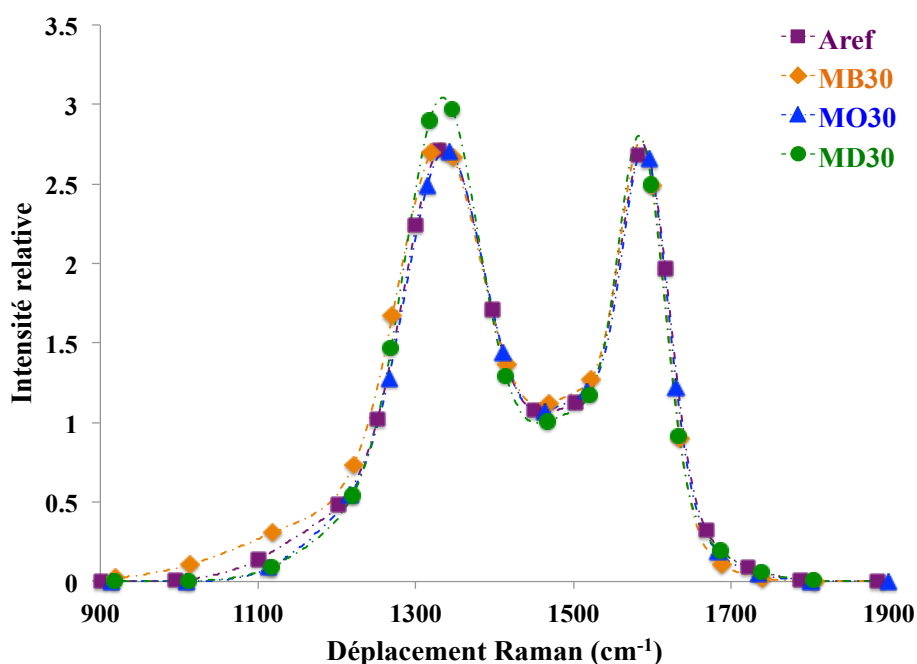


Figure 52 : Spectre Raman des suies « modèles » : « Aref », « MB30 », « MO30 » et « MD30 »

Cependant, on peut remarquer que seule la suie « MD30 » présente une intensité plus élevée de la bande D (3,046) par rapport aux autres suies de la même série. Ceci indique que la suie « MD30 » possède une quantité légèrement plus élevée de carbone amorphe [194].

D'autre part, et d'après le **Tableau 22** ci-dessous, on perçoit que le rapport d'intensités des bandes D et G pour tous les échantillons de suie testés est très proche. Seule la suie « MD30 » manifeste une légère augmentation du rapport I_D / I_G (1,08) impliquant ainsi une structure graphitique moins ordonnée.

Suie	Intensité relative		Déplacement Raman (cm^{-1})		I_D/I_G
	D	G	D	G	
Aref	2,74	2,76	1337	1584	0,99
MB30	2,76	2,78	1333	1585	0,99
MO30	2,72	2,74	1338	1585	0,99
MD30	3,05	2,82	1335	1583	1,08

Tableau 22 : Rapport d'intensités et déplacements Raman des bandes D et G obtenus à partir des spectres Raman de la suie « Aref » et les suies issues des surrogates Biodiesel contenant 30% d'additifs à base d'esters méthyliques

En résumé, nous pouvons déduire qu'en dépit des petites différences observées dans la quantité de défaut et l'ordre structural des feuillets de carbone pour les suies « MD7 » et « MD30 », les structures de tous les échantillons de suie restent assez proches et les différences ne semblent pas suffisamment significatives pour établir des écarts de comportement concernant leur réactivité oxydative.

On peut donc confirmer, d'après cette analyse, que la longueur de la chaîne aliphatique carbonée des additifs à base d'esters méthyliques ainsi que leur teneur dans les surrogates Biodiesel n'affectent pas la structure globale interne des suies générées à l'échelle micrométrique.

4.2.3. Microscopie électronique à transmission (TEM) :

Afin d'approfondir l'étude comparative des structures des suies, nous avons procédé à une analyse des images obtenues par microscopie électronique à transmission (TEM). Cette technique permet de se renseigner sur la longueur des feuillets de carbone ainsi que sur la morphologie des particules à l'échelle nanométrique.

La **Figure 53** présente des clichés TEM pris à haute résolution pour les suies « Aref », « MD7 » et « MD30 ».

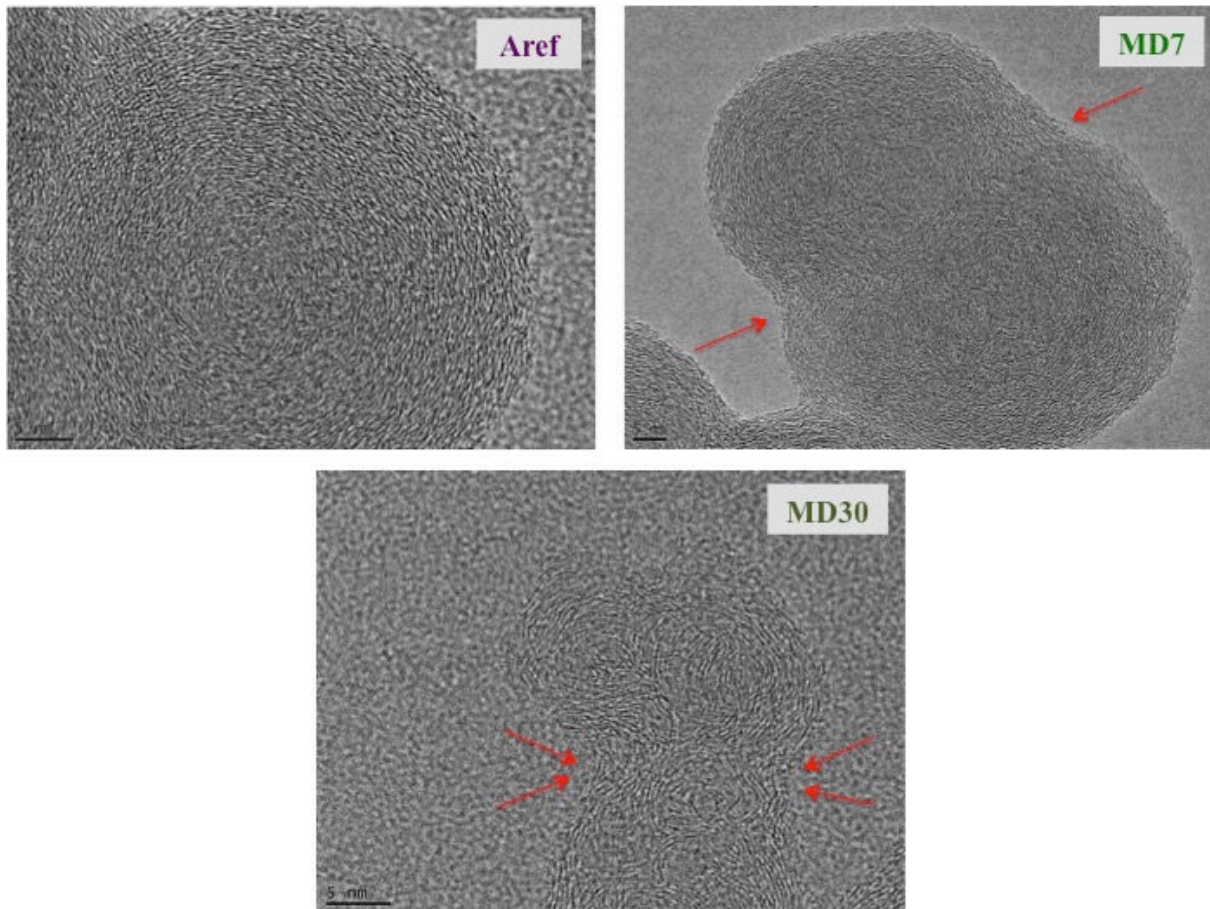


Figure 53 : Clichés TEM à haute résolution (HRTEM) pris pour les suies « Aref », « MD7 » et « MD30 ». Les flèches rouges indiquent le rétrécissement des particules ainsi que le développement de la surface des suies par ouverture des pores

D'après les travaux décrits dans le chapitre bibliographique (**Chapitre 1**), en présence de l'oxygène, les analyses (HRTEM) ont montré qu'une particule de suie subit un processus de combustion interne représenté par des particules qui sont creuses à l'intérieur avec une structure cristalline plus ordonnée à l'extérieur formée de feuillets de carbone graphitique [103,105,118].

Ainsi, Song *et al.* [107] ont identifié plusieurs étapes lors de l'oxydation des suies en présence d'oxygène (voir **Chapitre 1 Figure 13**). La première étape se traduit par une oxydation partielle de la surface des particules suivie d'un rétrécissement des particules et le développement et l'ouverture des pores. La deuxième étape correspond à une oxydation interne du noyau de carbone amorphe de la suie. La troisième étape consiste en un

réarrangement de la structure externe et la formation des cristallites carbonées organisées à la périphérie de la suie.

D'après la **Figure 53**, on observe que ce processus de combustion est présent pour les suies Bio « MD7 » et « MD30 ». A l'inverse, il semble absent pour la suie « Aref ». De plus, nous remarquons que l'oxydation des suies issues des surrogates contenant 30% d'additifs oxygénés est plus marquée que celle des suies issues des surrogates contenant seulement 7% de composés oxygénés (**Figure 54**). Par ailleurs, nous pouvons constater que la suie « Aref » contient des feuillets de carbone de périphérie plus courts et moins organisés que les suies « MD7 » et « MD30 » respectivement - ce de façon similaire pour les suies « MB7 », « MO7 », « MB30 » et « MO30 » - et que l'oxydation interne du carbone amorphe du noyau (représenté sous forme d'un creux au centre de la suie) est la plus avancée sur la suie « MD30 ».

Ceci peut expliquer les résultats obtenus en spectroscopie Raman où on a trouvé que la suie « MD30 » possède une quantité légèrement plus élevée de carbone amorphe.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par analyse thermogravimétrique et par l'analyse élémentaire (composition des suies reportée dans les **Tableaux 19 et 20**), et confirment que les suies Bio générées dans la région post flamme subissent une oxydation plus poussée que la suie Diesel de référence « Aref » dans la flamme non-prémélangée de méthane.

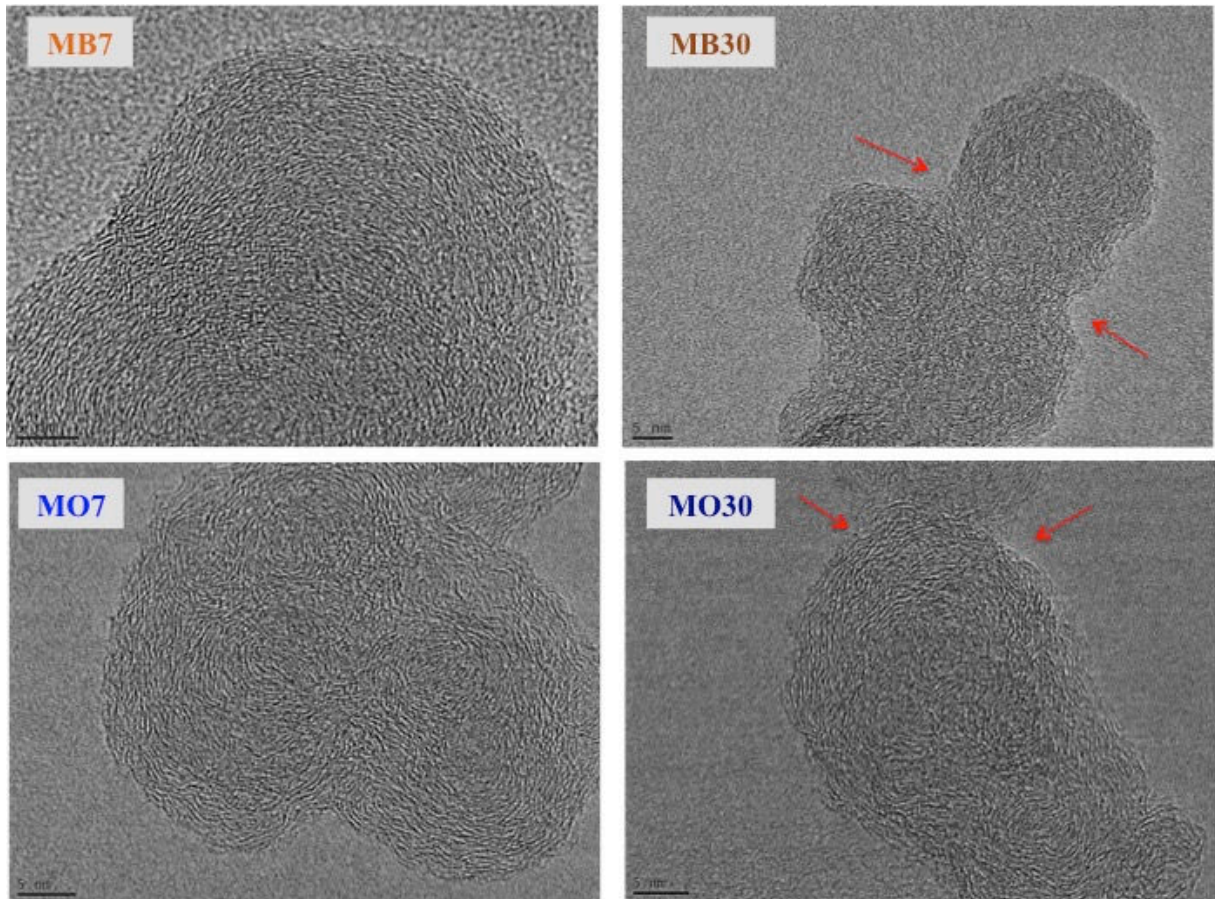


Figure 54 : Clichés TEM à haute résolution (HRTEM) pris pour les suies « MB7 », « MO7 », « MB30 » et « MO30 ». Les flèches rouges indiquent le rétrécissement des particules ainsi que le développement de la surface des suies par ouverture des pores

La longueur des feuillets de carbone de chacune des suies a également été déterminée. Le traitement d'image permettant d'effectuer ce calcul a été réalisé à l'aide du logiciel libre « Image J ». Ce dernier consiste en une séquence d'opérations et de transformations visant à améliorer le contraste des images et à faciliter l'observation des clichés TEM pour finalement extraire les données nécessaires concernant la taille des feuillets de carbone (**Annexe 3**).

En raison des différentes tailles de feuillets que peut contenir chaque échantillon de suie, cette variation peut être représentée sous forme d'une distribution. Dans notre cas, la distribution de taille des feuillets de carbone a été pondérée en nombre. Cette dernière représente alors le nombre relatif des feuillets en fonction de leurs tailles. En pratique, il est d'usage d'utiliser une loi de distribution pour décrire la forme de la distribution de taille. Il s'agit des fonctions analytiques caractérisées par quelques paramètres statistiques (par exemple la moyenne et la variance).

Dans un premier temps, une courbe montrant le nombre cumulé de feuillets déterminé en fonction de la taille correspondante à chaque mesure a été tracée avec les données expérimentales obtenues.

La **Figure 55** montre la représentation des résultats calculés à partir de l'analyse des feuillets de carbone de la suie « MD30 » sous forme d'une courbe cumulative continue.

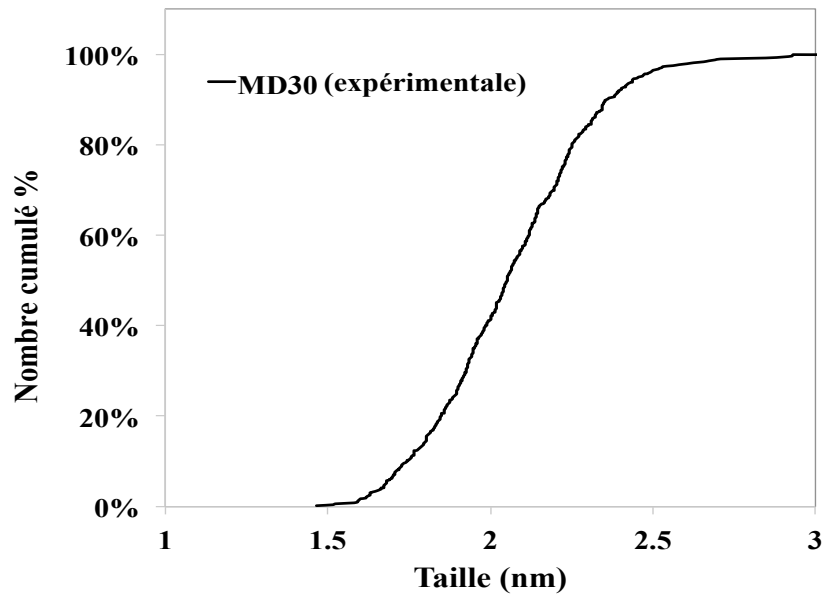


Figure 55 : Courbe cumulative expérimentale correspondante à la suie « MD30 »

Considérons dans un second temps, que la distribution de taille suit une loi normale.

Dans ce cas, une courbe théorique pourrait être tracée en utilisant les paramètres statistiques suivant : la moyenne " μ ", la variance " σ^2 " et la déviation standard " σ ".

La fonction de distribution cumulative de la distribution normale standard (par hypothèse) correspond à l'intégrale suivante :

$$F(x) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^2}} dt, \sigma > 0 \quad \text{Équation 4.1}$$

En se basant sur les valeurs déterminées correspondant à la suie « MD30 » la représentation graphique de la courbe cumulative théorique est présentée dans la **Figure 56** ci-dessous :

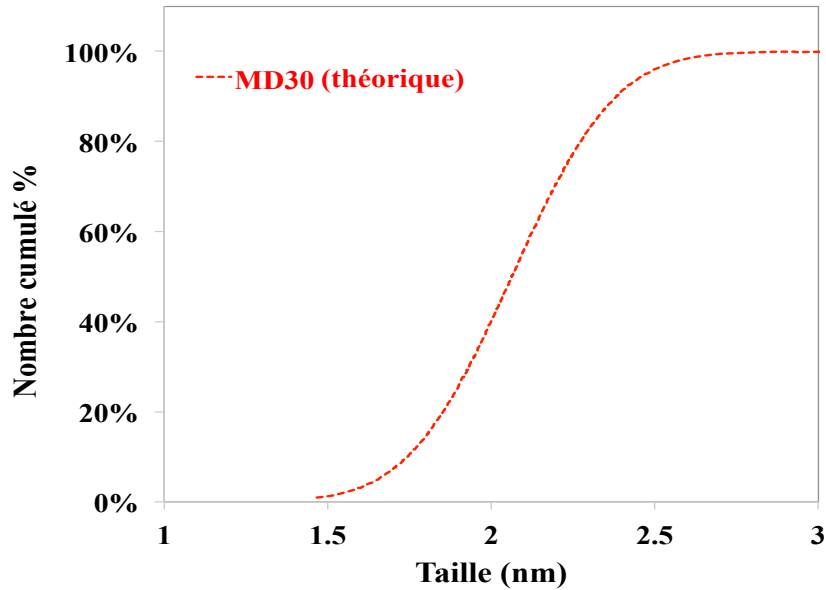


Figure 56 : Courbe cumulative expérimentale correspondante à la suie « MD30 »

Si on superpose la courbe cumulative expérimentale avec la courbe théorique pour la suie « MD30 » nous observons une corrélation entre les valeurs (**Figure 57**).

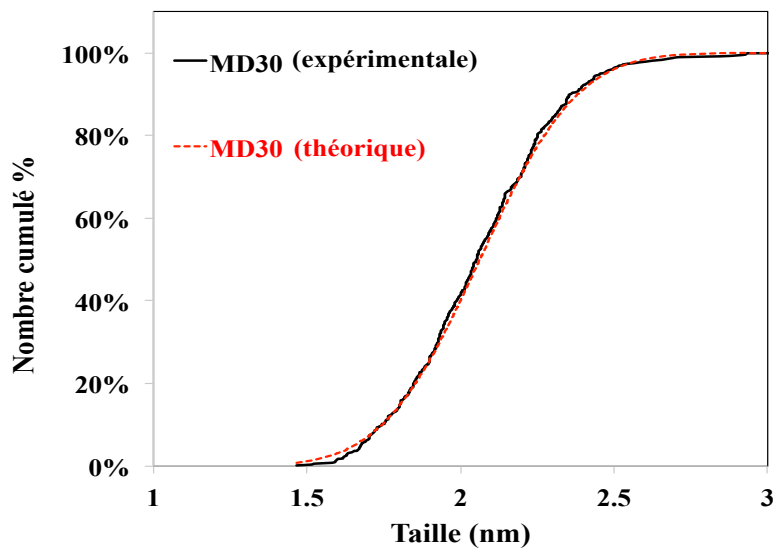


Figure 57 : Corrélation entre la courbe expérimentale et celle théorique des valeurs obtenues pour la suie « MD30 »

On peut donc valider notre hypothèse et déduire que la distribution de taille des feuillets de carbone suit bien une loi de distribution normale.

Pour mieux visualiser la distribution, une fonction de densité de probabilité sera utilisée qui correspond à l'intégrale :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \sigma > 0 \quad \text{Équation 4.2}$$

Chaque résultat numérique sera donc associé à une probabilité. En d'autres termes, cette distribution sera présentée sous forme des courbes continues par la suite correspondant à la densité de probabilité de la variable aléatoire. Dans ce cas, la distribution de taille des particules est normalisée de telle sorte que l'aire délimitée par la courbe corresponde à 100%.

Les **Figures 58 et 59** montrent la distribution de la longueur des feuillets de carbone des suies issues respectivement des deux séries des surrogates Biodiesel contenant 7% et 30% d'additifs à base d'esters méthyliques avec la suie Diesel de référence « Aref ».

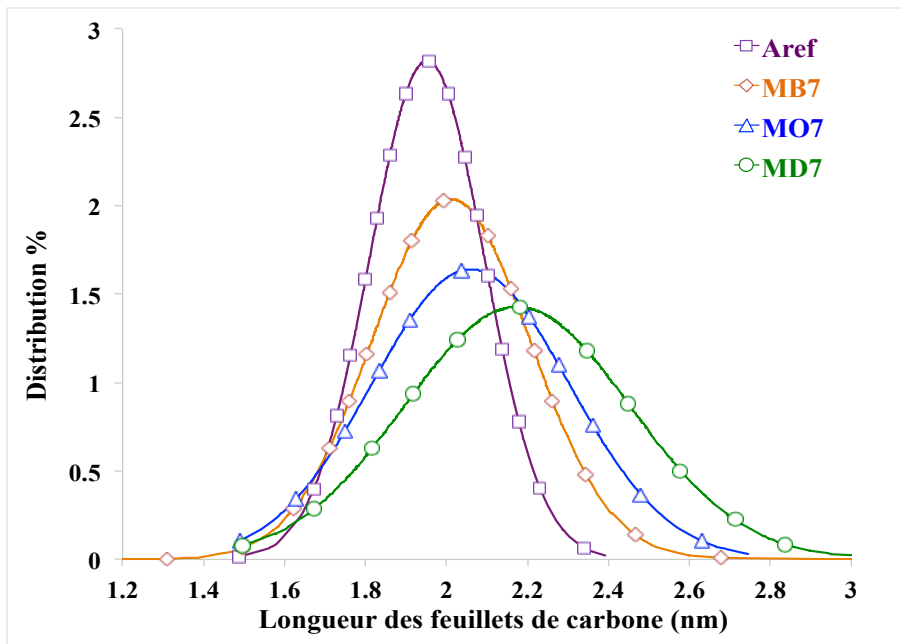


Figure 58 : Distribution de taille des feuillets de carbone des suies issues de la série des surrogates Biodiesel contenant 7% d'additifs à base d'ester + suie « Aref »

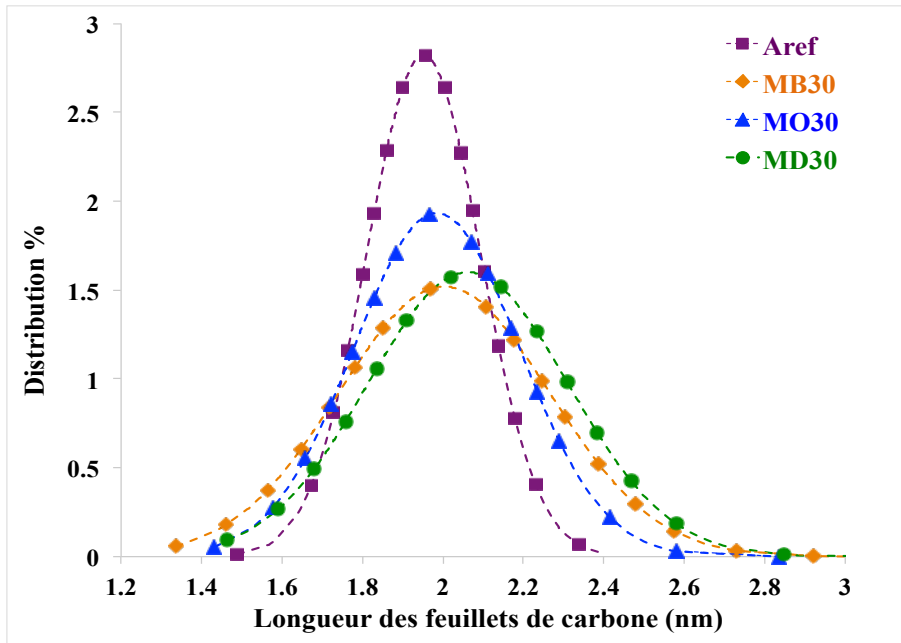


Figure 59 : Distribution de taille des feuillets de carbone des suies issues de la série des surrogates Biodiesel contenant 30% d'additifs à base d'ester + suie « Aref »

Pour la série « MX7% » (**Figure 58**) on remarque que la suie « Aref » présente la distribution de taille la plus étroite avec une majorité de particules possédant une longueur de feuillets moyenne égale à environ 2 nm. Les suies Bio de cette série présentent, elles, une répartition de taille plus large que la suie « Aref » avec une longueur de feuillets de carbone moyenne respectant l'ordre de taille suivant : $L_{\text{« Aref »}} < L_{\text{« MB7 »}} < L_{\text{« MO7 »}} < L_{\text{« MD7 »}}$.

Dans le cas des suies de la série « MX30% » (**Figure 59**) et même si les différences des longueurs de feuillets de carbone sont moins marquées, nous pouvons remarquer que la suie « Aref » possède nettement la longueur des feuillets de carbone la plus petite.

A partir de ces résultats on peut supposer que les surrogates Biodiesel contenant des additifs oxygénés à longue chaîne aliphatique carbonée vont contribuer à la formation de suie ayant des tailles de feuillets de carbone plus longues.

Cependant, nous remarquons que pour une suie générée par la combustion d'un même surrogate (suie « MD » par exemple), plus la teneur en oxygéné augmente dans le surrogate Biodiesel, plus la longueur des feuillets de carbone diminue et cela du fait de l'oxydation plus marquée que les suies contenant 30% d'additifs oxygénés ont subie.

Finalement, on peut déduire qu'il existe une corrélation entre la longueur des feuillets de carbone de suie et la longueur de la chaîne aliphatique carbonée des additifs à base d'esters méthyliques contenus dans le surrogate Biodiesel : plus la chaîne carbonée aliphatique de ces composés oxygénés est longue, plus la distribution de taille des feuillets de carbone est large et plus ces feuillets sont longs.

Pour conclure, nous avons montré dans le chapitre précédent qu'à partir de notre dispositif de production et de récupération de suie sur le brûleur de type *Santoro*, nous arrivons à produire des suies « modèles » ayant des propriétés physico-chimiques en terme de composition, de structure et de distribution granulométrique ainsi qu'un comportement vis-à-vis de l'oxydation très proche d'une suie « réelle » « B7-BM-CA » collectée au niveau d'un filtre à particules d'un véhicule Diesel fonctionnant dans des conditions réelles de conduite.

Dans ce chapitre, nous avons cherché à comparer en outre la morphologie et la distribution de taille des feuillets de carbone des suies modèles de la série 7% par rapport à la suie « réelle » « B7-BM-CA » par TEM.

Les clichés TEM ainsi que la distribution de taille des feuillets de carbone sont présentés sur les **Figures 60** et **61** respectivement.

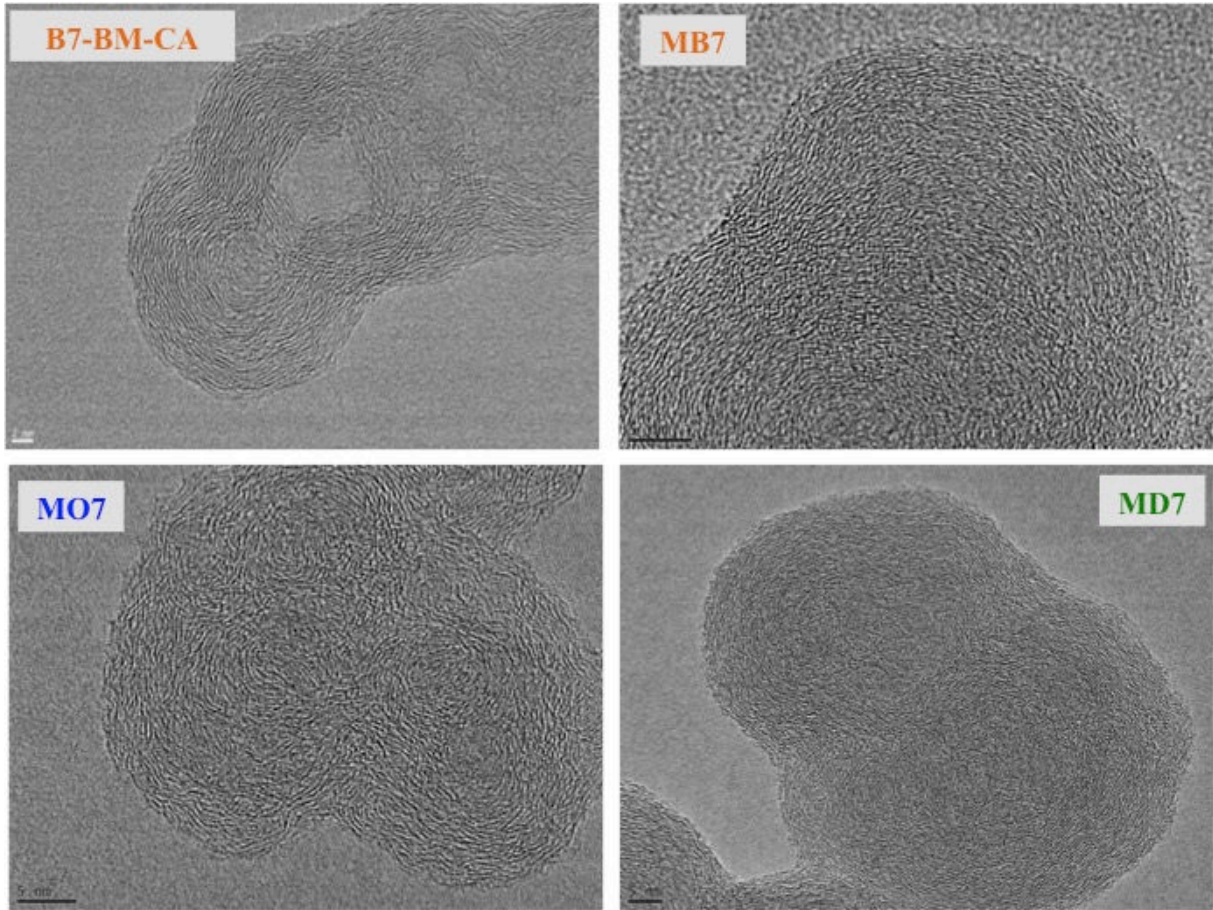


Figure 60 : Comparaison des Clichés TEM à haute résolution (HRTEM) entre les suies « modèles » « MB7 », « MO7 », « MD7 » et la suie réelle « B7-BM-CA »

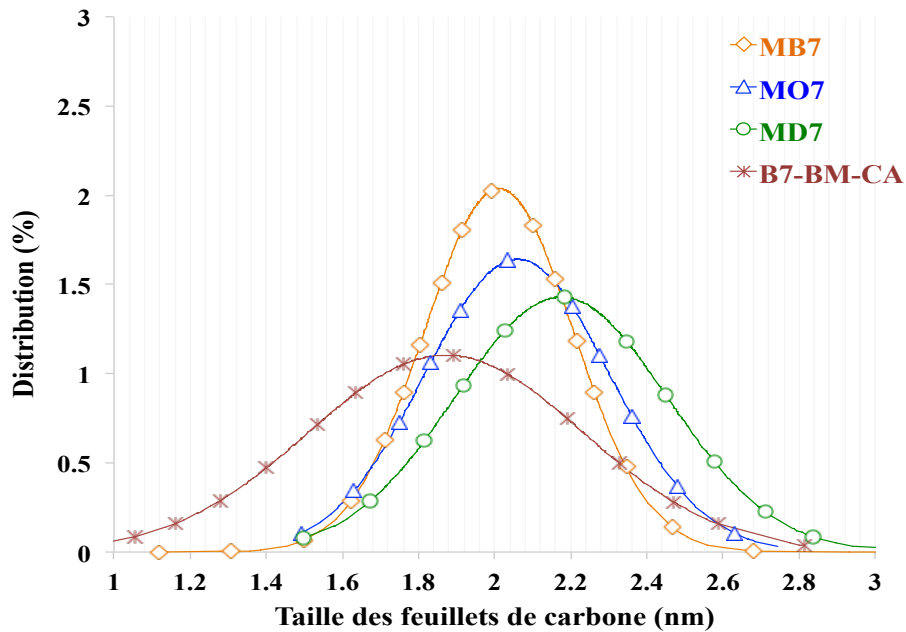


Figure 61 : Comparaison de la distribution de taille des feuillets de carbone entre les suies « modèles » « MB7 », « MO7 », « MD7 » et la suie réelle « B7-BM-CA »

D'après la **Figure 60**, nous observons que les suies « modèles » MB7 », « MO7 » et « MD7 » ont une morphologie similaire à celle de la suie « réelle » « B7-BM-CA » : rétrécissement des particules et oxydation interne du noyau de carbone amorphe.

D'ailleurs, d'après la **Figure 61**, nous remarquons que malgré que la suie « B7-BM-CA » présente une distribution de taille des feuillets de carbone plus large, en générale, nous trouvons que la taille moyenne des feuillets de carbone des particules de suie « modèles » et « réelle » se trouvent dans la même plage de grandeur.

4.2.4. Réactivité des particules de suie : analyse par oxydation en température programmée (TPO)

Après avoir déterminé les principales caractéristiques physico-chimiques (composition, nanostructure et composés de surface) des particules de suie des deux séries (contenant 7 ou 30% d'additifs), on s'intéresse dans cette partie à l'évaluation de l'impact de la longueur de la chaîne carbonée aliphatique des additifs à base d'esters méthyliques sur la réactivité des différents échantillons de suie « modèles » générée. Pour ce faire, des analyses d'oxydation en température programmée (TPO) sous différents mélanges gazeux oxydants permettant le suivi de la vitesse spécifique d'oxydation des suies en fonction de la température ont été effectuées. Ces derniers ont été sélectionnés de sorte à représenter l'ensemble des gaz d'échappement trouvés dans le système de post-traitement pendant la régénération active et passive du filtre à particules dans des conditions réelles de conduite.

De façon similaire à la procédure exposée au **Chapitre 3 (Section 4.2.5.)**, le calcul de vitesse spécifique d'oxydation (Equation 3.4) est extrait des tests TPO.

On rappelle qu'au total, quatre mélanges gazeux oxydants représentatifs des gaz d'échappement ont été sélectionnés pour accomplir ces analyses : (O₂ (9%) / Ar (91%)) (simulant une régénération active du FAP) ; (NO₂ (400 ppm) / N₂) (simulant une régénération passive du FAP) ; (NO₂ (400 ppm) + O₂ (10%) / N₂) (évaluer l'impact combiné du O₂ et du NO₂) ; (NO₂ (400 ppm) + O₂ (10%) + H₂O (4%) / N₂) (évaluer l'impact de la vapeur d'eau).

Les profils TPO obtenus pour la série des suies issues des surrogates Biodiesel contenant 7% d'additifs ainsi que la suie « Aref » du surrogate Diesel de référence sont présentés sur les **Figures 62 A-B-C-D** ci-dessous.

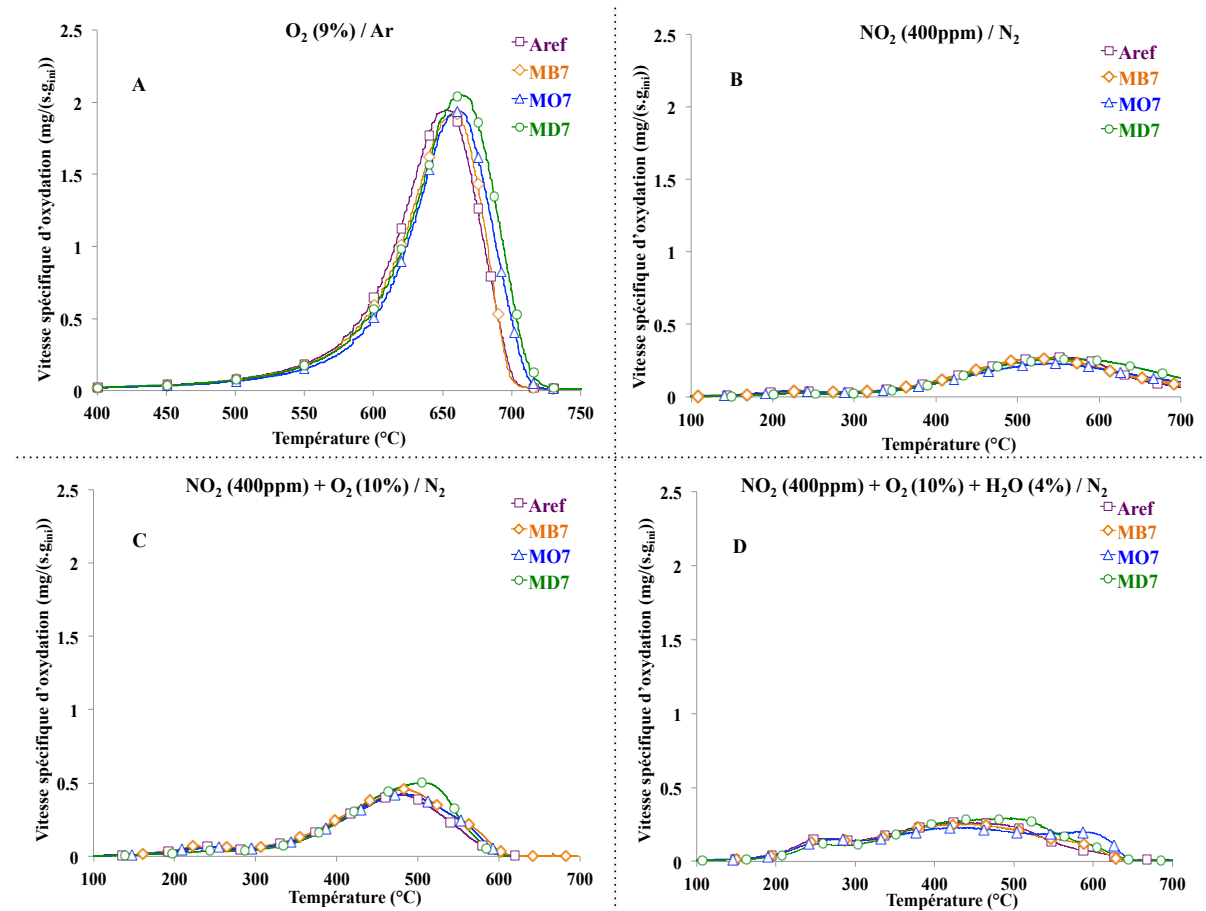


Figure 62 : TPO des suies issues de la série des surrogates Biodiesel contenant 7% d'additifs à base d'ester. (A) montée de température de l'ambiante à 800°C avec une rampe de 10°C/min-5mg de suie, 15 L/h (9% d'O₂ et 91% d'Ar) ;(B)-(C)-(D)) montée de température de l'ambiante à 700°C avec une rampe de 5°C/min-15mg de suie,90 L/h

Pour une meilleure visualisation du suivi des réactions d'oxydation en présence des trois mélanges gazeux contenant du NO₂ qui ont été opérées dans des conditions expérimentales différentes de celles réalisées en présence d'oxygène seul, une nouvelle échelle a été établie montrant d'une manière plus claire les profils TPO des suies sous ces flux oxydants : NO₂/N₂ (**Figure 63 A**), NO₂+O₂/N₂ (**Figure 63 B**) et NO₂+O₂+H₂O/N₂ (**Figure 63 C**).

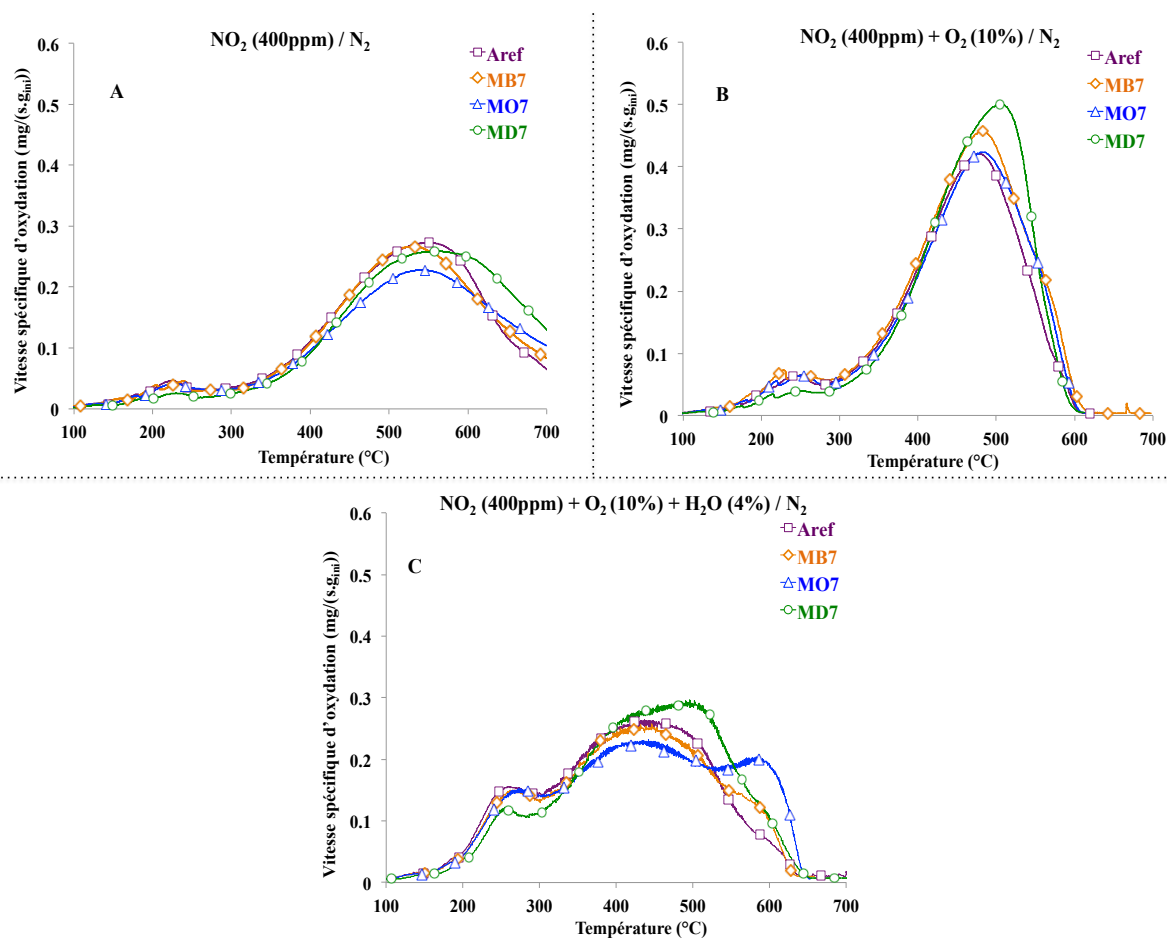


Figure 63 : TPO des suies issues de la série des surrogates Biodiesel contenant 7% d'additifs à base d'ester avec une échelle ajustée ;(A)-(B)-(C) montée de température de l'ambiante à 700°C avec une rampe de 5°C/min-15mg de suie,90 L/h

Comme le montrent les **Figures 62** et **63**, pour cette série, il existe une légère différence de réactivité entre les différents échantillons de suie. Pourtant, on peut noter que quel que soit le mélange gazeux oxydant, prenant à titre d'exemple le mélange (NO_2 (400 ppm) + O_2 (10%) / N_2), la suie « Aref » présente toujours le décalage vers les basses températures d'oxydation le plus important ($T_{\text{max}} = 470^\circ\text{C}$) alors que l'oxydation de la suie « MD7 » se produit aux températures les plus élevées ($T_{\text{max}} = 500^\circ\text{C}$).

Ainsi, un ordre global de réactivité des suies par rapport à leur température maximale d'oxydation (T_{max}) peut être établi comme suit :

suie « Aref » > suie « MB7 » > suie « MO7 » > suie « MD7 ».

On peut donc déduire qu'il existe une corrélation entre la réactivité des particules de suie et la longueur de la chaîne carbonée aliphatique des différents additifs d'esters méthyliques

contenus dans les surrogates Biodiesel. En effet, plus la chaîne carbonée aliphatique de ces additifs oxygénés est longue, moins la suie est réactive.

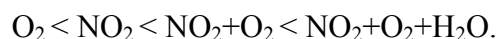
Ces observations sont en accord avec les propriétés physico-chimiques déterminées pour chaque suie.

Tout d'abord, en terme de composition, on a montré que la suie « Aref » possède les teneurs en oxygène (6,2%) et en SOF (3,39) les plus importantes alors que la suie « MD7 » détient les pourcentages les plus faibles (3,5% en O et 2,09% en SOF).

Les études ont montré que l'oxygène incorporé dans les particules de suie améliore leur réactivité en favorisant la formation des complexes oxygénés réactifs de type C(O) à la surface des suies [66,117,118,127] ; quant à la fraction organique (SOF), elle facilite l'ignition de l'oxydation des suies en augmentant la surface interne des particules par ouverture et développement des micropores dans lesquels l'agent oxydant pourra facilement pénétrer et réagir [21,101,120–122]. Les suies « MB7 » et « MO7 » possèdent des teneurs en oxygène et en SOF très proches, ce qui explique leur réactivité quasi identique.

De plus, nous avons vu par analyse TEM, qu'un ordre de longueur des feuillets de carbone peut être établi comme suit : $L_{\text{«Aref»}} < L_{\text{«MB7»}} < L_{\text{«MO7»}} < L_{\text{«MD7»}}$, et on a globalement trouvé que plus la chaîne carbonée aliphatique des composés oxygénés est longue, plus la distribution de taille des feuillets de carbone est large et plus ces feuillets sont longs. Ces résultats corroborent la réactivité relative des suies, qui selon plusieurs études dépend de la longueur des feuillets de carbone [70,112,113,115]. En effet, plus ces derniers sont longs, moins la suie est réactive vis-à-vis de l'oxydation.

Par ailleurs, on retrouve bien le même ordre de réactivité établi dans le chapitre précédent (voir **Chapitre 3 Section 4.2.5.**) en fonction du mélange gazeux oxydant en question :



Ainsi, comme on l'a expliqué en détail dans le chapitre précédent, chaque mélange agit d'une manière différente sur la réaction d'oxydation des suies.

En présence de O_2 seul (**Figure 62 A**), la diffusion en phase solide (carbone solide du noyau) de l'oxygène à travers les pores contribue à une diminution de la vitesse spécifique

d'oxydation des particules de suie [87,104,107]. A l'inverse, en présence de NO_2 qui agit directement après contact avec la surface des suies, la réaction d'oxydation est plus rapide et se passe à des température plus faibles [90,105] (**Figure 63 A**). En revanche, le NO_2 n'oxyde pas la totalité des particules car il se décompose en NO à haute température, ce qui limite son pouvoir oxydant [21,22,95–98].

La présence combinée de O_2 et du NO_2 dans le mélange réactionnel engendre une réaction coopérative entre le carbone des suies (voir **Chapitre 1 Section 2.3.2.**, R°6.1 et R°6.2)). Cela contribue à une formation supplémentaire de complexes oxygénés en surface améliorant ainsi le processus d'oxydation [89,94,95,102] (**Figure 63 B**).

La présence de la vapeur d'eau dans le milieu provoque la formation d'intermédiaires réactionnels de type acide nitrique (HNO_3) et nitreux (HNO_2) qui initie la réaction d'oxydation directe entre le carbone et NO_2 . L'eau est régénérée à la fin de cette réaction et agit donc comme un catalyseur d'oxydation des suies [100,108,109].

Cependant dans le mélange $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ (**Figure 63 C**), un profil différent de TPO est observé, avec cette fois la présence de deux pics d'oxydation. Ces pics peuvent être attribués à une oxydation du carbone se produisant en plusieurs étapes. L'oxydation du carbone peut se dérouler en différentes étapes en raison de la présence de deux types de sites actifs de carbone possédant une réactivité différente : le carbone le plus graphitique correspond alors au pic à haute température (600°C) alors que celui plus amorphe correspond au pic à faible température (450°C) [179].

De plus, lors de l'oxydation du carbone, différentes étapes sont possibles en raison de la concurrence entre l'oxydation du carbone par NO_2 et O_2 [105,106]. Le pic situé à environ 450°C correspond à l'oxydation du carbone par la réaction de $\text{C}-\text{NO}_2$ et le pic à température plus élevée ($\sim 600^\circ\text{C}$) par $\text{C}-\text{O}_2$.

Finalement, on remarque que pour les mélanges gazeux contenant du NO_2 (**Figures 63 (A, B, C)**), il existe toujours un épaulement aux alentours de 250°C . Ce dernier est attribué à la combustion de la fraction organique par NO_2 [101,105]. En effet, cet épaulement est d'autant plus important lorsque la suie est dotée d'un pourcentage élevé en SOF : les suies « Aref » et « MB7 » possédant une teneur en SOF égale à 3,39% et 3,26% respectivement présentent un

épaulement à environ 250°C beaucoup plus marqué que celui de la suie « MD7 » renfermant un pourcentage de SOF plus petit (2,09%).

Les **Figures 64 A-B-C-D** montrent l'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température, cette fois pour la série des suies issues des surrogates Biodiesel contenant 30% d'additifs sous les différents mélanges réactionnels oxydants.

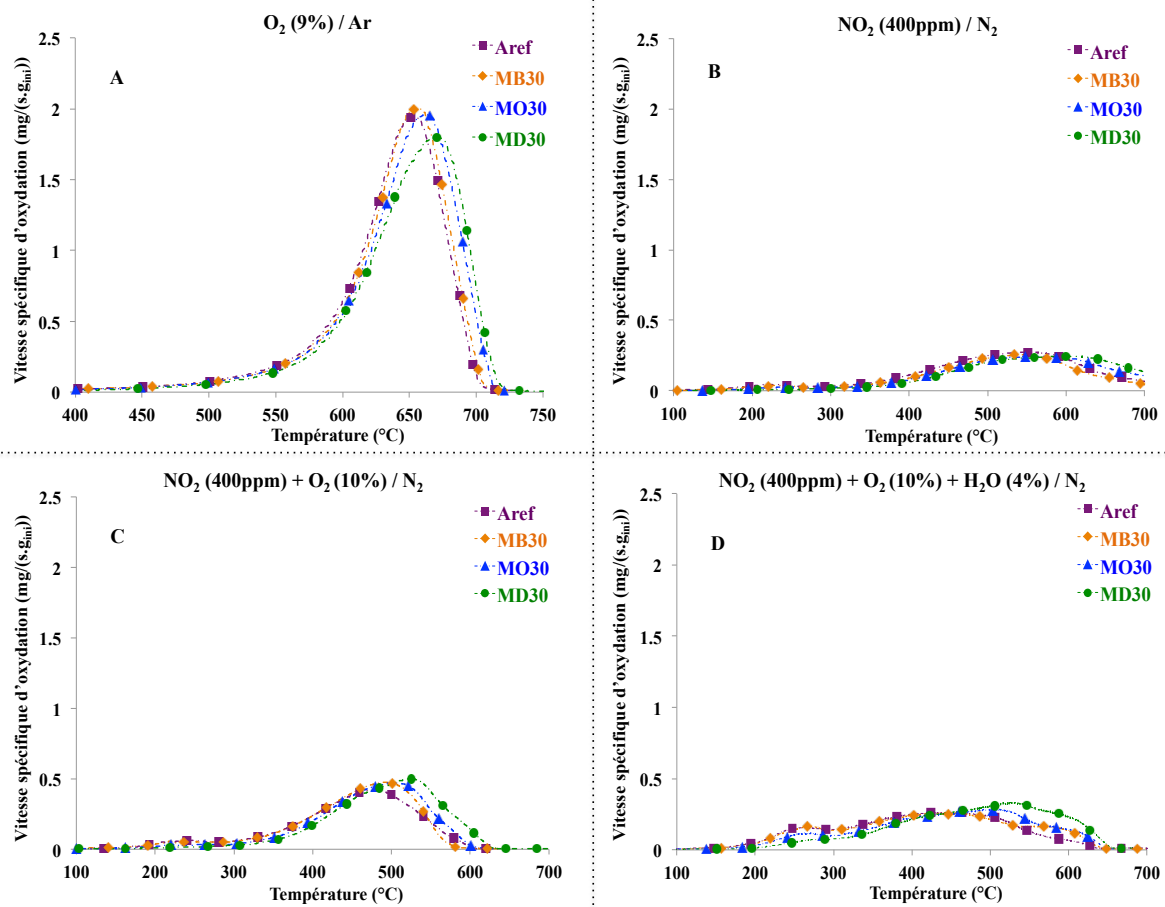


Figure 64 : TPO des suies issues de la série des surrogates Biodiesel contenant 30% d'additifs à base d'ester. (A) montée de température de l'ambiante à 800°C avec une rampe de 10°C/min-5mg de suie, 15 L/h (9% d'O₂ et 91% d'Ar) ;(B)-(C)-(D)) montée de température de l'ambiante à 700°C avec une rampe de 5°C/min-15mg de suie,90 L/h

Rappelons que les analyses en présence d'oxygène ont été réalisées dans des conditions différentes que celles effectuées en présence des autres mélanges gazeux oxydants contenant du NO_2 (NO_2 , NO_2+O_2 , $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$). Pour des raisons de lisibilité, la **Figure 65** présente donc les profils avec une échelle ajustée des TPO des échantillons de suie sous : NO_2 (**Figure 65 A**), NO_2+O_2 (**Figure 65 B**), $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ (**Figure 65 C**).

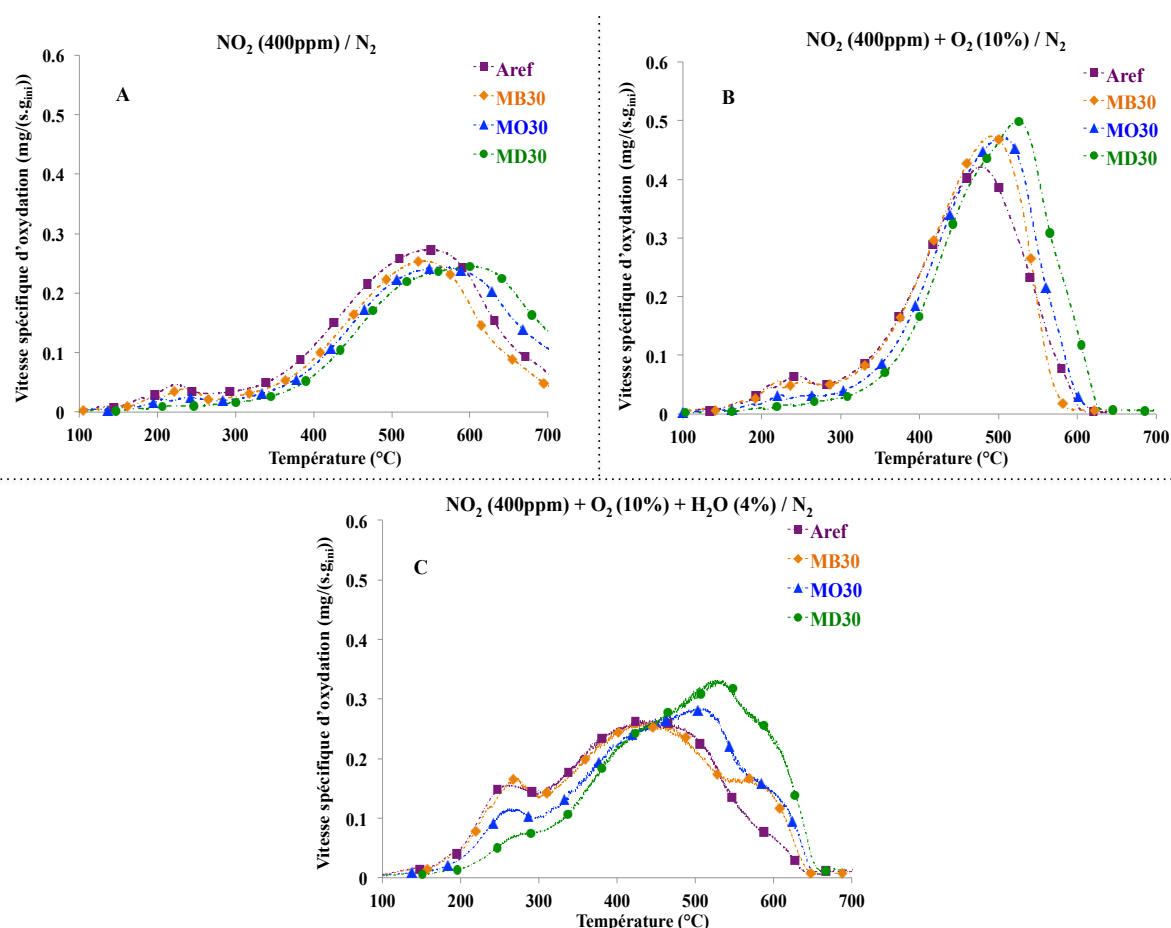


Figure 65 : TPO des suies issues de la série des surrogates Biodiesel contenant 30% d'additifs à base d'ester avec une échelle ajustée ;(A)-(B)-(C) montée de température de l'ambiante à 700°C avec une rampe de 5°C/min-15mg de suie,90 L/h

Comme nous pouvons le constater d'après les **Figures 64** et **65**, la réactivité des particules de suie dépend de la longueur de la chaîne aliphatique carbonée des méthyls esters : plus cette chaîne est longue (C_9 pour le composé « MD »), moins la suie est réactive. Par conséquent, un ordre de réactivité identique à celui établi pour les suie issues de la série contenant 7% d'additifs à base d'esters méthyliques est retrouvé : suie « Aref » > suie « MB30 » > suie « MO30 » > suie « MD30 ».

D'ailleurs, pour les particules de suie générées par la combustion de surrogates Biodiesel contenant une teneur élevée en additifs oxygénés (30%), nous remarquons que l'écart de réactivité en terme de températures maximales d'oxydation entre ces derniers et la suie « Aref » est plus marqué que celui dans le cas des suies issues des surrogates Biodiesel ne contenant que 7% d'additifs.

Ainsi, le **Tableau 23** regroupe l'ensemble des températures maximales d'oxydation déterminées pour chacune des suies issues des deux séries de surrogate Biodiesel (7% et 30%) ainsi que pour la suie de référence « Aref » en fonction du mélange gazeux réactionnel.

Paramètre Suie	T_{\max} oxydation (9% O_2)	T_{\max} oxydation (400ppm NO_2)	T_{\max} oxydation (400ppm NO_2 + 10% O_2)	T_{\max} oxydation (400ppm NO + 10% O_2 + 4% H_2O)
Aref	600 °C	525 °C	470 °C	$T_{\max, 1} = 435$ °C $T_{\max, 2} = 580$ °C
MB7	655 °C	524 °C	480 °C	$T_{\max, 1} = 438$ °C $T_{\max, 2} = 582$ °C
MB30	658 °C	537 °C	489 °C	$T_{\max, 1} = 442$ °C $T_{\max, 2} = 590$ °C
MO7	661 °C	535 °C	483 °C	$T_{\max, 1} = 435$ °C $T_{\max, 2} = 585$ °C
MO30	666 °C	562 °C	504 °C	$T_{\max, 1} = 505$ °C $T_{\max, 2} = 600$ °C
MD7	665 °C	560 °C	500 °C	$T_{\max, 1} = 495$ °C $T_{\max, 2} = 595$ °C
MD30	670 °C	600 °C	522 °C	$T_{\max, 1} = 525$ °C $T_{\max, 2} = 602$ °C

Tableau 23 : Récapitulatif des températures maximales d'oxydation des suies issues des deux séries de surrogate Biodiesel (7% et 30%) et la suie « Aref » en fonction des différents mélanges gazeux oxydants

A titre d'illustration, si on compare dans un premier temps les suies « MD7 » et « MD30 » issues de surrogates Biodiesel contenant le même additif oxygéné « MD » mais avec des teneurs différentes, on remarque que la température maximale d'oxydation augmente de 560°C pour la suie « MD7 » à 600°C pour la suie « MD30 » sous un mélange oxydant formé de 400 ppm de NO_2 et 10% d' O_2 dans l'azote.

Si nous comparons dans un second temps les suies « MB30 » et « MD30 » qui cette fois sont issues de surrogates Biodiesel formulés avec deux types d'additifs ayant une longueur de chaîne carbonée aliphatique différente à savoir (C₃) pour « MB » et (C₉) pour « MD » mais ayant tous les deux le même pourcentage d'oxygénés (30%), on observe que la température maximale d'oxydation décroît de 600°C pour la suie « MD30 » à 537°C pour la suie « MB30 » sous un mélange oxydant formé de 400 ppm de NO₂ et 10% d'O₂ dans l'azote.

On peut donc déduire que la réactivité des suies « Bio » diminue avec la longueur de chaîne aliphatique carbonée de l'additif à base d'esters méthyliques, et/ou lorsque la teneur en additifs oxygénés augmente.

5. Conclusions :

Ce chapitre a mis l'accent sur l'impact des additifs oxygénés à base d'esters méthyliques ayant différentes longueurs de chaînes carbonées aliphatiques et concentrations sur les tendances à la production de suie, ainsi que les propriétés physico-chimiques et les réactivités des particules issues des surrogates Diesel et Biodiesel.

Les mesures de la fraction volumique de suie (f_v) et le calcul des indices YSI ont montré que, comme dans le cas d'un carburant Biodiesel réel, le surrogate Biodiesel s'est avéré efficace pour la réduction de la production de suie. Cette efficacité est de plus en plus importante lorsque le contenu en Biodiesel augmente dans le carburant.

En outre, une corrélation entre la longueur de la chaîne carbonée des esters méthyliques représentant le Biodiesel et l'efficacité du carburant à réduire la tendance à la formation de suies a été retrouvée. En effet, le YSI s'est manifesté comme une fonction décroissante de la longueur de la chaîne aliphatique carbonée de l'ester méthylique. Ainsi, pour une même fraction molaire d'ester, la réduction de production de suie vérifie l'ordre suivant : YSI « MD » < YSI « MO » < YSI « MB ».

Les principales conclusions tirées des caractérisations physico-chimiques des suies générées par chacun des surrogates sont les suivantes :

- Par analyse thermogravimétrique et analyse élémentaire, on a montré que la composition des suies dépend de la nature du carburant d'origine (longueur et teneur en additif oxygénés) ainsi que du temps de résidence des particules formées dans la

flamme.

On a constaté que la suie « Aref » issue du surrogate Diesel de référence renferme les teneurs en oxygène et en SOF les plus élevées, alors que la suie « MD30 », issue du surrogate Biodiesel contenant l'additif avec la chaîne aliphatique carbonée la plus longue (C₉) et la concentration la plus élevée (30%) présente les teneurs les plus faibles de ces éléments.

- En spectroscopie Raman, on a noté qu'après l'analyse des spectres et le calcul des rapports d'intensités des bandes D et G, tous les échantillons de suie présentent une structure quasi similaire avec très peu de différences à l'échelle micrométrique.
- Par analyse des clichés TEM, on a pu conclure qu'il existe une corrélation entre la longueur des feuillets de carbone de suie et la longueur de la chaîne aliphatique carbonée des additifs à base d'esters méthyliques contenus dans le surrogate Biodiesel. En l'occurrence, on a trouvé que plus la chaîne carbonée aliphatique des composés oxygénés est longue, plus la distribution de taille des feuillets de carbone est large et plus la longueur des feuillets de carbone est grande.
- A partir des analyses en température programmée (TPO), on a montré que quelque soit le mélange réactionnel oxydant, la suie « Aref » présente la réactivité la plus importante alors que la réactivité des suies issues des chaînes carbonées d'esters méthyliques les plus longues et/ou la concentration d'additif la plus élevée, présentaient la plus faible réactivité.

Un ordre global de réactivité a été finalement établi pour les deux séries de suie « MX7% » et « MX30% » testées :

Suie « Aref » > suie « MB7 » > suie « MO7 » > suie « MD7 » > suie « MB30 » > suie « MO30 » > suie « MD30 ».

Finalement, on a montré que les propriétés et caractéristiques des suies générées au niveau du brûleur académique de type *Santoro* par la combustion de surrogate Diesel et Biodiesel peuvent être corrélées avec les résultats obtenus lors de l'analyse de la tendance à la production de suie ainsi qu'avec la réactivité des suies vis-à-vis de l'oxydation.

**Chapitre 5 : Impact des composés inorganiques K et
P sur l'oxydation des suies Bio « réelles » et
« modèles »**

Dans ce chapitre, nous présenterons l'étude de l'impact de l'empoisonnement de deux types de suie « Bio », réelles et modèles, par des éléments inorganiques, en particulier le potassium (K) et le phosphore (P), sur leur réactivité vis-à-vis de l'oxydation. A notre connaissance, un tel effet a été uniquement évalué en utilisant le noir de carbone (ou carbone pur) comme modèle pour représenter la suie produite par les moteurs Diesels [16–19]. Ainsi, peu de données spécifiques sont disponibles concernant l'impact des composés inorganiques que peut contenir une suie « réelle » ou « modèle » issue d'un biocarburant sur sa réactivité [7,107,195].

Pour étudier cet effet sur des suies « réelles », deux méthodes d'empoisonnement seront employées : l'empoisonnement du carburant ou l'empoisonnement à la source qui va aboutir à la formation des particules empoisonnées, ou l'empoisonnement direct des suies issues de la combustion d'un Biodiesel conventionnel « B7 » ou d'un surrogate Biodiesel non empoisonné par la méthode d'imprégnation à humidité naissante.

Les suies « réelles » ont été générées sur un banc moteur par la combustion d'un Biodiesel pur « B100 » empoisonné par différents teneurs de K et P et seront fournies par le Groupe Renault-Volvo trucks (empoisonnement à la source du « B100 »).

Les suies « modèles » sont issues de la combustion d'un surrogate Biodiesel empoisonnée ou non sur un brûleur académique de type "*Santoro*". Nous avons pu montrer dans les chapitres 3 et 4 que les propriétés physico-chimiques ainsi que la réactivité de ces suies modèles étaient très proches de celles d'une suie « réelle », et sont donc représentatives de suies réelles issues d'un moteur Diesel.

Les échantillons de suie empoisonnée ont été ensuite étudiés par des analyses d'oxydation en température programmée sous différentes atmosphères oxydantes représentatives des gaz d'échappements afin d'élucider l'impact du potassium et/ou du phosphore sur la réactivité des suies.

1. Introduction

La technologie de post-traitement commune utilisée actuellement dans les véhicules Diesel pour réduire les émissions particulaires consiste à l'utilisation des filtres à particules (FAP).

D'une manière générale, un filtre à particules élimine les particules de suie contenues dans les gaz d'échappement par piégeage puis filtrage mécanique. Les suies piégées s'accumulent avec le temps et contribuent ainsi à l'augmentation progressive de la contre pression dans le filtre et donc aux phénomènes de colmatage néfastes au bon fonctionnement moteur ainsi qu'à la surconsommation de carburant. Pour cela, le FAP doit être régénéré activement ou passivement afin de brûler la suie accumulée tout en augmentant l'espace valable pour le stockage de suie. Après la régénération et l'oxydation des particules, un nombre d'espèces inorganiques intégrées dans la suie reste stocké dans le FAP sous forme de cendre. Le contenu de ces cendres en métaux alcalins tels le potassium (K) et le sodium (Na) ainsi que la teneur en phosphore (P) augmente en utilisant le Biodiesel comme carburant [70] ainsi qu'avec l'utilisation des huiles lubrifiantes [71,196].

En effet, ces éléments sont davantage présents dans les biocarburants en raison de l'utilisation de catalyseurs tel le NaOH ou le KOH lors de la synthèse du Biodiesel.

Selon Salamanca *et al.* [195] les suies générées par des Biodiesels ("B50" et "B100") présentent une morphologie similaire à celles produite lors de la combustion d'un Diesel fossile. Cependant, elles présentent une teneur en C plus élevée que les suies Diesel et une teneur en K, Ca, Si, Na, Fe, Mg et P comprise entre 0,2 et 1%. Ces éléments inorganiques, impliqués dans la formation de cendres dans le FAP, ne sont pas détectés au niveau des suies Diesel.

Plusieurs études ont montré que des composés inorganiques imprégnés sur des supports catalytiques comme les métaux alcalins (K,Na) améliore le processus d'oxydation de suie [18,19,197–201].

Il a été suggéré qu'il existe deux types de contacts entre les particules de suie et ces métaux alcalins : le contact libre (« loose » contact) et le contact complet (« full » contact) [19,202,203].

Dans les conditions d'un contact libre où les poudres de suie et de catalyseur sont mélangées de manière homogène dans un flacon, le rôle des composés alcalins consiste à améliorer la

mobilité des espèces de surface active grâce à la formation de composés à bas point de fusion. Ces sites actifs mobiles favorisent ainsi le contact entre la suie et le catalyseur et assurent le transport d'oxygène réactif ce qui représente un facteur clé de l'oxydation de la suie [19,200].

Dans les conditions d'un contact complet, effectué par imprégnation directe de la suie avec les métaux alcalins, l'amélioration considérable de la réactivité des particules de suie a été attribuée aux propriétés électroniques des ions métalliques [18,19].

En effet, les métaux alcalins favorisent le transfert d'oxygène de la phase gazeuse vers le carbone de surface par le fait de leur électropositivité. Cet effet donneur d'électrons se traduit par une augmentation de la densité électronique locale des sites « C » favorisant ainsi leur affinité pour former des liaisons oxygène et contribuant finalement à l'initiation des réactions de gazéification du carbone.

Par ailleurs, des études sur différents types de carbone graphitique dopés avec du phosphore ont montré que ce dernier exerce un effet inhibiteur sur la réaction d'oxydation de carbone en présence d'oxygène [17,204–206].

Finalement, la majorité de ces études traitant l'oxydation catalytique des particules de suie utilisent le noir de carbone (ou un carbone graphitique pur) comme modèle fiable pour représenter la suie produite par les moteurs Diesel.

Cependant, il est connu que la composition des particules est très complexe et comprend une grande proportion de suie poreuse dans laquelle des molécules organiques condensées et adsorbées sont piégées. Pour tenir compte de cette fraction organique soluble (SOF), des suies « réelles » et « modèles » ont été empoisonnées simultanément dans le but d'évaluer l'impact des composés inorganiques (K et P) sur la réactivité des particules de suie. Ces derniers proviennent essentiellement des catalyseurs NaOH et KOH utilisés lors de la synthèse du Biodiesel ainsi que des huiles utilisées comme lubrifiants dans les moteurs Diesel [70,71,196]. Par ailleurs, l'impact spécifique de ces espèces sur le système de post-traitement demeurent pour l'instant un sujet peu connu [66,136].

2. Productions des suies « Bio » réelles et modèles

Dans un filtre à particules (FAP), pour lequel l'étape de régénération est un processus crucial, deux voies principales de régénération peuvent être mises en œuvre : une régénération active par l'oxygène où un revêtement catalytique est imprégné dans la structure poreuse du filtre afin de créer l'exothermicité nécessaire pour initier l'oxydation des suies, ou une régénération passive impliquant du NO₂. Le traitement des particules de suie par les filtres à particules a été bien détaillé dans le **Chapitre 1 Section 3**.

Bien que certaines études antérieures aient corrélé la réactivité des suies issues des biocarburants avec les propriétés physico-chimiques des suies « Bio » obtenues [110–113,115,118,207], peu d'informations sont disponibles concernant l'impact des composés inorganiques contenus dans les cendres ou incorporés dans la structure des suies sur leur processus d'oxydation dans les FAP. A notre connaissance, il n'existe pas de données spécifiques concernant l'impact des composés inorganiques sur l'oxydation d'une suie « Bio » réelle générée sur banc moteur ni sur une suie Bio « modèle » produite à partir d'un brûleur académique.

L'objectif de ce chapitre sera donc d'étudier dans un premier temps, l'impact du potassium (K) et du phosphore (P) sur les propriétés et la réactivité de deux types de suie. La première désignée par suie « réelle » obtenue par empoisonnement d'un carburant B100 par P+K et récupérée sur un banc moteur. La deuxième appelée suie « modèle » générée par la combustion d'un surrogate « Biodiesel » empoisonné par P sur un brûleur académique.

Dans un second temps, un empoisonnement direct par K et P de suie « Bio » récupérées après la combustion de Biodiesel (suie « Bio » réelle) ou de surrogate Biodiesel (suie « Bio » modèle) par imprégnation a été effectué. Le but sera d'évaluer l'impact de chaque élément sur la réactivité des suies dopées.

2.1. Suies « Bio » réelles

La collecte des suies « Bio » réelles a été réalisée par Renault Volvo Trucks sur un banc d'essai contenant un moteur Diesel 8L type poids lourd conforme aux spécification Euro 6 et permettant la génération des particules de suie selon deux cycles de combustion bien définis : un cycle de ville faiblement chargé désigné par cycle client (CC) et un cycle à chargement accéléré (CA). Deux types de carburants commerciaux ont été sélectionnés : un carburant

« B7 » Euro 6 standard (EN 590) contenant 7% (en volume) d'esters méthyliques d'huile de colza (EMC ou FAME) et un carburant Biodiesel pur (« B100 » RME EN 14214 de TOTAL). Les suies ont été recueillies sur un filtre à particules non catalysé.

Cependant, pour les essais moteurs réalisés sur le cycle client (CC), un catalyseur d'oxydation (DOC) a été placé en amont du FAP afin d'assurer une composition de suie réelle. En revanche, la suie produite en utilisant le cycle à chargement accéléré (CA) a été collectée en absence de DOC.

2.2. Suies « Bio » modèles

Cette approche fondamentale a été réalisée sur le dispositif de génération et de récupération de suie décrit dans le **Chapitre 3 Section 1.4.** (voir **Figure 36**). Comme mentionné précédemment, les suies « modèles » ont été générées par la combustion des différents surrogates Biodiesel dans les flammes non-prémélangées établies au niveau du brûleur axisymétrique de type "Santoro" à pression atmosphérique. Elles ont été collectées dans la région post-flamme sur un filtre à microfibres en verre placé dans une enceinte en verre et isolé de l'atmosphère environnante.

Ici, le surrogate Biodiesel appelé « MD30 » a été sélectionné pour générer des suies modèles empoisonnées ou non. Ce surrogate est formé d'un mélange contenant 70% en mole de n-décane, 30% en mole de α -méthylnaphtalène « α -MN » et 30% en mole de méthyldécanoate ($C_{11}H_{22}O_2$).

Deux types d'empoisonnement ont donc été considérés : l'empoisonnement à la source et l'empoisonnement post formation par humidité naissante

3. Empoisonnement à la source

Dans cette partie, nous présenterons l'impact de l'empoisonnement du carburant par les composés inorganiques K et P sur la réactivité des suies susceptibles de se former. Ici, l'analyse de la tendance à la production de suie des surrogates Biodiesel empoisonnés n'a pas été réalisée. En effet, la présence des composés inorganiques dans les surrogates modifie le processus de combustion et de formation de particules et ces composés peuvent coexister avec les suies dans la flamme ce qui affecte les analyses par la méthode d'extinction laser.

3.1. *Protocole d'empoisonnement :*

Dans un premier temps, afin de générer des suies « Bio » réelles empoisonnées à la source, le Biodiesel pur « B100 » a subi un empoisonnement par le potassium et le phosphore. Deux solutions de précurseurs de K et de P ont été sélectionnées pour effectuer cet empoisonnement à la source : une solution d'hydroxyde de potassium dans le méthanol (KOH 1M) (Sigma Aldrich) et le triéthyl phosphate ((C₂H₅)₃PO₄) (Sigma Aldrich, pureté ≥ 99,8%).

De plus, pour examiner l'impact de la teneur en composés inorganiques contenu dans le carburant de référence sur la réactivité des suies formées, deux séries d'empoisonnement ont été réalisées. Le premier lot de carburant a été empoisonné par des teneurs égales à 4mg/kg de P et 0,3mg/kg de K. Le deuxième lot de carburant a été empoisonné par des concentrations égales à 72mg/kg pour P et 28mg/kg de K soit respectivement des quantités correspondant à 20 fois et 6 fois les limites standard. Dans la suite, ces deux carburants empoisonnés seront appelés « B100+ » pour le premier lot et « B100++ » pour le second.

Le **Tableau 24** suivant présente l'origine et la nomenclature de chaque suie « Bio » réelle générée :

Suie	Origine
B7_CC	Banc moteur-Cycle Client
B100+_CC	Banc moteur-Cycle Client
B100+_CA	Banc moteur-sans DOC-Chargement Accéléré
B100++_CA	Banc moteur-sans DOC-Chargement Accéléré

Tableau 24 : Origine des particules de suie « Bio » réelle issues des biocarburants « B7 », « B100+ » et « B100++ »

Dans un second temps, on a essayé de reproduire la même procédure d'empoisonnement mais cette fois sur un surrogate Biodiesel. A cette fin, et ce dans l'objectif d'évaluer l'impact des composés inorganiques K et P sur la réactivité des suies « Bio » modèles empoisonnées, le surrogate Biodiesel « MD30 » a subi un empoisonnement par le potassium et le phosphore. Les mêmes précurseurs de K et P ont été utilisés pour empoisonner « MD30 » avec des pourcentages massiques égaux à 1% de P et 1% de K.

Le **Tableau 25** regroupe les volumes nécessaires à ajouter pour obtenir un « MD30 » empoisonné par 1%P (% massique) et 1%K (% massique).

Composé	Précurseur	Concentration (% massique)	Volume équivalent (mL)
P	Et ₃ (PO ₄)	1%	4,46
K	Solution 1M KOH dans méthanol	1%	1,35

Tableau 25 : Empoisonnement du « MD30 » par 1%P+1%K

Cependant, lors de cette étape, nous avons remarqué que l'addition de la solution 1M KOH dans le méthanol sur le surrogate « MD30 » empoisonné par 1%P conduit à la formation d'une solution trouble ainsi qu'à la précipitation et la formation de petites particules en suspension même après agitation pendant 2 heures (voir **Figure 66 ci-dessous**). De fait, seul l'impact du phosphore sur la réactivité de la suie modèle empoisonnée nommée par la suite « MD30+1%P » sera étudié.

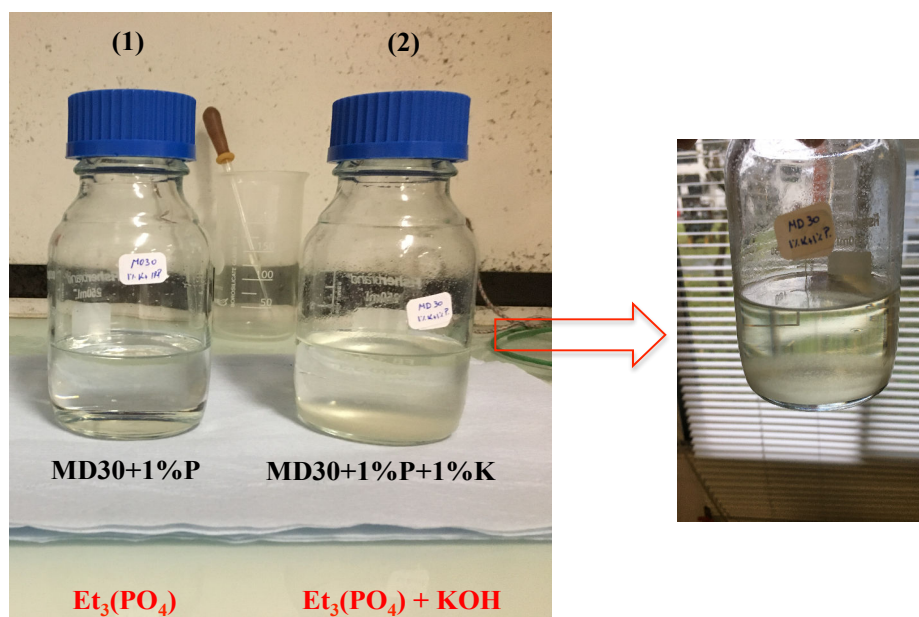


Figure 66 : *Protocol d'empoisonnement du surrogate Biodiesel « MD30 »*

(1) Addition d'une solution $Et_3(PO_4)$: aucun changement ; (2) Addition d'une solution 1M KOH dans le méthanol : solution trouble, précipitation et formation de petites particules en suspension

3.2. Caractérisations des suies « Bio » réelles et modèles empoisonnées :

Comme la réactivité des suies est étroitement liée à leurs propriétés physico-chimiques, entre autres leur composition qui dépend principalement du carburant d'origine et des conditions de production, on a cherché à étudier l'impact de l'empoisonnement à la source des carburants par les composé inorganique P et K sur la composition d'une part et le comportement des différents échantillons suies « Bio » réelles et modèles vis-à-vis de l'oxydation d'autre part.

3.2.1. Composition des suies :

La composition des échantillons de suie a été déterminée par analyse élémentaire CHONS, par plasma à couplage inductif (ICP) pour le contenu en phosphore, par spectrométrie d'adsorption atomique (AAS) pour la teneur en potassium et par des analyses thermogravimétrique (ATG) sous air et sous azote pour le contenu en cendres et en composés organiques adsorbés et volatiles (SOF).

A. Suies réelles :

Le **Tableau 26** présente la composition chimique (en % massique) des différents échantillons de suie « Bio » réelles.

Suie	%C ¹	%H ¹	%O ¹	%P ²	%K ³	%cendre ⁴	%SOF ⁵
B7_CC	89,7	1,2	3,8	0,05	0,10	1,84	3,91
B100+_CC	83,1	1,3	6,2	0,19	0,10	7,78	5,56
B100+_CA	84,4	0,7	7,3	0,05	0,03	1,53	0,75
B100++_CA	81,3	0,8	9,4	0,89	1,17	4,62	1,00

¹Composition élémentaire CHONS

²Déterminé par ICP-OES

³Déterminé par AAS

⁴Déterminé de la perte de masse entre 20 et 700 ° C en ATG sous air

⁵Déterminé de la perte de masse entre 110 et 400 ° C en ATG sous azote

Tableau 26 : Composition des différents échantillons de suie « Bio » réelle

D'après ce tableau, on peut tout d'abord remarquer que les carburants empoisonnés par K et P à savoir le « B100+ » et le « B100++ » génèrent des particules de suie ayant une teneur en oxygène plus élevée mais un contenu en carbone plus faible. En effet pour le carburant « B7 » non empoisonné, le %O contenu dans la suie « B7_CC » augmente de **3,8%** à **7,3%** pour la suie « B100+_CA » et à **9,4%** pour la suie « B100++_CA », alors que pour les mêmes suies le %C diminue respectivement de 89,7% à 84,4% puis à 81,3%.

D'autre part, pour la teneur en phosphore (P), on observe qu'une partie de cet élément ajouté aux carburants de référence se retrouve dans la suie récupérée. Le rapport de concentration P des suies « B100++_CA » et « B100+_CA » produit pendant le même cycle de chargement accéléré est égal à 18 (**0,89 / 0,05%**), ce qui est en accord avec la concentration introduite initialement (72 / 4mg/kg).

Par ailleurs, on remarque que la teneur en potassium (K) dans la suie « B100+_CA » n'est pas modifiée à cause de la faible concentration initialement utilisée pour empoisonner le carburant « B100 » (0,3mg/kg). En revanche, on peut voir que les suies issues de la combustion du « B100+ » selon un cycle client faiblement chargé « B100+_CC » ont une teneur plus élevée (**0,1%**) que celles obtenues lors d'un chargement accéléré (**0,03%**) pour « B100+_CA ». Cette faible concentration de K mesurée pour cette suie est attribuée aux températures élevées des gaz d'échappement obtenues dans le cas du cycle à chargement accéléré, augmentant ainsi la mobilité et la perte du potassium solide par sublimation [198,202]. Effectivement, la température moyenne des gaz d'échappement pendant le cycle à chargement accéléré était égale à 250°C, avec des pics à 330°C, par rapport à une plage de température de 130-180°C mesurée pendant le cycle client.

De la même manière à ce qui a été observé avec P, une partie de K introduite dans le carburant de référence avec une concentration non négligeable (28 ppm) pour former le « B100++ » se retrouve dans la composition de la suie « B100 ++ _CA » (environ **1,17%**).

En outre, à partir des analyses thermogravimétriques (ATG) sous air et sous azote réalisées sur ces échantillons de suie réelle, on observe (**Tableau 26**) qu'au cours d'un cycle moteur bien défini, un carburant enrichi en composés inorganiques augmente nettement, d'un facteur de 3 à 4, la teneur en cendre, et d'une manière moins marquée la teneur en composé organique adsorbés et/ou volatiles (SOF).

Finalement, on peut déduire qu'en plus de la composition du carburant d'origine et la teneur en composés inorganiques, les conditions moteur utilisées pour produire des particules de suie ont encore une grande influence sur la composition de ces dernières.

B. Suies modèles :

La composition chimique de la suie modèle empoisonnée « MD30+1%P » ainsi que la suie modèle issue du surrogate Biodiesel « MD30 » sans additif inorganique est présentée dans le **Tableau 27**.

Suie	%C ¹	%H ¹	%O ¹	%P ²	%cendre ³	%SOF ⁴
MD30	91,4	0,8	3,2	/	0,62	1,45
MD30+1%P	55,2	2,0	17,2	6,75	12,00	6,84

¹Composition élémentaire CHONS

²Déterminé par ICP-OES

³Déterminé de la perte de masse entre 20 et 700 ° C en ATG sous air

⁴Déterminé de la perte de masse entre 110 et 400 ° C en ATG sous azote

Tableau 27 : Composition des suies « Bio » modèles « MD30 » et « MD30+1%P »

D'après le **Tableau 27**, on peut constater tout d'abord que l'addition de 1%P (précurseur triéthyl phosphate) sur le surrogate Biodiesel « MD30 » modifie la composition de la suie obtenue d'une manière radicale.

On remarque que la teneur en oxygène augmente d'un facteur de 6 environ pour les suies « MD30+1%P » (**17,2%**) par rapport aux suies « MD30 » (**3,2%**) alors que le %C diminue énormément de 91,4% pour la suie « MD30 » à 55,2% pour la suie empoisonnée « MD30+1%P ». En outre, nous observons que pour cette dernière, les teneurs en SOF et en cendres sont beaucoup plus élevées par rapport à la suie « MD30 ».

Finalement, nous notons que la suie modèle obtenue par addition de 1% (massique) de P au surrogate Biodiesel de référence renferme une teneur très élevée et inattendu en phosphore (**6,75%**), ce qui suggère que le transfert du phosphore contenu dans le surrogate Biodiesel à la suie modèle formée dans les flammes est plus important en utilisant le brûleur.

Bien que ces résultats suivent les mêmes tendances que celles trouvés lors de l'analyse des suies réelles empoisonnées obtenues sur banc moteur, la composition de la suie modèle

« MD30+1%P » diverge de la composition d'une suie réelle « B100++_CA » par exemple, en terme de % des éléments C, H, O et P ainsi qu'au niveau de la teneur en cendres et en SOF.

Nous pouvons donc dire que la génération de suies modèles empoisonnées à la source sur notre dispositif comportant un brûleur académique n'est pas tout à fait maîtrisée et nécessite donc plus de recherche et d'études sur le processus de combustion des éléments inorganiques dans la flamme pour essayer d'optimiser cette production stationnaire afin d'obtenir des suies modèles empoisonnées plus représentatives ayant des compositions plus proches d'une suie réelle empoisonnée.

3.2.2. Réactivité des suies : analyse TPO

La même procédure de calcul de vitesse spécifique d'oxydation (Equation 3.4) et les mêmes conditions expérimentales développées dans le **Chapitre 3** ont été utilisés pour étudier la réactivité des suies par des tests d'analyses en température programmée (pour plus de détails voir **Chapitre 3, Section 4.2.5.**).

Ici, trois mélanges gazeux oxydants représentatifs des gaz d'échappement ont été sélectionnés pour accomplir ces analyses : (O₂ (9%) / Ar (91%)) pour représenter l'étape de la régénération active des particules dans le FAP ; (NO₂ (400 ppm) / N₂) pour représenter la régénération passive du FAP et un mélange mixte contenant du (NO₂ (400 ppm) + O₂ (10%) + H₂O (4%) / N₂).

A. Suies réelles :

Les évolutions de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température obtenues durant les analyses TPO de la série des suies « Bio » réelles sont représentées sur les **Figures 67 A-B-C** ci dessous.

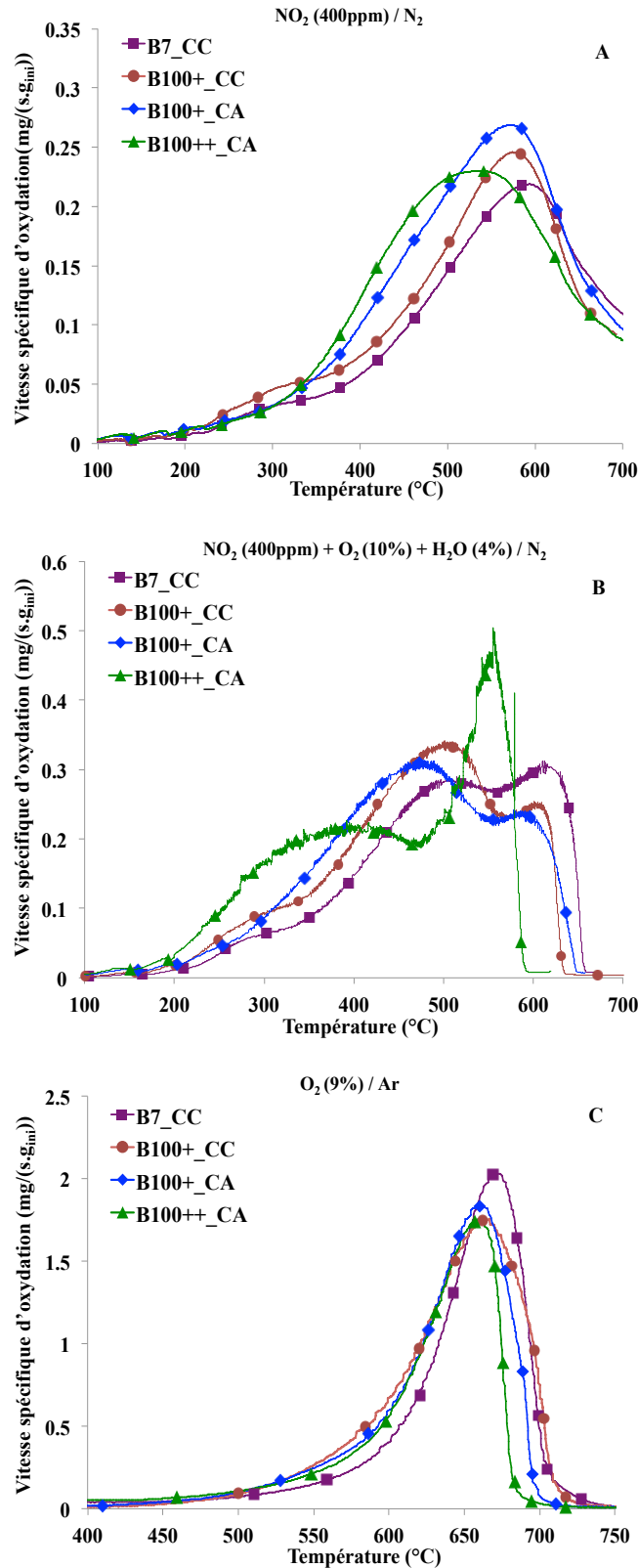


Figure 67 : Profils TPO des suies « Bio » réelles : (A)-(B) montée de température de l'ambiante à 700°C avec une rampe de 5°C/min-15mg de suie, 90 L/h ; (C) montée de température de l'ambiante à 800°C avec une rampe de 10°C/min-5mg de suie, 15 L/h (9% d'O₂ et 91% d'Ar)

Nous observons tout d'abord que pour les TPOs réalisées en présence de NO₂ dans le gaz d'alimentation (**Figures 67 A et 67 B**), la température d'initiation à l'oxydation est d'environ 200°C, alors qu'en présence du O₂ seul, l'oxydation commence à des températures deux fois plus élevées vers 450°C, et cela quel que soit l'échantillon de suie en question. D'ailleurs, on observe une oxydation complète des particules de suie « Bio » réelles en présence du O₂ seul (**Figure 67 C**). En revanche, en présence du NO₂ seul (**Figure 67 A**), cette oxydation n'est pas achevée même aux températures les plus élevées (700°C). Ceci vient du fait que le NO₂ est un oxydant plus actif que l'O₂ à basses températures (inférieures à 450°C) mais à hautes températures le NO₂ se décompose en NO et devient donc inactif et incapable d'oxyder la totalité des particules [21,22,95–98]. En outre, on peut noter que pour les mélanges oxydants contenant du NO₂, un pic vers environ 280°C est observé. Ce dernier est attribué à l'oxydation des composés organiques (SOF) contenus dans les suies [105].

D'autre part, d'après ces analyses, nous remarquons que la composition du carburant d'origine affecte la réactivité des particules de suie susceptibles de se former. En effet, les suies générées lors de la combustion du carburant Biodiesel pur (« B100+ ») sont plus réactives que celles issues du carburant contenant seulement 7% (en volume) de Biodiesel (« B7 »). Ainsi, lorsque la suie est brûlée sous un flux de gaz composé de (NO₂ (400 ppm) / N₂) (**Figure 67 A**) simulant une régénération passive ou bien sous un autre contenant (O₂ (9%) / Ar (91%)) (**Figure 67 C**) simulant une régénération active des particules dans le FAP, l'ordre de réactivité qui peut être établi est le suivant : « B100+_CA » > « B100+_CC » > « B7_CC ». Ces résultats sont attribués à la teneur plus importante d'oxygène incorporée dans la structure de la suie quand le pourcentage de Biodiesel augmente dans le carburant [46,107,117,118]. En effet, les suies « B100+_CA » et « B100+_CC » contiennent respectivement **7,3** et **6,2 %O** alors que la suie « B7_CC » ne contient que **3,8 %O** (**Tableau 26**).

Cependant, pour le mélange mixte contenant du (NO₂ (400 ppm) + O₂ (10%) + H₂O (4%) / N₂) (**Figure 67 B**), un profil différent de TPO est observé pour toutes les suies. Comme on l'a déjà montré dans les **Chapitre 3** et **4** précédents et comme cela a été signalé par plusieurs études [100,108,109], l'oxydation des particules de suie est renforcée par la présence d'eau qui joue le rôle d'un catalyseur dans cette réaction. Ainsi, les profils TPOs présentent cette fois deux pics d'oxydation : le premier à basse température vers 450°C attribué à l'oxydation

des sites de carbone amorphe et le deuxième à des températures plus élevées vers 600°C correspondant à l'oxydation des sites de carbone graphitique plus structuré [179].

Par ailleurs, si on compare cette fois la vitesse d'oxydation de la suie « B100++_CA » empoisonnée avec les teneurs les plus élevées de K et P, on observe que sa réactivité est fortement améliorée par rapport aux autres échantillons de suie issue du « B100+ ».

Sous un flux oxydant composé uniquement du NO₂ ((NO₂ (400 ppm) / N₂) **Figure 67 A**), la suie « B100++_CA » présente un décalage vers les basses température de 55°C et 35°C par rapport aux suies « B100+_CA » et « B100+_CC » respectivement. Cependant, sous un flux de gaz composé d'oxygène uniquement ((O₂ (9%) / Ar (91%)) **Figure 67 C**), aucun impact supplémentaire dû à l'empoisonnement du combustible par K et P est observé sur la température maximale d'oxydation. En revanche, on observe une légère amélioration de l'oxydation complète de la suie « B100++_CA » qui se termine à une température inférieure à 700°C.

De plus, on remarque que l'introduction d'un mélange mixte contenant de l'eau cette fois ((NO₂ (400 ppm) + O₂ (10%) + H₂O (4%) / N₂) **Figure 67 B**) affecte aussi la forme du profil TPO de la suie empoisonnée « B100++_CA ». Ainsi, l'oxydation complète de cette dernière est achevée à une température plus basse (600°C) par rapport aux autres suies (environ 650°C). De plus, deux pics de températures maximales d'oxydation sont observés : un premier pic large dans la gamme de température située entre 200 et 450°C et un second décalé vers des températures plus élevées vers environ 550°C.

A partir de ces résultats, on peut donc supposer qu'il existe une corrélation entre la réactivité plus marquée de la suie « B100++_CA » et la présence des éléments inorganiques K et P dans la suie. Effectivement, ces derniers ont un effet catalytique sur le processus d'oxydation du carbone de la suie. Cependant, il est difficile d'attribuer cette amélioration de la réaction d'oxydation à l'un ou l'autre des deux composés inorganiques comme ils coexistent ensemble dans les particules de suie analysées. Par ailleurs, en se basant sur les travaux trouvés dans la littérature, on peut suggérer que K exerce un effet catalytique dans toute la gamme de température, en particulier à des températures supérieures à 450°C pour les réactions C-O₂ et C-NO₂ [18,19,202,208–210] ; tandis que P peut agir en augmentant l'efficacité de la réaction C-NO₂ dans la plage de température située entre 200 et 400°C en présence de H₂O dans le gaz

d'alimentation. Ce comportement peut être attribué à la formation d'acide phosphorique qui induit un effet catalytique sur le carbone lors de la réaction d'oxydation [211], de la même manière que celui induit par la présence de l'eau [212,213].

B. Suies modèles :

De la même manière, les profils de TPOs des suies « Bio » modèles sous différents mélanges oxydants sont présentés dans les **Figures 68 A-B-C**. Ici, seul l'impact de l'empoisonnement au phosphore sur la réactivité des suies peut être étudié au cours d'une régénération active (O_2 (9%) / Ar (91%)) ou passive (NO_2 (400 ppm) / N_2) du FAP.

D'après la **Figure 68 A** et dans un mélange oxydant (NO_2 (400 ppm) / N_2) représentatif d'une régénération passive des particules de suie dans un FAP, nous pouvons remarquer que le pic de la température maximale d'oxydation de la suie modèle empoisonnée « MD30+1%P » est décalé vers des températures plus basses ($T_{max} = 500^\circ C$) par rapport à la suie non empoisonnée « MD30 » ($T_{max} = 600^\circ C$), et que la vitesse spécifique d'oxydation est 2,5 fois plus importante chez la « MD30+1%P » que pour la suie « MD30 » à $400^\circ C$ par exemple. De plus, on peut noter la présence de deux pics dans la gamme de température située entre 400 et $550^\circ C$. Ceci peut être attribué à la présence de plusieurs phases actives due à la présence du phosphore dans la suie ce qui génère des réactions d'oxydation catalytiques à différentes températures [202].

De la même façon, pour le mélange mixte contenant de l'eau (**Figure 68 B**), la suie « MD30+1%P » présente la réactivité la plus importante. Pour expliquer cet effet catalytique en présence de l'eau, on peut suggérer que la formation d'acide nitrique (HNO_3) due à la présence du NO_2 et du H_2O dans le milieu réactionnel active le carbone contenant du phosphore par formation de groupement nitreux réactifs de type « NO_2^+ » (par protonation de l'acide nitrique) qui se greffe sur la surface du carbone favorisant ainsi sa réaction d'oxydation [214].

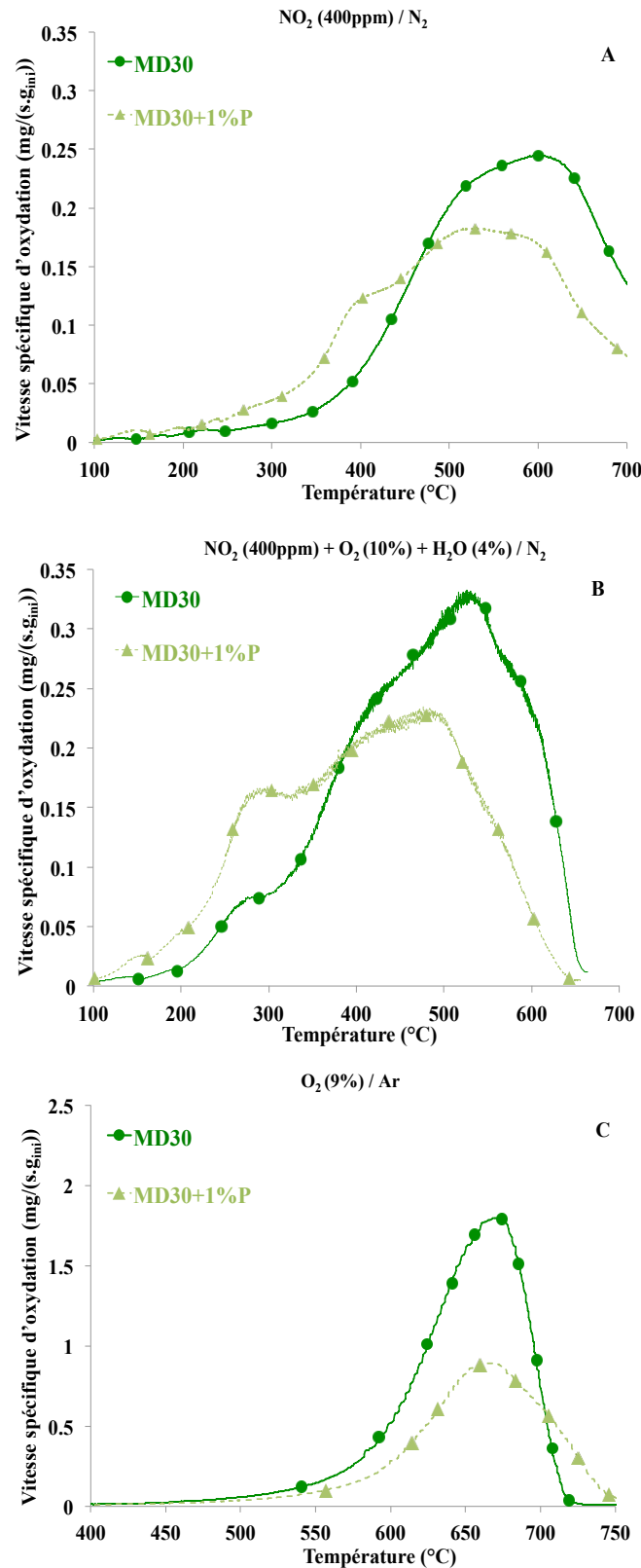


Figure 68 : Profils TPO des suies « Bio » modèles : (A)-(B) montée de température de l'ambiante à 700°C avec une rampe de 5°C/min-15mg de suie, 90 L/h ; (C) montée de température de l'ambiante à 800°C avec une rampe de 10°C/min-5mg de suie, 15 L/h (9% d' O_2 et 91% d'Ar)

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour les suies « Bio » réelles. Néanmoins, l'écart en terme de température maximale d'oxydation entre suie empoisonnée et suie non-empoisonnée est plus prononcé pour les suies modèles (100°C) que pour les suies réelles (55°C). Cela peut être attribué aux pourcentages plus élevés de **P (6,75%)** et **O (17,2%)** contenus dans la suie modèle « MD30+1%P » (Voir **Tableau 27**).

On peut donc déduire que le phosphore peut engendrer des réactions d'oxydation catalytique en présence du NO_2 ou d'un mélange de gaz contenant du $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

En revanche, lorsque la suie « MD30+1%P » est brûlée sous un flux de gaz simulant une régénération active (O_2 (9%) / Ar (91%)), on observe une inhibition de la réaction d'oxydation qui se manifeste par une vitesse spécifique beaucoup moins faible que pour la suie non empoisonnée « MD30 » (**Figure 68 C**). De plus, une température supérieure à 750°C sera nécessaire pour oxyder la totalité des particules. Ces observations sont accord avec les résultats présentés par Valero-Romero *et al.* [206] ainsi que par Wu *et al.* [17].

Pour expliquer ce comportement inhibiteur du phosphore sur la réaction d'oxydation du carbone, ces auteurs ont montré que la présence de O lié à la fois à un site carboné et à un groupe P est un facteur critique qui maintient l'inhibition de l'oxydation du carbone par blocage des sites actifs. Ainsi, lors de l'oxydation du carbone avec des groupes de surface P, le groupe C-O-P est préférentiellement formé, au moins jusqu'à la saturation de ces groupes de surface P en oxygène. Ce dernier est thermiquement stable et ne se décompose pas à des températures inférieures à 700°C. Par conséquent, la perte de cet oxygène (ou de sa liaison) sera très difficile lors de la réaction d'oxydation en présence d'oxygène seulement, d'où le délai d'initiation à l'oxydation et la faible vitesse de réaction observés dans le cas la suie empoisonnée (**Figure 68 C**).

De plus, pour expliquer cette perte de réactivité en présence de P dans la structure graphitique des particules de suie, il a été montré que les groupes de surface de poly phosphates peuvent agir comme barrière physique entre l'oxygène du gaz oxydant et le carbone de surface [17,204–206].

Pour conclure, nous avons vu que les réactivités des suies « Bio » réelles et modèles empoisonnées suivent les mêmes tendances vis-à-vis de l'oxydation. Nous avons trouvé que la présence de K dans la structure de la suie a un effet catalytique sur la réaction d'oxydation,

et cela quel que soit le mélange de gaz réactif, c'est-à-dire. représentatif d'une régénération active (sous O₂) ou passive (sous NO₂).

De plus nous avons perçu que le phosphore contenu dans les échantillons de suie améliore l'oxydation en augmentant l'efficacité de la réaction C-NO₂. Ceci a été attribué à la formation d'acide phosphorique. En revanche, on a trouvé que P agit comme inhibiteur pour la réaction d'oxydation C-O₂, et cela a été attribué au blocage des sites actifs soit par la formation des groupes C-O-P thermiquement stable soit du fait de la présence des groupes de surfaces encombrants de type poly phosphates.

4. Empoisonnement post formation par imprégnation

Dans cette partie, l'impact séparé de chaque composé inorganique K ou P sur la réactivité des suies a été évalué par préparation d'échantillon de suie dans lesquels un contact direct et complet a été effectué entre les éléments inorganiques étudiés et les particules de suie sélectionnées. Ceci a été accompli par la méthode d'imprégnation à humidité naissante de la suie avec des solutions aqueuses contenant les précurseurs de K et P.

4.1. Protocole d'empoisonnement :

Deux précurseurs de phosphore et de potassium ont été utilisés pour préparer deux solutions aqueuses d'imprégnation dites solutions « mères » contenant une concentration massique totale égale à 0,5%P ou 0,5%K.

La première solution a été préparée en utilisant le triéthyl phosphate ((C₂H₅)₃PO₄) (Sigma Aldrich, pureté ≥ 99,8%) comme précurseur de P, et la deuxième en utilisant une solution d'hydroxyde de potassium dans le méthanol (KOH 1M) (Sigma Aldrich) comme précurseur de K. Ensuite, l'empoisonnement des échantillons de suie a été effectué par la méthode d'imprégnation à humidité naissante.

La suie modèle « MD30 » a été sélectionnée pour réaliser cet empoisonnement. En effet, à cause des faibles quantités des suies « Bio » modèles restantes, 50 mg de la suie « MD30 » ont été imprégnés par un volume correspondant au volume poreux total (environ 130 µL) de différentes solutions aqueuses de précurseurs déjà préparées.

Après imprégnation, tous les échantillons de suie empoisonnés ont été séchés à 100°C dans l'air pendant 2h [19].

Le **Tableau 28** regroupe les données relatives aux échantillons de suie modèles « MD30 » dopés au phosphore et au potassium en utilisant respectivement le triéthyl phosphate ((C₂H₅)₃PO₄) et une solution d'hydroxyde de potassium dans le méthanol (KOH 1M) comme précurseurs de P et de K.

Suie	(% massique)	Masse suie imprégnée (mg)	Volume d'imprégnation (µL)	% massique déterminé
MD30+0,5%P	0,5%	50	137	0,16 ¹
MD30+0,5%K	0,5%	50	125	0,56 ²

¹ Déterminé par ICP-OES

² Déterminé par AAS

Tableau 28 : Suie « Bio » modèle « MD30 » dopées au P et K (0,5% massique)

Pour la suie dopée au potassium, la concentration massique déterminée dans la suie empoisonnée correspond à celle contenue dans le volume d'imprégnation, ce qui nous permet de valider la méthode d'imprégnation adoptée.

En revanche, pour la suie dopée au phosphore, on retrouve seulement 0,16% de P dans la structure de la suie empoisonnée. Ainsi, il apparaît donc que l'affinité entre le carbone de la suie et le phosphore du précurseur (triéthyl phosphate) à former des liaisons de type C-P-O, C-P ou C-O-P est faible selon cette méthode d'imprégnation.

Par ailleurs, pour essayer de comparer l'effet d'empoisonnement sur la réactivité d'une suie réelle, la suie « B7_CC » a été sélectionnée pour effectuer la même procédure d'imprégnation : 1 g de suie a été imprégné par un volume correspondant au volume poreux total (soit 2,5 mL pour la suie « B7-CC » considérée ici) de différentes solutions aqueuses de précurseurs déjà préparées et contenant une concentration massique égale à 0,5% de P ou de 0,5% de K.

4.2. Réactivité des suies dopées : analyse TPO

En raison des faibles quantités de suie modèles dopées qu'on dispose, la réactivité des suies modèles empoisonnées sera étudiée sous seulement deux mélanges oxydants : le mélange gazeux (O_2 (9%) / Ar (91%)) pour représenter l'étape de la régénération active des particules dans le FAP et le mélange mixte contenant du (NO_2 (400 ppm) + O_2 (10%) + H_2O (4%) / N_2).

La même procédure de calcul de vitesse spécifique d'oxydation (Equation 3.4) et les mêmes conditions expérimentales développées dans le **Chapitre 3 (Section 4.2.5.)** ont été utilisés pour étudier la réactivité des suies par des tests d'analyses en température programmée.

A. Suies modèles :

Les évolutions de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température obtenues pendant l'analyse TPO sous oxygène de la série des suies « Bio » modèles empoisonnées ou non sont représentées sur les **Figures 69 A**.

Pour un mélange contenant seulement de l'oxygène dans le flux gazeux (**Figure 69 A**), on peut noter que pour les suies empoisonnées, il y a un léger décalage d'environ $17^\circ C$ vers les basses températures maximales d'oxydation par rapport à la suie « MD30 » non empoisonnée. Cependant, on remarque que l'initiation à l'oxydation de la suie « MD30+0,5%K » commence à une température plus faible (vers $500^\circ C$) et avec une vitesse plus élevée que celles de la suie « MD30+0,5%P » ($550^\circ C$). De plus, on observe que l'oxydation complète de la suie empoisonnée avec du potassium s'achève à la plus faible température ($<690^\circ C$) suivie de celle de la suie « MD30+0,5%P » ($<710^\circ C$) puis de celle de la suie « MD30 » ($<725^\circ C$).

Cette réactivité plus marquée pour la suie dopée avec K a été corrélée par plusieurs études avec le caractère électropositif de ce dernier [18,19]. En effet, à cause de cet effet donneur d'électrons (électropositivité), un métal alcalin, tel le potassium, augmente la densité électronique locale des sites de carbone de surface. Ainsi, la liaison C-C sera affaiblie ce qui favorise le transfert d'oxygène de la phase gazeuse au carbone de surface menant à la formation des liaisons C-O et renforçant la réaction de gazéification du carbone de suie.

Pour la suie « MD30+0,5%P », l'inhibition de l'oxydation par la présence du phosphore dans la structure de la suie détectée précédemment (**Figure 68 C**) n'est pas retrouvée. Dans cette étape d'empoisonnement direct, on a perçu que la suie dopée au phosphore contenait

seulement 0,16%P en masse (**Tableau 28**) au lieu des 0,5% de P imprégné au départ. Donc on peut supposer la probabilité pour que le phosphore forme des liaisons avec le carbone de la suie est faible. Par ailleurs, la nature et la concentration des groupes fonctionnels phosphorés ont une influence sur les réactions catalytiques d'oxydation de carbone [206,214]. Dans cette étude, on ignore sous quelle forme le phosphore sera incorporé dans la structure de la suie et quels types de liaison il est susceptible de faire avec le carbone de surface, sachant qu'il peut se retrouver éparpillé en surface sans liaison avec le carbone de la suie sous forme d'acide phosphorique (H_3PO_4) ou en formant des liaisons avec C de type C-P ou C-O-P ou C-P-O [206,214].

D'après la **Figure 69 A**, la légère amélioration de la réactivité de la suie dopée par P observée peut être attribuée à la formation de l'acide phosphorique en surface lors de l'imprégnation de la suie par la solution aqueuse de précurseur. Ce dernier peut alors induire un effet catalytique sur la réaction d'oxydation en présence d'oxygène par activation le carbone de surface [211].

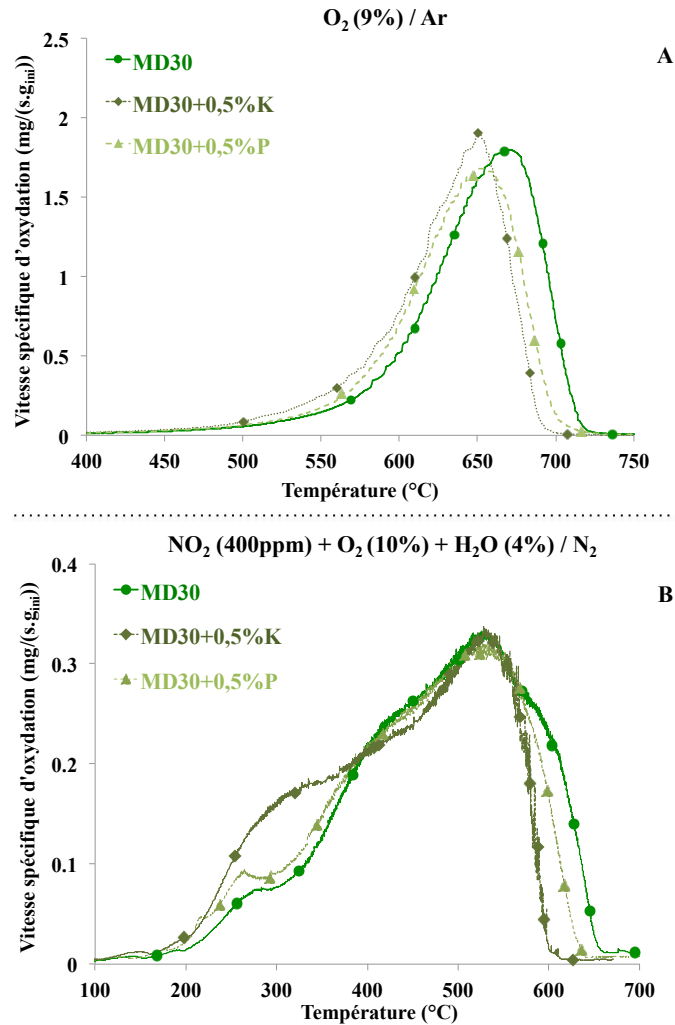


Figure 69 : Profils TPO des suies « MD30 », « MD30+0,5%K » et « MD30+0,5%P » : (A) montée de température de l'ambiante à 800°C avec une rampe de 10°C/min-5mg de suie, 15 L/h ; (B) : montée de température de l'ambiante à 700°C avec une rampe de 5°C/min-15mg de suie, 90 L/h

D'autre part, pour un mélange mixte contenant du NO₂ avec de la vapeur d'eau (**Figure 69 B**), on retrouve les mêmes résultats évoqués dans la partie précédente. Deux pics sont retrouvés : un à faible température (vers 300-400°C) attribué à l'oxydation du carbone amorphe par NO₂ et un autre à des température plus élevée (entre 500-600°C) attribué à l'oxydation du carbone graphitique par O₂ [179].

Pour la suie « MD30+0,5%K » dopée avec du potassium, on observe une amélioration très importante de la vitesse spécifique d'oxydation, surtout dans la plage de température comprise entre 200 et 400°C par rapport aux autres suies. Cette dernière pourrait être attribuée

à l'oxydation du carbone par NO_2 [98–100]. Cependant le deuxième pic à température plus élevée (vers 550°C) correspondant à l'oxydation du carbone par O_2 n'est pas affecté [98–100]. En revanche, nous pouvons remarquer que l'oxydation complète de cette dernière est achevée à une température inférieure à 600°C .

Nous pouvons donc confirmer que l'addition de K sur une suie Biodiesel modèle améliore l'oxydation de la suie dans toute la plage de température comprise entre 200 et 600°C .

Pour la suie « MD30+0,5%P » ne contenant que 0,16%P, une légère amélioration de la vitesse spécifique d'oxydation par rapport à la suie « MD30 » non dopée dans la plage de température comprise entre 200 et 400°C pourrait être observée. Cette augmentation de l'efficacité de la réaction d'oxydation C- NO_2 peut être attribuée soit à la formation d'acide phosphorique qui va induire un effet catalytique sur le carbone lors de sa réaction d'oxydation [211] de la même manière que celui induit par la présence de l'eau [212,213], soit à la formation de groupement nitreux réactifs de type « NO_2^+ » par protonation de l'acide nitrique déjà formé, qui viennent se greffer sur la surface du carbone le rendant plus réactif et favorisant ainsi sa réaction d'oxydation [214].

En revanche, comme dans le cas précédent, aucun changement sur le deuxième pic à température plus élevée (550°C) correspondant à l'oxydation du carbone par O_2 a été observé. Par ailleurs, nous remarquons que l'oxydation totale de la « MD30+0,5%P » se produit aux alentours de 630°C alors que celle de la suie « MD30 » se termine à des températures plus élevées vers 670°C .

Ces résultats sont en accord avec des travaux antérieurs qui ont trouvé que K agit comme catalyseur pour la réaction d'oxydation des particules de suie quel que soit le mélange oxydant réactionnel [18,19,202,208].

Cependant, en présence d'un mélange réactif mixte contenant du NO_2 du O_2 et de la vapeur d'eau, l'incorporation du P dans la structure de la suie, même en faible quantité, induit un effet catalytique sur l'oxydation du carbone [206,211,214].

A. Suies réelles :

On a ensuite cherché à vérifier si l'on retrouve cet effet catalytique induit par l'imprégnation des composés K et P sur la réactivité d'une suie réelle empoisonnée.

A cette fin, les TPO des échantillons de suies réelles « B7_CC+0,5%K » et « B7_CC+0,5%P » empoisonnées respectivement par le potassium et le phosphore ont été effectués et ont été comparées avec la TPO de la suie non empoisonnée « B7_CC » en présence d'oxygène (régénération active).

La **Figure 70** montre l'évolution des vitesses spécifiques d'oxydation du carbone de ses différents échantillons de suie en fonction de la température.

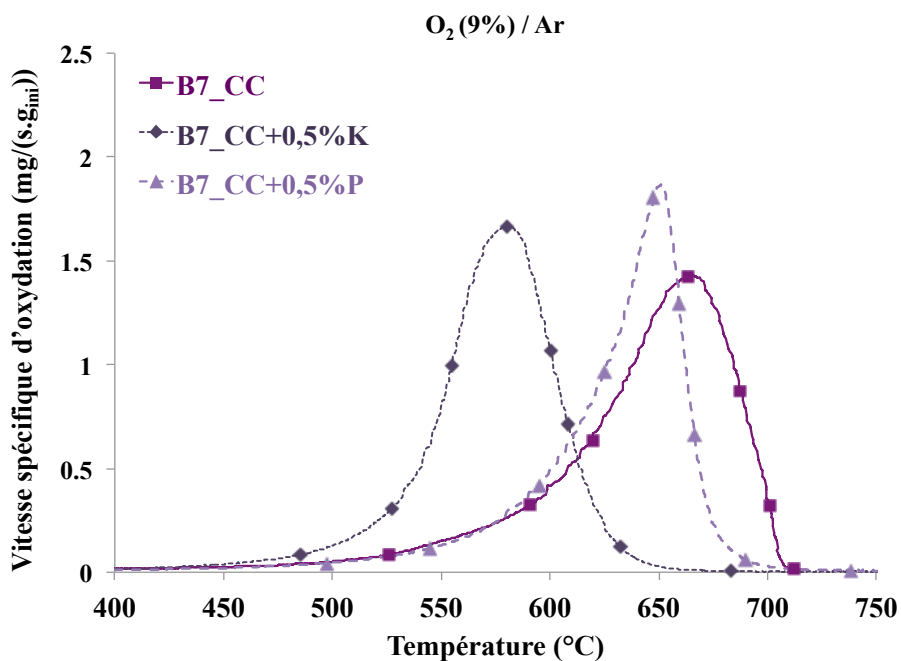


Figure 70 : Profils TPO des suies « B7_CC », « B7_CC+0,5%K » et « B7_CC+0,5%P » : montée de température de l'ambiante à 800°C avec une rampe de 10°C/min-5mg de suie, 15 L/h (9% d'O₂ et 91% d'Ar)

Comme on peut le constater, on remarque que la réactivité des différentes suies testées suit la même tendance : « B7_CC+0,5%K » > « B7_CC+0,5%P » > « B7_CC » [3,4,14,40,43,44].

Cependant, on observe que pour une suie Diesel réelle, le décalage vers les basses températures entre la suie empoisonnée avec K et la suie non empoisonnée est beaucoup plus prononcée que dans le cas d'empoisonnement des suies modèles. En effet, ce décalage est de 85°C entre la suie « B7_CC+0,5%K » et « B7_CC » contre seulement 17°C entre la suie

« MD30+0,5%K » et « MD30 ». Cela peut être attribué à la teneur en SOF plus importante contenue dans la suie « B7_CC » (3,91%) par rapport à la suie « MD30 » (1,45%) qui peut influencer donc la concentration des groupements fonctionnels présents à la surface de la suie après dopage des composés inorganiques.

Finalement, on peut conclure que la réactivité des particules est favorisée par la présence du potassium dans la structure des suies, et cela quelle que soit la composition du flux de gaz réactif simulant soit une régénération active (O_2) soit une régénération passive (NO_2) [18,19,202,208].

Cependant, nous avons trouvé que le phosphore peut agir soit comme un catalyseur, soit comme un inhibiteur pour la réaction d'oxydation de suie et cela en fonction de la nature des groupements fonctionnels phosphorés incorporé dans la structure de la suie.

Si le phosphore contenu dans la structure de la suie est présent sous forme d'acide phosphorique (H_3PO_4), ce dernier peut catalyser la réaction d'oxydation du carbone en présence d'un mélange mixte contenant du NO_2 , du O_2 et de la vapeur d'eau, ainsi qu'en présence du O_2 seul [206,212–214].

En revanche, quand la teneur en phosphore dans la suie devient importante avec la formation des groupes de type C-O-P thermiquement stable ou s'il se trouve sous forme de groupement de surface de type poly phosphates C-P-O, le phosphore exerce un effet inhibiteur sur la réaction d'oxydation C- O_2 à cause du blocage des sites actifs [17,204–206].

Les résultats présentés dans ce chapitre sur l'impact des composés inorganiques K et P sur la réactivité des particules sont les premiers qui ont été réalisés sur des suies Biodiesel réelles et modèles.

Ainsi, les suies peuvent contenir d'autres éléments inorganiques provenant des huiles utilisées comme lubrifiant dans les moteurs Diesel : Ca, Si, Na, Fe, Mg [70,71,195,196].

Il serait donc intéressant d'évaluer l'impact de chaque composé sur la réactivité d'une suie Diesel vis-à-vis de l'oxydation et de caractériser cette dernière par les techniques présentées dans ce manuscrit.

Conclusions générales et perspectives

Les objectifs de ce travail consistaient à générer et à collecter des particules de suie « modèles » issues de la combustion de différents surrogates « Diesel » et « Biodiesel » dans des flammes non-prémélangées établies sur un brûleur académique de type *Santoro* à pression atmosphérique, pour ensuite déterminer les caractéristiques physico-chimiques des échantillons de suie « modèles » et les comparer avec des particules de suie « réelles » générées par un véhicule Diesel fonctionnant dans des conditions réelles de conduite. De plus, la tendance à la production de suie des différents surrogates « Diesel » et « Biodiesel » a été évaluée en terme d'indice YSI, et cela pour évaluer l'impact des composés oxygénés sur la formation et la production des suies. En outre, l'impact des composés inorganiques que peut contenir une suie « réelle » ou « modèle » a été étudié dans des conditions de régénération active et passive d'un filtre à particules.

Les résultats obtenus contribuent à une meilleure connaissance de l'impact des composés oxygénés contenus dans les surrogates « Biodiesel » sur la propension à la production de suie, ainsi que sur les propriétés des suies Bio « modèles » susceptibles de se former au niveau du brûleur.

La première partie de cette étude a consisté à évaluer l'impact de la teneur d'un composé oxygéné, le méthyldécanoate, sur la tendance à la production des particules de suie de différents surrogates Diesel et Biodiesel. Pour cela, des flammes non-prémélangées de méthane dopées avec les vapeurs des surrogates testés ont été établies à pression atmosphérique sur un brûleur axisymétrique à jets co-courants de type *Santoro*. Ensuite, les suies issues de la combustion de ces surrogates ont été prélevées puis caractérisées et comparées avec une suie « réelle » fournie par Renault Volvo trucks et nommée « B7-BM-CA ». Pour ce faire un dispositif de collecte de suie capable de générer des suies « modèles » a été mis en place permettant le prélèvement des suies « modèles » dans la zone post-flamme par aspiration avec une pompe sur un filtre à microfibres en verre placé dans une enceinte en verre et isolé de l'atmosphère environnante.

L'évolution d'indice YSI déterminé pour chaque surrogate testé a montré que les surrogates Biodiesel contribuent à la diminution de la formation des particules de suie dans les flammes non-prémélangées. Cette forte tendance à la réduction de la production de suie a été trouvée d'autant plus importante lorsque la teneur en additif oxygéné augmente dans le surrogate Diesel de référence.

Les analyses physico-chimiques des suies « modèles » ont montré que la suie « MD30 » issue de la combustion du surrogate Biodiesel contenant 30% d'additif oxygéné était la suie la moins réactive. Cette dernière possède la distribution de taille la plus étroite, le diamètre des agrégats le plus petit et les teneurs en oxygène et en SOF les plus faibles.

Pour la suie « B7-BM-CA », les spectres Raman ont montré que cette suie « réelle » renferme une structure carbonée très similaire à celle des suies « modèles ».

La granulométrie laser, a montré que la distribution de taille des agrégats de suie « B7-BM-CA » ainsi que le diamètre moyen des particules se trouvaient dans la même plage d'ordre de grandeur que ceux de la suie « MD7 » issue de la combustion du surrogate Biodiesel contenant 7% en additif oxygéné.

De plus, les analyses de réactivité en température programmée ont montré que la suie « réelle » possédait un comportement vis-à-vis de l'oxydation très proche de celui de la suie modèle « MD7 ».

Finalement, on a pu montrer qu'avec le dispositif expérimental utilisé pour la génération des suies, on arrive à produire des suies « modèles » ayant des propriétés très proches d'une suie « réelle ». Les suies « modèles » peuvent donc être considérées comme représentatives, ce qui justifie des études plus approfondies.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'impact combiné de la longueur de la chaîne carbonée aliphatique et de la concentration des composés oxygénés à base d'esters méthyliques sur les tendances des surrogates Diesel et Biodiesel à produire des particules de suie d'une part, ainsi qu'aux propriétés physico-chimiques et réactivité des suies « modèles » collectées sur notre dispositif de prélèvement sur le brûleur d'autre part.

Les mesures de la fraction volumique de suie (f_v) par la méthode d'extinction laser (LEM) et le calcul des indices YSI ont montré que, comme dans le cas d'un carburant Biodiesel réel, le surrogate Biodiesel s'est avéré efficace pour la réduction de la production de suie. Cette efficacité est de plus en plus importante lorsque le contenu en Biodiesel augmente dans le carburant.

Par ailleurs, une corrélation entre la longueur de la chaîne carbonée des méthyl esters représentant le Biodiesel et l'efficacité du carburant à réduire la tendance à la formation de suies a été retrouvée. En effet, le YSI diminue quand la longueur de la chaîne aliphatique carbonée de l'ester méthylique augmente.

La comparaison des propriétés physico-chimiques des suies issues des différents surrogates testés a permis de mettre en évidence une différence de composition, de longueur de feuillets de carbones et de réactivité entre les différents échantillons de suie.

En revanche, l'analyse Raman a révélé que quelle que soit la composition du surrogate, les échantillons de suie « modèles » présentent tous une structure quasi similaire avec très peu de différences à l'échelle micrométrique.

Cependant, nous avons montré que la suie « MD30 » issue du surrogate Biodiesel contenant l'additif avec la chaîne aliphatique carbonée la plus longue (méthyldécanoate (C₉)) et la concentration la plus élevée (30%) présente les teneurs en oxygène et en SOF les plus faibles, la longueur des feuillets de carbone la plus grande et la réactivité vis-à-vis de l'oxydation la moins marquée.

Dans la dernière partie, nous avons comparé, par analyse en température programmée, la réactivité des suies « modèles » et « réelles » empoisonnées soit indirectement (empoisonnement à la source) soit directement (empoisonnement post-combustion par imprégnation à humidité naissante) par deux composés inorganiques le potassium (K) et le phosphore (P). Cette étude a été menée dans le but de fournir des informations concernant l'impact des composés inorganiques incorporés dans la structure de la suie ou présent dans les cendres sur leur comportement envers la combustion dans un filtre à particules au cours d'une régénération active ou passive.

Les résultats TPO ont montré que les réactivités des suies « Bio » réelles et modèles empoisonnées suivent les mêmes tendances vis-à-vis de l'oxydation. Nous avons trouvé que la présence de K dans la structure de la suie a un effet catalytique sur la réaction d'oxydation, et cela quel que soit le mélange de gaz réactifs, c'est à dire. représentatif d'une régénération active (sous O₂) ou passive (sous NO₂). Cela a été attribué au caractère électropositif du métal alcalin K, qui va engendrer une augmentation de la densité électronique locale des sites de carbone de surface favorisant ainsi le transfert d'oxygène de la phase gazeuse au carbone de surface et menant à la formation des liaisons C-O renforçant par la suite la réaction de gazéification du carbone de suie

Cependant, nous avons trouvé que le phosphore peut agir soit comme un catalyseur, soit comme un inhibiteur pour la réaction d'oxydation de suie et cela en fonction de la nature des groupements fonctionnels phosphorés incorporé dans la structure de la suie.

Par ailleurs, nous avons aperçu que le phosphore contenu dans les échantillons de suie améliore l'oxydation en augmentant l'efficacité de la réaction C-NO₂. Ceci a été attribué à la formation d'acide phosphorique. En revanche, nous avons observé que P agit comme inhibiteur pour la réaction d'oxydation C-O₂, et cela a été attribué au blocage des sites actifs soit par la formation des groupes C-O-P thermiquement stable soit à la présence des groupes encombrants de surface de type poly phosphates.

Les perspectives de cette étude sont nombreuses et peuvent être réparties selon plusieurs axes. Tout d'abord, avec le dispositif à pression modérée, l'effet de pression sur la tendance à la production de suie pourrait être étudié dans des conditions bien contrôlées et proche de la réalité.

De plus, avec ce nouveau système de prélèvement, la possibilité de récupérer des suies directement sur des baby FAP est envisageable. Il sera donc intéressant d'étudier l'impact de la pression sur les propriétés physico-chimiques des particules de suie « modèles » formées sous pression et de les comparer avec une suie générée dans des conditions moteurs réelles.

De plus, il serait intéressant d'étudier la réactivité des suies « modèles » empoisonnées sur des baby FAP catalysés ou non. Cela permettra en plus d'élucider l'impact spécifique des composés inorganiques contenus dans les suies « Bio » et provenant essentiellement des catalyseurs NaOH et KOH utilisés lors de la synthèse du Biodiesel, sur le fonctionnement d'un filtre à particules dans des conditions de régénération active ou passive.

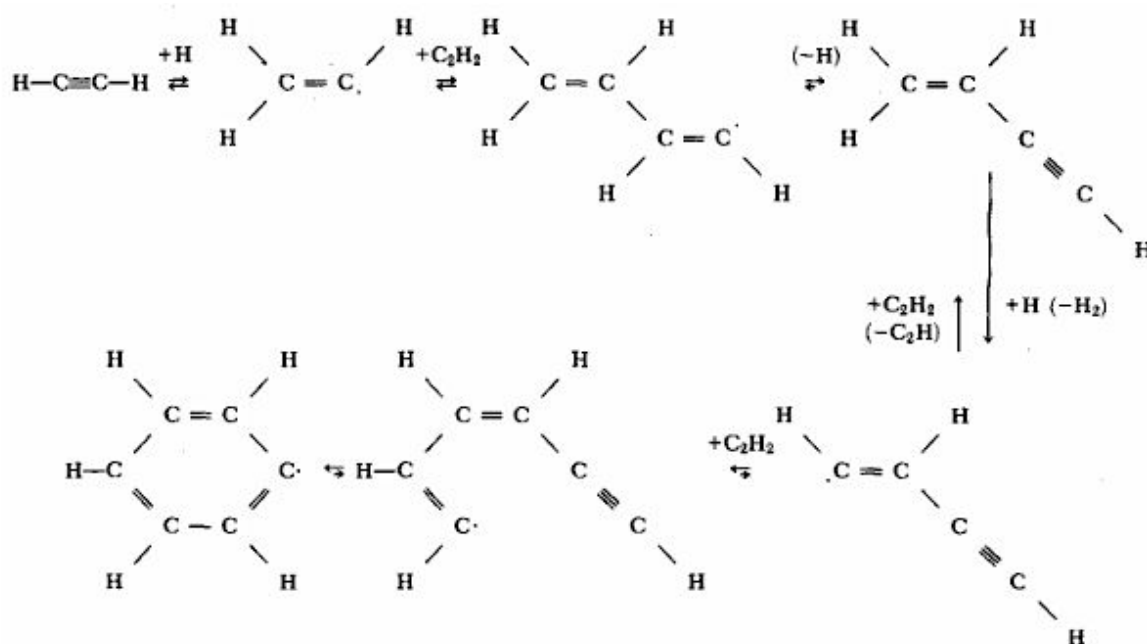
Finalement, les suies peuvent contenir d'autres éléments inorganiques provenant des huiles utilisée comme lubrifiant dans les moteurs Diesel tels Ca, Si, Na, Fe, Mg.

Il serait donc intéressant d'évaluer l'impact de chaque composé sur la réactivité d'une suie Diesel vis-à-vis de l'oxydation et de caractériser cette dernière par les techniques présentées dans ce manuscrit, ainsi que d'autres techniques de caractérisation comme l'XPS, la surface spécifique BET ou encore la diffraction des rayons X.

Annexe 1 : Nucléation et formation des particules de suie à partir des molécules HAP

I. Mécanisme de cyclisation par mécanisme HACA selon Frenklach *et al.* [26,27] :

Étape 1 :



Étape 2 :

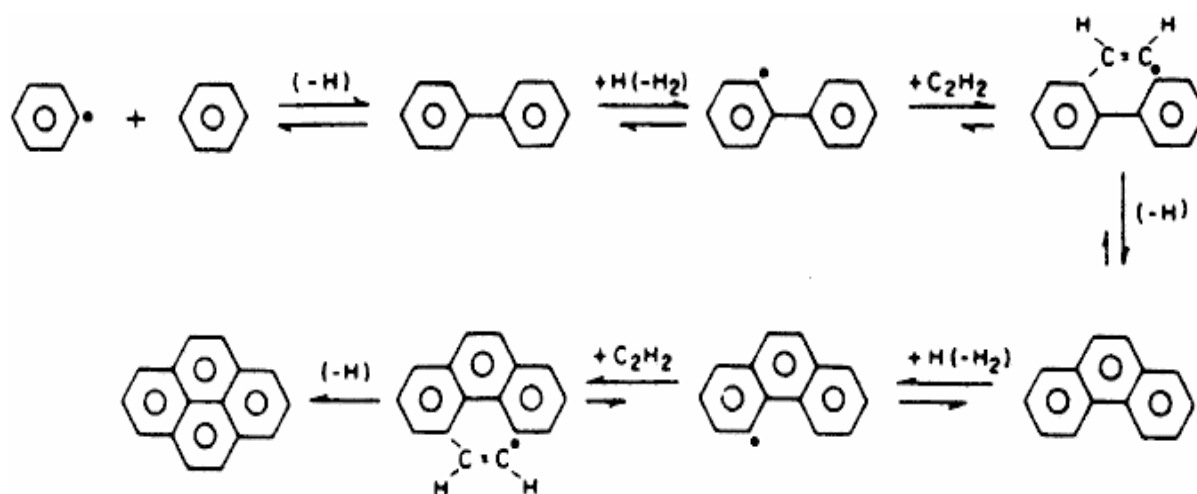


Figure 71: Mécanisme de formation de particules de suie selon Frenklach *et al.* [26,27]

II. Mécanisme de croissance des HAP par réaction radical-molécule selon D'Anna *et al.* [28] :

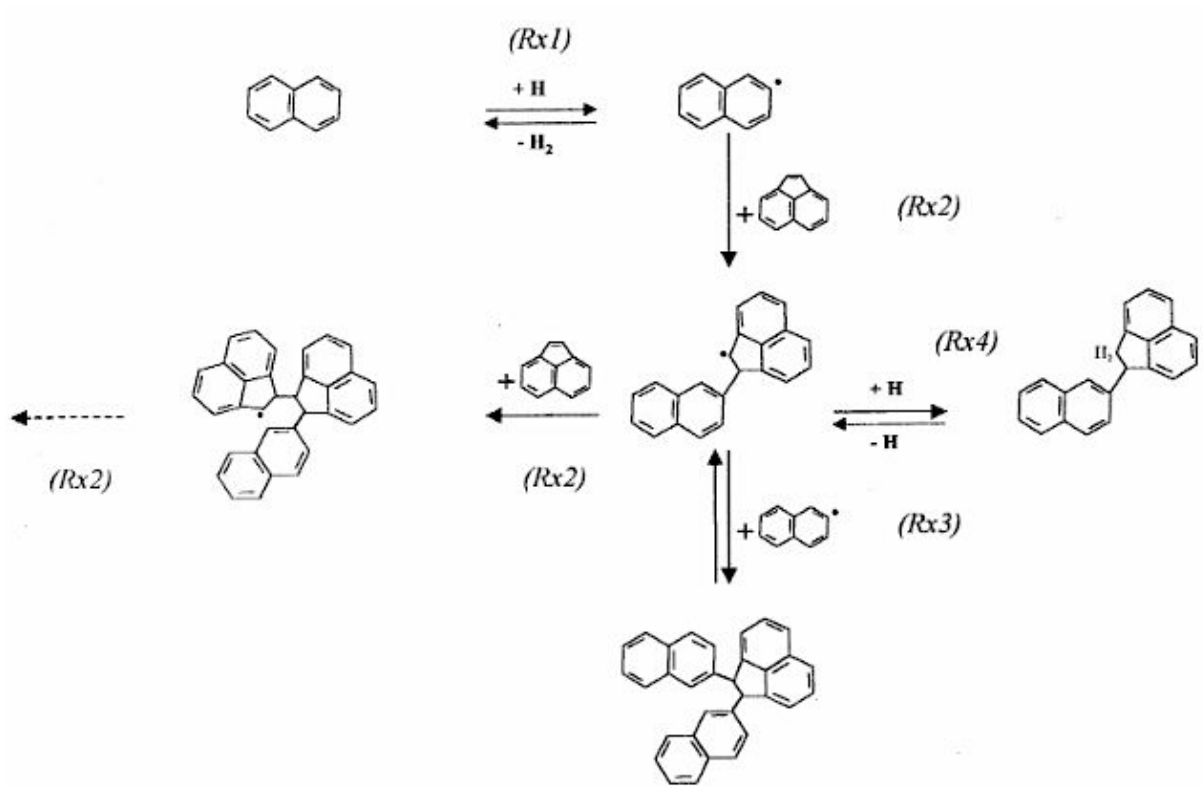


Figure 72: Mécanisme de croissance des HAP selon D'Anna *et al.*[28]

Annexe 2 : Calcul de débit

I. Calcul de la masse molaire moyenne d'un mélange

La masse molaire moyenne d'un mélange \bar{M} peut être calculée selon la formule suivante :

$$\frac{1}{\bar{M}} = \sum_i \frac{w_i}{M_i} \quad \text{Équation I}$$

Avec w_i la fraction massique et M_i la masse molaire correspondant à chaque composant.

Étant donné que les mélanges ont été préparés sur une base volumétrique, les masses volumiques sont nécessaires pour déterminer les fractions massiques de chaque composant dans le mélange selon l'équation suivante :

$$w_i = \frac{m_i}{m_{tot}} = \frac{\rho_i v_i}{\sum_i \rho_i v_i} \quad \text{Équation II}$$

Où m_i , ρ_i et v_i représentent respectivement la masse, la masse volumique et le volume de chaque composé pur « i » dans le mélange final.

En divisant chaque côté de l'Équation II par le volume total du mélange, la fraction volumique γ_i peut être introduite selon l'équation suivante :

$$w_i = \frac{\rho_i \gamma_i}{\sum_i \rho_i \gamma_i} \quad \text{Équation III}$$

Comme la fraction et la masse volumique sont connues pour chaque composé, leur fraction massique correspondante peut être déterminée et l'Équation I permettant le calcul de la masse molaire moyenne du mélange peut être résolue.

II. Débit massique du carburant liquide

Pour calculer le débit massique d'un carburant liquide nécessaire pour obtenir une fraction molaire en vapeur X_{vap} égale à une valeur bien déterminée dans la flamme non-prémélangée de méthane, la formule suivante est utilisée :

$$X_{vap} = \frac{\dot{n}_{Liq}}{\dot{n}_{Liq} + \dot{n}_{Methane}} \quad \text{Équation IV}$$

Où représente \dot{n}_{Liq} le débit molaire du flux de liquide évaporé et $\dot{n}_{Methane}$ le débit molaire du méthane.

Afin d'introduire le débit massique dans l'Équation IV, la masse molaire des composants est utilisée selon l'équation :

$$X_{vap} = \frac{\dot{n}_{Liq}}{\dot{n}_{Liq} + \dot{n}_{Methane}} = \frac{\dot{m}_{Liq}/M_{Liq}}{\dot{m}_{Liq}/M_{Liq} + \dot{m}_{Methane}/M_{Methane}} \quad \text{Équation V}$$

où \dot{m}_{Liq} représente le débit massique du flux de liquide évaporé, $\dot{m}_{Methane}$ le débit massique de méthane, M_{Liq} la masse molaire moyenne du combustible liquide et $M_{Methane}$ choisis dans des tableaux donnés à plusieurs températures et pressions. En remplaçant \dot{m}_{Liq} dans l'Équation V, le débit massique du carburant liquide peut être facilement calculé selon l'équation ci-dessous :

$$\dot{m}_{Liq} = \frac{M_{Liq} \times \dot{m}_{Methane} \times X_{vap}}{M_{Methane} (1 - X_{vap})} \quad \text{Équation VI}$$

Annexe 3 : Traitement d'image sur Image J

Méthodologie de traitement et d'analyse :

L'analyse de la taille des feuillets de carbone des différentes suies a été réalisée à partir des clichés TEM obtenu à haute résolution (un grossissement de 500000 X). Dans ce cas, on peut distinguer les plans de graphène et mesurer la longueur des feuillets de carbone parallèles.

Plusieurs étapes sont nécessaires pour faire une analyse sur Image J :

La première étape consiste à calibrer l'image TEM obtenue pour une particule de suie et définir l'échelle. En d'autre terme, il faut convertir l'image numérique composée d'une matrice d'éléments appelée pixels à une valeur en longueur exprimée en nanomètres.

Par exemple, comme le montre la **Figure 73**, 5 nm correspond à 361 pixels. Ainsi, chaque fois qu'une mesure est effectuée, elle sera directement convertit en distance exprimée en nanomètres.

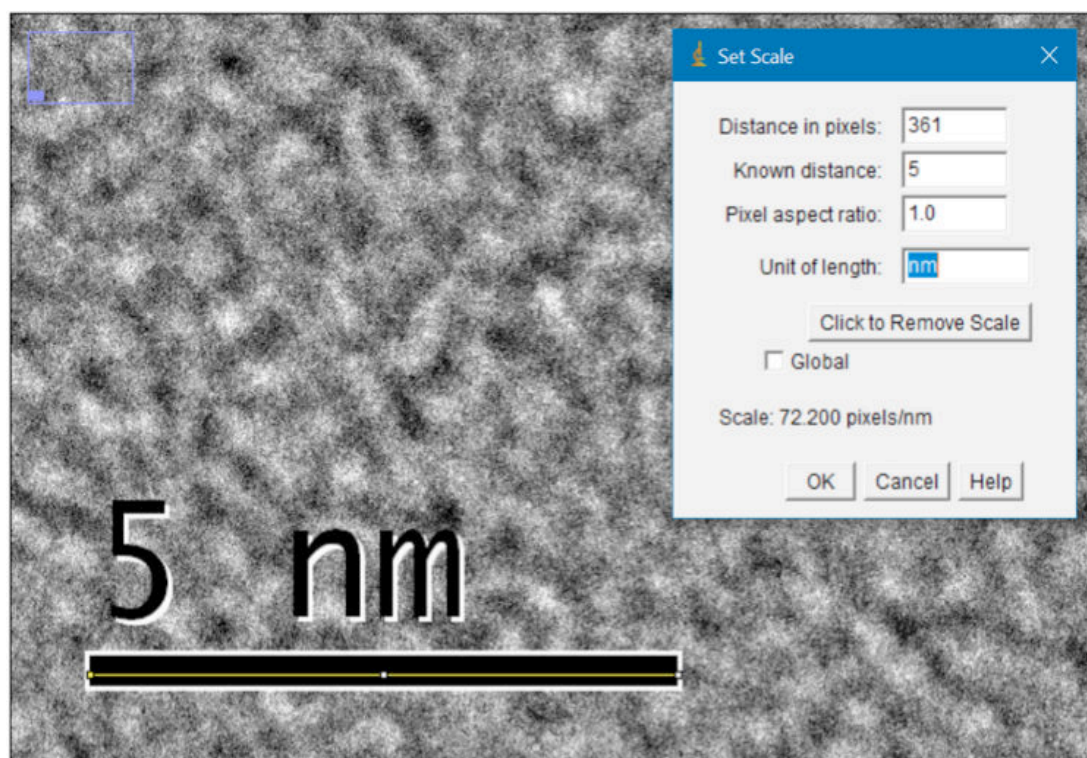


Figure 71 : Définir l'échelle

La deuxième étape consiste à sélectionner une zone d'intérêt (voir **Figure 74**) faut faire attention lors du choix des zones d'intérêt car les images HRTEM ne sont pas forcément toutes utilisable, surtout celles qui présentent un chevauchement de deux ou trois particules.

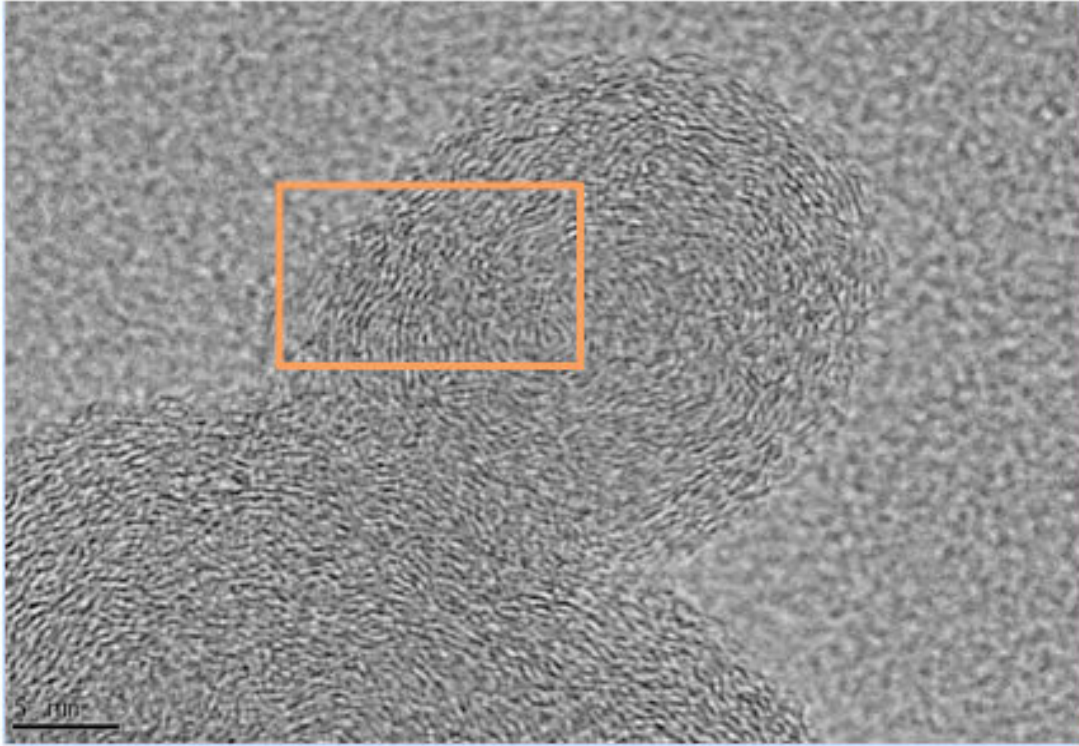


Figure 72 : Sélection de la zone d'intérêt (triangle orange)

La troisième étape regroupe une série d'opération qui consiste à effectuer un lissage spatial de la zone d'intérêt sélectionnée précédemment en enlevant le bruit électronique et exercer des filtres spécifiques (**Figure 75**). Cette étape est importante pour obtenir des structures bien définies.

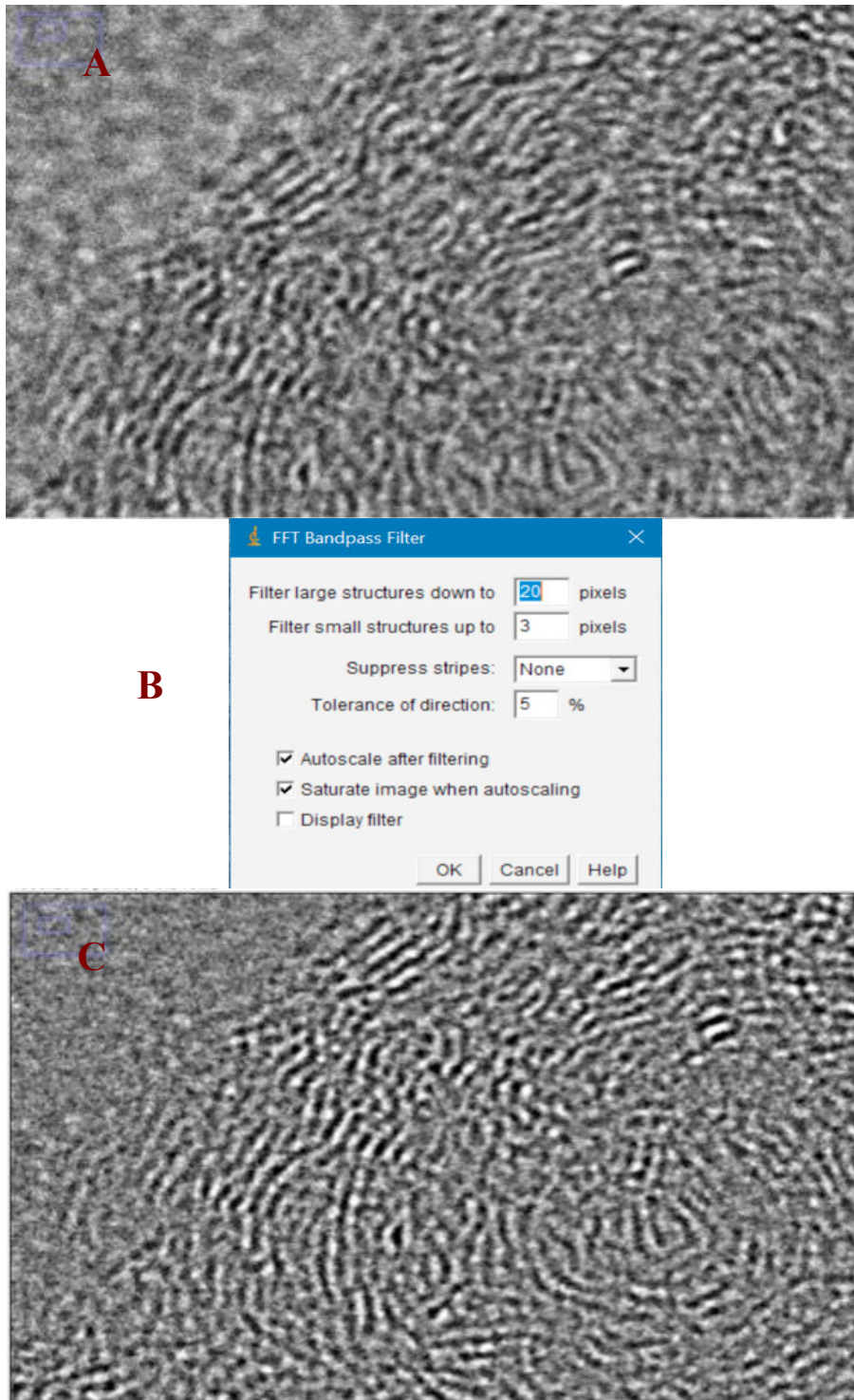


Figure 73 : (A) : zoom sur la zone d'intérêt sélectionnée ; (B) : Filtrage et réduction du bruit ; (C) : Image filtrée

La dernière étape consiste à définir une valeur de seuil de luminosité pour chaque image TEM filtrée. Le but c'est essayé d'obtenir une image montrant au plus claire possible les plans de graphène formant les particules de suie.

Ensuite, l'extraction des longueurs des feuillets de carbone pourra être effectuée en mesurant manuellement les feuillets de carbone parallèles (voir **Figure 76**)

Les courbes de tendances montrant la distribution de taille des feuillets de carbone seront ensuite tracées une fois qu'un nombre important de mesure (environ 400 mesures) sur plusieurs clichés TEM de la même suie (environ 10 clichés) est tout d'abord réalisé.

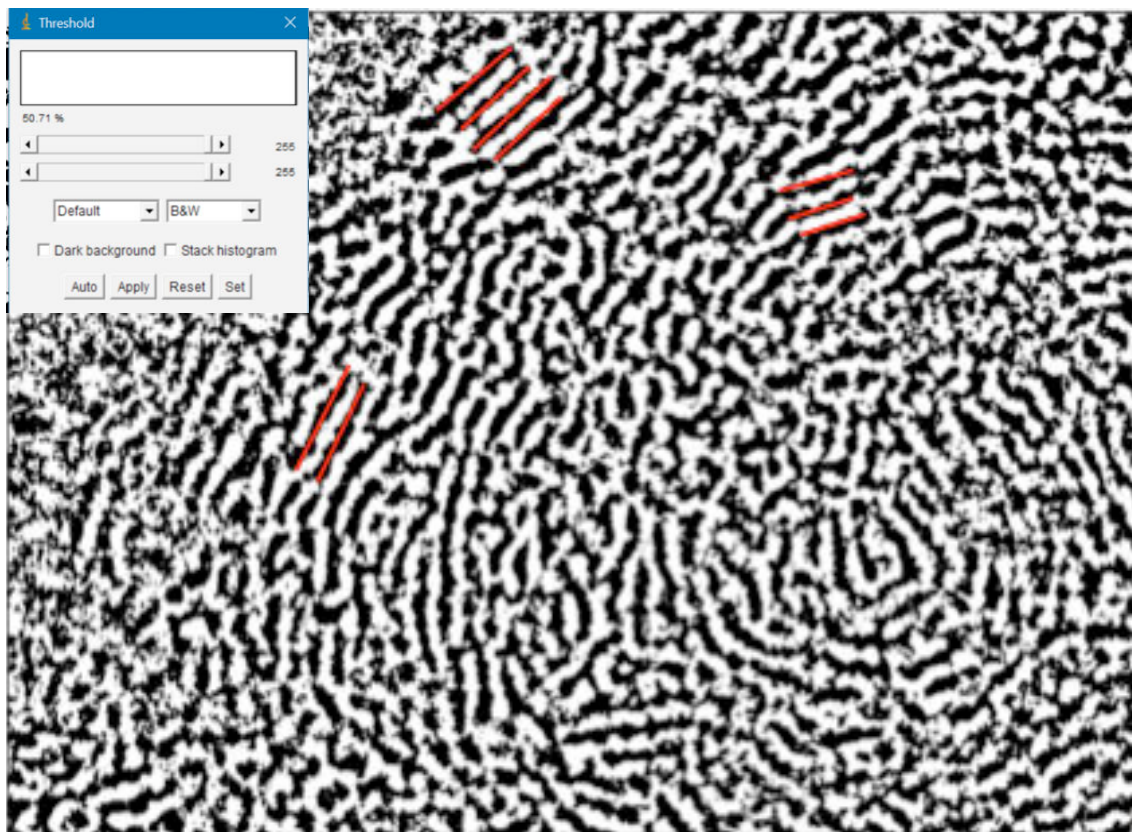


Figure 74 : Mesure de la longueur des feuillets de carbone parallèles

Références Bibliographiques

- [1] World Energy Outlook 2016, https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2016ExecutiveSummary_Frenchversion.pdf n.d.
- [2] L'évolution de la consommation mondiale de pétrole, <http://samuel.benoit.online.fr/fr/petrole-consommation-mondiale-evolution-pic-petrolier-hubbert-peak-oil-chine-inde-npi> n.d.
- [3] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/normes-euros-demissions-polluants-vehicules-lourds-vehicules-propres> n.d.
- [4] Piperel A. Impact des propriétés des gaz d'échappement recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion : caractérisation paramétrique de la réactivité de l'EGR. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, 2008.
- [5] <http://www.truckeditions.com/Les-normes-Euro-6-representent-un.html#.WQGyXo4IEWo> n.d.
- [6] Schuchardt U, Sercheli R, Vargas RM. Transesterification of vegetable oils: a review. *J Braz Chem Soc* 1998;9:199–210.
- [7] Lapuerta M, Armas O, Rodriguezfernandez J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Prog Energy Combust Sci* 2008;34:198–223. doi:10.1016/j.pecs.2007.07.001.
- [8] Zhu L, Cheung CS, Huang Z. Impact of chemical structure of individual fatty acid esters on combustion and emission characteristics of diesel engine. *Energy* 2016;107:305–20. doi:10.1016/j.energy.2016.04.030.
- [9] Hellier P, Ladommatos N, Allan R, Rogerson J. The Influence of Fatty Acid Ester Alcohol Moiety Molecular Structure on Diesel Combustion and Emissions. *Energy Fuels* 2012;26:1912–27. doi:10.1021/ef2017545.
- [10] Schönborn A, Ladommatos N, Williams J, Allan R, Rogerson J. The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion. *Combust Flame* 2009;156:1396–412. doi:10.1016/j.combustflame.2009.03.011.
- [11] Pickett LM, Siebers DL. Soot in diesel fuel jets: effects of ambient temperature, ambient density, and injection pressure. *Combust Flame* 2004;138:114–35. doi:10.1016/j.combustflame.2004.04.006.
- [12] Harrison RM, Yin J. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Sci Total Environ* n.d.;249:85–101.

- [13] Valavanidis A, Fiotakis K, Vlahogianni T, Bakeas EB, Triantafyllaki S, Paraskevopoulou V, et al. Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). *Chemosphere* 2006;65:760–8. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.03.052.
- [14] Vedal S. Ambient Particles and Health: Lines that Divide. *J Air Waste Manag Assoc* 1997;47:551–81. doi:10.1080/10473289.1997.10463922.
- [15] Soots (IARC Summary & Evaluation, Supplement7, 1987), <http://www.inchem.org/documents/iarc/suppl7/soots.html> n.d.
- [16] Wu X, Radovic LR. Catalytic oxidation of carbon/carbon composite materials in the presence of potassium and calcium acetates. *Carbon* 2005;43:333–44. doi:10.1016/j.carbon.2004.09.025.
- [17] Wu X, Radovic LR. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus. *Carbon* 2006;44:141–51. doi:10.1016/j.carbon.2005.06.038.
- [18] Castoldi L, Matarrese R, Brambilla L, Serafini A, Tommasini M, Lietti L. Effect of potassium on a model soot combustion: Raman and HRTEM evidences. *Aerosol Sci Technol* 2016;50:405–15. doi:10.1080/02786826.2016.1158398.
- [19] Castoldi L, Matarrese R, Lietti L, Forzatti P. Intrinsic reactivity of alkaline and alkaline-earth metal oxide catalysts for oxidation of soot. *Appl Catal B Environ* 2009;90:278–85. doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.022.
- [20] Glassman I. Sooting laminar diffusion flames: effect of dilution, additives, pressure, and microgravity. *Combust Inst* 1998:1589–96.
- [21] Stanmore BR, Brillhac J-F, Gilot P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon* 2001;39:2247–2268.
- [22] van Setten BAAL, Makkee M, Moulijn JA. Science and technology of catalytic diesel particulate filters. *Catal Rev* 2001;43:489–564. doi:10.1081/CR-120001810.
- [23] Demirdjian B, Ferry D, Suzanne J, Popovicheva OB, Persiantseva NM, Shonija NK. Heterogeneities in the Microstructure and Composition of Aircraft Engine Combustor Soot: Impact on the Water Uptake. *J Atmospheric Chem* 2006;56:83–103. doi:10.1007/s10874-006-9043-9.
- [24] Smekens A, Godoi RHM, Vervoort M, Van Espen P, Potgieter-Vermaak SS, Van Grieken R. Characterization of Individual Soot Aggregates from Different Sources using Image Analysis. *J Atmospheric Chem* 2007;56:211–23. doi:10.1007/s10874-006-9050-x.
- [25] Richter H, Howard JB. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their growth to soot - A review of chemical reaction pathways. *Prog Energy Combust Sci*

2000;26:565–608.

- [26] Frenklach M, Clary DW, Gardiner WC, Stein SE. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene. *Symp. Int. Combust.*, vol. 20, Elsevier; 1985, p. 887–901.
- [27] Frenklach M, Clary DW, Gardiner WC, Stein SE. Effect of fuel structure on pathways to soot. *Symp. Int. Combust.*, vol. 21, Elsevier; 1988, p. 1067–1076.
- [28] D’Anna A, Violi A, D’alessio A, Sarofim AF. A reaction pathway for nanoparticle formation in rich premixed flames. *Combust Flame* 2001;127:1995–2003.
- [29] Harris S, Weiner AM. Surface growth of soot particles in premixed Ethylene/Air Flames. *Combust Sci Technol* 1983;31.
- [30] Graham SC, Homer JB, Rosenfeld JLJ. The formation and coagulation of soot aerosols generated by pyrolysis of aromatic hydrocarbons. *Proc R Soc* 1975:259–85.
- [31] <http://wiki.gekgasifier.com/w/page/6123815/Soot%20Formation%20Chemistry>, n.d.
- [32] Kewley J, Jackson S. The burning of Mineral oil in wick fed lamps. *J Inst Pet* 1927;13:364–97.
- [33] Minchin ST. Luminous stationary flames: the quantitative relationship between flame dimensions at the sooting point and chemical composition, with special reference to petroleum hydrocarbons. *J Inst Pet Technol* 1931;17:102–20.
- [34] Calcote HF, Manos DM. Effect of molecular structure on incipient soot formation. *Combust Flame* 1983;49:289–304.
- [35] Olson DB, Pickens JC, Gill RJ. The effects of molecular structure on soot formation II. Diffusion flames. *Combust Flame* 1985;62:43–60.
- [36] Olson DB, Pickens JC. The effects of molecular structure on soot formation, I. Soot thresholds in premixed flames. *Combust Flame* 1984;57:199–208.
- [37] Yang Y, Boehman AL, Santoro RJ. A study of jet fuel sooting tendency using the threshold sooting index (TSI) model. *Combust Flame* 2007;149:191–205. doi:10.1016/j.combustflame.2006.11.007.
- [38] Yan S, Eddings EG, Palotas AB, Pugmire RJ, Sarofim AF. Prediction of Sooting Tendency for Hydrocarbon Liquids in Diffusion Flames. *Energy Fuels* 2005;19:2408–15. doi:10.1021/ef050107d.
- [39] Mcenally C, Pfefferle L. Improved sooting tendency measurements for aromatic hydrocarbons and their implications for naphthalene formation pathways. *Combust Flame* 2007;148:210–22. doi:10.1016/j.combustflame.2006.11.003.
- [40] Kashif M, Guibert P, Bonnety J, Legros G. Sooting tendencies of primary reference

fuels in atmospheric laminar diffusion flames burning into vitiated air. *Combust Flame* 2014;161:1575–86. doi:10.1016/j.combustflame.2013.12.009.

[41] Kashif M, Bonnetty J, Matynia A, Da Costa P, Legros G. Sooting propensities of some gasoline surrogate fuels: Combined effects of fuel blending and air vitiation. *Combust Flame* 2015;162:1840–7. doi:10.1016/j.combustflame.2014.12.005.

[42] Gómez A, Soriano JA, Armas O. Evaluation of sooting tendency of different oxygenated and paraffinic fuels blended with diesel fuel. *Fuel* 2016;184:536–43. doi:10.1016/j.fuel.2016.07.049.

[43] Lemaire R, Therssen E, Desgroux P. Effect of ethanol addition in gasoline and gasoline–surrogate on soot formation in turbulent spray flames. *Fuel* 2010;89:3952–9. doi:10.1016/j.fuel.2010.06.031.

[44] Nguyen VH, Pham PX. Biodiesels: Oxidizing enhancers to improve CI engine performance and emission quality. *Fuel* 2015;154:293–300. doi:10.1016/j.fuel.2015.04.004.

[45] Rahman MM, Pourkhesalian AM, Jahirul MI, Stevanovic S, Pham PX, Wang H, et al. Particle emissions from biodiesels with different physical properties and chemical composition. *Fuel* 2014;134:201–8. doi:10.1016/j.fuel.2014.05.053.

[46] Szybist JP, Song J, Alam M, Boehman AL. Biodiesel combustion, emissions and emission control. *Fuel Process Technol* 2007;88:679–91. doi:10.1016/j.fuproc.2006.12.008.

[47] Agarwal AK, Gupta T, Kothari A. Particulate emissions from biodiesel vs diesel fuelled compression ignition engine. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:3278–300. doi:10.1016/j.rser.2011.04.002.

[48] Ashraful AM, Masjuki HH, Kalam MA. Particulate matter, carbon emissions and elemental compositions from a diesel engine exhaust fuelled with diesel–biodiesel blends. *Atmos Environ* 2015;120:463–74. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.09.028.

[49] Haas MJ, Scott KM, Alleman TL, McCormick RL. Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock¹. *Energy Fuels* 2001;15:1207–12. doi:10.1021/ef010051x.

[50] Kholghy MR, Weingarten J, Sediako AD, Barba J, Lapuerta M, Thomson MJ. Structural effects of biodiesel on soot formation in a laminar coflow diffusion flame. *Proc Combust Inst* 2017;36:1321–8. doi:10.1016/j.proci.2016.06.119.

[51] Das DD, McEnally CS, Pfefferle LD. Sooting tendencies of unsaturated esters in nonpremixed flames. *Combust Flame* 2015;162:1489–97. doi:10.1016/j.combustflame.2014.11.012.

[52] Liotta F, Montalvo DM. The effect of oxygenated fuels on emissions from modern

Heavy-Duty Diesel engine. SAE Tech Pap 1993.

- [53] Schönborn A, Ladommatos N, Williams J, Allan R, Rogerson J. The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion. *Combust Flame* 2009;156:1396–412. doi:10.1016/j.combustflame.2009.03.011.
- [54] Pepiot-Desjardins P, Pitsch H, Malhotra R, Kirby S, Boehman A. Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels. *Combust Flame* 2008;154:191–205. doi:10.1016/j.combustflame.2008.03.017.
- [55] Lemaire R, Lapalme D, Seers P. Analysis of the sooting propensity of C-4 and C-5 oxygenates: Comparison of sooting indexes issued from laser-based experiments and group additivity approaches. *Combust Flame* 2015;162:3140–55. doi:10.1016/j.combustflame.2015.03.018.
- [56] Dmitriev AM, Knyazkov DA, Bolshova TA, Shmakov AG, Korobeinichev OP. The effect of methyl pentanoate addition on the structure of premixed fuel-rich n-heptane/toluene flame at atmospheric pressure. *Combust Flame* 2015;162:1964–75. doi:10.1016/j.combustflame.2014.12.015.
- [57] Tran MK, Dunn-Rankin D, Pham TK. Characterizing sooting propensity in biofuel–diesel flames. *Combust Flame* 2012;159:2181–91. doi:10.1016/j.combustflame.2012.01.008.
- [58] Merchan-Merchan W, McCollam S, Pugliese JFC. Soot formation in diffusion oxygen-enhanced biodiesel flames. *Fuel* 2015;156:129–41. doi:10.1016/j.fuel.2015.04.011.
- [59] McEnally CS, Pfefferle LD. Sooting Tendencies of Oxygenated Hydrocarbons in Laboratory-Scale Flames. *Environ Sci Technol* 2011;45:2498–503. doi:10.1021/es103733q.
- [60] Feng Q, Jalali A, Fincham AM, Wang YL, Tsotsis TT, Egolfopoulos FN. Soot formation in flames of model biodiesel fuels. *Combust Flame* 2012;159:1876–93. doi:10.1016/j.combustflame.2012.01.003.
- [61] Barrientos EJ, Lapuerta M, Boehman AL. Group additivity in soot formation for the example of C-5 oxygenated hydrocarbon fuels. *Combust Flame* 2013;160:1484–98. doi:10.1016/j.combustflame.2013.02.024.
- [62] Barbusse S, Plassat G. Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination 2005.
- [63] Morawska L, Bofinger ND, Kocis L, Nwankwoala A. Submicrometer and supermicrometer particles from diesel vehicle emissions. *Environ Sci Technol* 1998;32:2033–2042.
- [64] Lombaert K, Le Moyne L, Tardieu de Maleissye J, Amouroux J. Experimental study of PAH in engine soot by isotopic tracing. *Combust Sci Technol* 2006;178:707–28.

- [65] Johnson J, Bagley S, Gratz L, Leddy D. A review of diesel particulate control technology and emissions effects. SAE Tech Pap 1994:210–44.
- [66] Song J, Alam M, Boehman A. Impact of alternative fuels on soot properties and DPF regeneration. *Combust Sci Technol* 2007;179.
- [67] Pedeli X, Hoek G, Katsouyanni K. Risk assessment of diesel exhaust and lung cancer: combining human and animal studies after adjustment for biases in epidemiological studies. *Environ Health* 2011;10:30.
- [68] Collura S, Chaoui N, Azambre B, Fingueneisel G, Heintz O, Krzton A, et al. Influence of the soluble organic fraction on the thermal behaviour, texture and surface chemistry of diesel exhaust soot. *Carbon* 2005;43:605–13. doi:10.1016/j.carbon.2004.10.026.
- [69] Marcuccilli F, Gilot P, Stanmore B, Prado G. Experimental and theoretical study of diesel soot reactivity. *Symp. Int. Combust.*, vol. 25, Elsevier; 1994, p. 619–626.
- [70] Liati A, Spiteri A, Dimopoulos Eggenschwiler P, Vogel-Schäuble N. Microscopic investigation of soot and ash particulate matter derived from biofuel and diesel: implications for the reactivity of soot. *J Nanoparticle Res* 2012;14. doi:10.1007/s11051-012-1224-7.
- [71] Karjalainen P, Ntziachristos L, Murtonen T, Wihersaari H, Simonen P, Mylläri F, et al. Heavy Duty Diesel Exhaust Particles during Engine Motoring Formed by Lube Oil Consumption. *Environ Sci Technol* 2016;50:12504–11. doi:10.1021/acs.est.6b03284.
- [72] Bockhorn H. Soot formation in combustion: Mechanisms and Models. vol. 59. Berlin: Springer series in chemical Physics; 1994.
- [73] Omidvarborna H, Kumar A, Kim D-S. Recent studies on soot modeling for diesel combustion. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;48:635–47. doi:10.1016/j.rser.2015.04.019.
- [74] Glassman I. Soot formation in combustion processes. *Symp. Int. Combust.*, vol. 22, Elsevier; 1989, p. 295–311.
- [75] Ishiguro T, Takatori Y, Akihama K. Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: first observation of inner core and outer shell. *Combust Flame* 1997;108:231–234.
- [76] Omidvarborna H, Kumar A, Kim D-S. Characterization of particulate matter emitted from transit buses fueled with B20 in idle modes. *J Environ Chem Eng* 2014;2:2335–42. doi:10.1016/j.jece.2014.09.020.
- [77] Xi J, Zhong B-J. Soot in Diesel Combustion Systems. *Chem Eng Technol* 2006;29:665–73. doi:10.1002/ceat.200600016.
- [78] Tree DR, Svensson KI. Soot processes in compression ignition engines. *Prog Energy Combust Sci* 2007;33:272–309. doi:10.1016/j.pecs.2006.03.002.

- [79] Shandilya K, Kumar A. Particulate emissions from tailpipe during idling of public transit buses fueled with alternative fuels. *Environ Prog Sustain Energy* 2013;32:1134–42. doi:10.1002/ep.11696.
- [80] Cavaliere A, Barbella R, Ciajolo A, D'anna A, Ragucci R. Fuel and soot oxidation in diesel-like conditions. *Symp. Int. Combust.*, vol. 25, Elsevier; 1994, p. 167–174.
- [81] Roth P, Eckhardt T, Franz B, Patschull J. H₂O₂-Assisted Regeneration of Diesel Particulate Traps at Typical Exhaust Gas Temperatures. *Combust Flame* 1998;115:28–37.
- [82] Haynes BS. A turnover model for carbon reactivity I. Development. *Combust Flame* 2001;126:1421–32.
- [83] Ahmed S, Back MH, Roscoe JM. A kinetic model for the low temperature oxidation of carbon: I. *Combust Flame* 1987;70:1–16.
- [84] Du Z, Sarofim AF, Longwell JP. Kinetic measurement and modelling of carbon oxidation. *Energy Fuels* 1991;5:214–21.
- [85] Du Z, Sarofim AF, Longwell JP. Activation energy in temperature-programmed desorption: modeling and application to the soot-oxygen system. *Energy Fuels* 1990;4:296–302.
- [86] Marsh H, Kuo K. Chapter 4 - Kinetics and Catalysis of Carbon Gasification. *Introd. Carbon Sci.*, Butterworths, London: 1989, p. 107–51.
- [87] Tighe CJ, Twigg MV, Hayhurst AN, Dennis JS. The kinetics of oxidation of Diesel soots and a carbon black (Printex U) by O₂ with reference to changes in both size and internal structure of the spherules during burnout. *Carbon* 2016;107:20–35. doi:10.1016/j.carbon.2016.04.075.
- [88] Ishiguro T, Suzuki N, Fujitani Y, Morimoto H. Microstructural changes of diesel soot during oxidation. *Combust Flame* 1991;85:1–6.
- [89] Wang-Hansen C, Soltani S, Andersson B. Kinetic Analysis of O₂ - and NO₂ -Based Oxidation of Synthetic Soot. *J Phys Chem C* 2013;117:522–31. doi:10.1021/jp307789r.
- [90] Tighe CJ, Twigg MV, Hayhurst AN, Dennis JS. The kinetics of oxidation of Diesel soots by NO₂. *Combust Flame* 2012;159:77–90. doi:10.1016/j.combustflame.2011.06.009.
- [91] Jaramillo IC, Gaddam CK, Vander Wal RL, Lighty JS. Effect of nanostructure, oxidative pressure and extent of oxidation on model carbon reactivity. *Combust Flame* 2015;162:1848–56. doi:10.1016/j.combustflame.2014.12.006.
- [92] Yezerets A, Currier NW, Eadler HA, Suresh A, Madden PF, Branigin MA. Investigation of the oxidation behavior of diesel particulate matter. *Catal Today* 2003;88:17–25. doi:10.1016/j.cattod.2003.08.003.

- [93] Yezerets A, Currier NW, Kim DH, Eadler HA, Epling WS, Peden CHF. Differential kinetic analysis of diesel particulate matter (soot) oxidation by oxygen using a step–response technique. *Appl Catal B Environ* 2005;61:120–9. doi:10.1016/j.apcatb.2005.04.014.
- [94] Jacquot F, Logie V, Brillhac J-F, Gilot P. Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂ : Influence of the presence of water and oxygen. *Carbon* 2002;40:335–43.
- [95] Jeguirim M, Tschamber V, Brillhac JF, Ehrburger P. Interaction mechanism of NO₂ with carbon black: effect of surface oxygen complexes. *J Anal Appl Pyrolysis* 2004;72:171–81. doi:10.1016/j.jaap.2004.03.008.
- [96] Choi KY, Cant N, Trimm DJ. Gasification of Carbonaceous Particulates. *Chem Technol Biotechnol* 1998;71:57–60.
- [97] Setiabudi A, van Setten BAAL, Makkee M, Moulijn JA. The influence of NO_x on soot oxidation rate: molten salt versus platinum. *Appl Catal B Environ* 2002:159–66.
- [98] Messerer A, Niessner R, Pöschl U. Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: Measurement, Langmuir–Hinshelwood, and Arrhenius parameters. *Carbon* 2006;44:307–24. doi:10.1016/j.carbon.2005.07.017.
- [99] Ciambelli P, Palma V, Russo P, Vaccaro S. The role of NO in the regeneration of catalytic ceramic filters for soot removal from exhaust gases. *Catal Today* 2000;60:43–49.
- [100] Jeguirim M, Tschamber V, Brillhac JF, Ehrburger P. Oxidation mechanism of carbon black by NO₂: Effect of water vapour. *Fuel* 2005;84:1949–56. doi:10.1016/j.fuel.2005.03.026.
- [101] Collura S. Réactivité des suies Diesel en atmosphères oxydantes. Thèse de doctorat. Université de Metz, 2004.
- [102] Jeguirim M, Tschamber V, Brillhac JF. Kinetics of catalyzed and non-catalyzed soot oxidation with nitrogen dioxide under regeneration particle trap conditions. *J Chem Technol Biotechnol* 2009;84:770–6. doi:10.1002/jctb.2110.
- [103] Vander Wal RL, Yezerets A, Currier NW, Kim DH, Wang CM. HRTEM Study of diesel soot collected from diesel particulate filters. *Carbon* 2007;45:70–7. doi:10.1016/j.carbon.2006.08.005.
- [104] Strzelec A, Toops TJ, Daw CS. Oxygen Reactivity of Devolatilized Diesel Engine Particulates from Conventional and Biodiesel Fuels. *Energy Fuels* 2013;27:3944–51. doi:10.1021/ef400440a.
- [105] Strzelec A, Wal RLV, Thompson TN, Toops TJ, Daw CS. NO₂ Oxidation Reactivity and Burning Mode of Diesel Particulates. *Top Catal* 2016;59:686–94. doi:10.1007/s11244-

016-0544-8.

- [106] Seong H, Choi S. Oxidation-derived maturing process of soot, dependent on O₂–NO₂ mixtures and temperatures. *Carbon* 2015;93:1068–76. doi:10.1016/j.carbon.2015.07.008.
- [107] Song J, Alam M, Boehman A, Kim U. Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot. *Combust Flame* 2006;146:589–604. doi:10.1016/j.combustflame.2006.06.010.
- [108] Jeguirim M, Tschamber V, Brilhac JF. Kinetics and mechanism of the oxidation of carbon by NO₂ in the presence of water vapor. *Int J Chem Kinet* 2009;41:236–44. doi:10.1002/kin.20395.
- [109] Zouaoui N, Labaki M, Jeguirim M. Diesel soot oxidation by nitrogen dioxide, oxygen and water under engine exhaust conditions: Kinetics data related to the reaction mechanism. *Comptes Rendus Chim* 2014;17:672–80. doi:10.1016/j.crci.2013.09.004.
- [110] Vander Wal RL, Tomasek AJ. Soot oxidation. *Combust Flame* 2003;134:1–9. doi:10.1016/S0010-2180(03)00084-1.
- [111] Vander Wal RL, Tomasek AJ. Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions. *Combust Flame* 2004;136:129–40. doi:10.1016/j.combustflame.2003.09.008.
- [112] Ghiassi H, Toth P, Lighty JS. Sooting behaviors of n-butanol and n-dodecane blends. *Combust Flame* 2014;161:671–9. doi:10.1016/j.combustflame.2013.10.011.
- [113] Yehliu K, Vander Wal RL, Armas O, Boehman AL. Impact of fuel formulation on the nanostructure and reactivity of diesel soot. *Combust Flame* 2012;159:3597–606. doi:10.1016/j.combustflame.2012.07.004.
- [114] Barrientos EJ, Maricq MM, Anderson JE. Impact of ester structures on the soot characteristics and soot oxidative reactivity of biodiesel. SAE Tech Pap 2015.
- [115] Lapuerta M, Oliva F, Agudelo JR, Boehman AL. Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters. *Combust Flame* 2012;159:844–53. doi:10.1016/j.combustflame.2011.09.003.
- [116] Ess MN, Bladt H, Mühlbauer W, Seher SI, Zöllner C, Lorenz S, et al. Reactivity and structure of soot generated at varying biofuel content and engine operating parameters. *Combust Flame* 2016;163:157–69. doi:10.1016/j.combustflame.2015.09.016.
- [117] Seong HJ, Boehman AL. Studies of soot oxidative reactivity using a diffusion flame burner. *Combust Flame* 2012;159:1864–75. doi:10.1016/j.combustflame.2012.01.009.
- [118] Song J, Alam M, Boehman AL, Miller K. Characterization of diesel and biodiesel soot. *Prepr Pap-AM Chem Soc Div Fuel Chem* 2004;49:769.
- [119] López Suárez F-E, Bueno-López A, Illán-Gómez M-J, Ura B, Trawczynski J. Study of the uncatalyzed and catalyzed combustion of diesel and biodiesel soot. *Catal Today*

2011;176:182–6. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.094.

[120] Kandas AW, Gokhan Senel I, Levendis Y, Sarofim AF. Soot surface area evolution during air oxidation as evaluated by small angle X-ray scattering and CO₂ adsorption. *Carbon* 2005;43:241–51. doi:10.1016/j.carbon.2004.08.028.

[121] Petersen RC. The oxidation rate of diesel particles which contain lead. SAE Tech Pap 1987.

[122] Stanmore B, Brilhac J-F, Gilot P. The ignition and combustion of cerium-doped diesel soot. SAE Tech Pap 1999.

[123] Ahlstrom AF, Odenbrand CUI. Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines. *Carbon* 1989;27:475–83.

[124] Pesant L. Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur, n.d.

[125] Salvat O, Marez P, Belot G. Passenger car serial application of a particulate filter system on a common rail direct injection diesel engine. SAE Tech Pap 2000.

[126] Direction de la communication. Le diesel propre : une réalité pour PSA Peugeot Citroën 2012.

[127] Quigley M, Seguelon T. Series application of a diesel particulate filter with a ceria-based fuel-borne catalyst: preliminary conclusions after one year of service. SAE Tech Pap 2002.

[128] Johnson TV. Review of Diesel emissions and control. SAE Tech Pap 2008.

[129] Sassi A, Rohart E, Belot G. Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne - Moteurs à allumage par compression. Tech Ing 2011.

[130] Koltsakis G, Haralampous O, Depcik C, Ragone JC. Catalyzed diesel particulate filter modeling. *Rev Chem Eng* 2013;29:1–61. doi:10.1515/revce-2012-0008.

[131] Cooper BJ, Jung HJ, Thoss JE. Treatment of Diesel exhaust gases. US Pat 4902487 A 1990.

[132] Allansson R, Blakeman PG, Cooper BJ, Hess H, Silcock PJ, Walker AP. Optimizing the low temperature performance and regeneration efficiency of the continuously regenerating diesel particulate filter (CR-DPF) system. SAE Tech Pap 2002.

[133] Chatterjee S, Conway R, Lanni R, Frank B. Performance and durability evaluation of continuously regenerating particulate filters on Diesel powered urban buses at NY city transit - Part II. SAE Tech Pap 2002.

[134] Cooper BJ, Thoss JE. Role of NO in diesel particulate emission control. SAE Tech

Pap 1989.

- [135] Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catal Today* 2003;77:419–49. doi:10.1016/S0920-5861(02)00384-X.
- [136] Boehman AL, Song J, Alam M. Impact of Biodiesel Blending on Diesel Soot and the Regeneration of Particulate Filters. *Energy Fuels* 2005;19:1857–64. doi:10.1021/ef0500585.
- [137] Williams A, McCormick RL, Hayes RR, Ireland J, Fang HL. Effect of biodiesel blends on diesel particulate filter performance. SAE Tech Pap 2006.
- [138] Peterson L, Lee PI, Lai M., Wu M., DiMaggio C. Impact of biodiesel emission products from a multi-cylinder direct injection diesel engine on particulate filter performance. SAE Tech Pap 2009.
- [139] Yamane K, Asakawa T, Numao H, Komori M. Characteristics of DPF for diesel engine fueled with biodiesel fuel - First Report: self-regeneration behavior on vehicle road test and engine bench rig test. SAE Tech Pap 2004.
- [140] Hansen BB, Jensen AD, Jensen PA. Performance of diesel particulate filter catalysts in the presence of biodiesel ash species. *Fuel* 2013;106:234–40. doi:10.1016/j.fuel.2012.11.038.
- [141] Ghiti N. Investigation numérique et expérimentale d'une flamme de diffusion d'impact. Thèse de doctorat. Ecole militaire Polytechnique, 2007.
- [142] Poinso T, Veynante D. Theoretical and numerical combustion. R.T Edwards Inc; 2005.
- [143] Mayer A, Egli H, Burtscher H, Czerwinski J, Gehrig D. Particle size distribution downstream traps of different design. SAE Tech Pap 1995. doi:10.4271/950373.
- [144] Mayer A, Czerwinski J, Scheidegger P. Trapping efficiency depending on particle size. SAE Tech Pap n.d. doi:10.4271/960472.
- [145] Kittelson DB. Engines and nanoparticles: a review. *J Aerosol Sci* 1998;29:575–588.
- [146] Lamharess N. Étude de la réactivité des suies issues de la combustion des biocarburants : interaction avec le filtre à particules catalysé. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2012.
- [147] Yadav AK, Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Adv* 2015;5:67583–609. doi:10.1039/C5RA13043C.
- [148] Ivleva NP, Messerer A, Yang X, Niessner R, Pöschl U. Raman Microspectroscopic Analysis of Changes in the Chemical Structure and Reactivity of Soot in a Diesel Exhaust Aftertreatment Model System. *Environ Sci Technol* 2007;41:3702–7. doi:10.1021/es0612448.
- [149] Ivleva NP, McKeon U, Niessner R, Pöschl U. Raman Microspectroscopic Analysis of Size-Resolved Atmospheric Aerosol Particle Samples Collected with an ELPI: Soot, Humic-

Like Substances, and Inorganic Compounds. *Aerosol Sci Technol* 2007;41:655–71. doi:10.1080/02786820701376391.

[150] Knauer M, Carrara M, Rothe D, Niessner R, Ivleva NP. Changes in Structure and Reactivity of Soot during Oxidation and Gasification by Oxygen, Studied by Micro-Raman Spectroscopy and Temperature Programmed Oxidation. *Aerosol Sci Technol* 2009;43:1–8. doi:10.1080/02786820802422250.

[151] Knauer M, Schuster ME, Su D, Schlögl R, Niessner R, Ivleva NP. Soot Structure and Reactivity Analysis by Raman Microspectroscopy, Temperature-Programmed Oxidation, and High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *J Phys Chem A* 2009;113:13871–80. doi:10.1021/jp905639d.

[152] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* 2005;43:1731–42. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.018.

[153] Savic N, Rahman MM, Miljevic B, Saathoff H, Naumann KH, Leisner T, et al. Influence of biodiesel fuel composition on the morphology and microstructure of particles emitted from diesel engines. *Carbon* 2016;104:179–89. doi:10.1016/j.carbon.2016.03.061.

[154] Müller J-O, Su DS, Wild U, Schlögl R. Bulk and surface structural investigations of diesel engine soot and carbon black. *Phys Chem Chem Phys* 2007;9:4018–25. doi:10.1039/B704850E.

[155] Zinbo M, Skewes LM, Hunter CE, Schuetzle D. Thermogravimetry of filter-borne diesel particulates. *Thermochim Acta* 1990;166:267–275.

[156] Santoro RJ, Semerjian HG, Dobbins RA. Soot particle measurements in diffusion flames. *Combust Flame* 1983;51:203–218.

[157] Legros G, Gomez T, Fessard M, Gouache T, Ader T, Guibert P, et al. Magnetically induced flame flickering. *Proc Combust Inst* 2011;33:1095–103. doi:10.1016/j.proci.2010.06.124.

[158] Kashif M, Bonnety J, Guibert P, Morin C, Legros G. Soot volume fraction fields in unsteady axis-symmetric flames by continuous laser extinction technique. *Opt Express* 2012;20:28742–28751.

[159] Arana CP, Pontoni M, Sen S, Puri IK. Field measurements of soot volume fractions in laminar partially premixed coflow ethylene/air flames. *Combust Flame* 2004;138:362–72. doi:10.1016/j.combustflame.2004.04.013.

[160] Akesson EO, Daun KJ. Parameter selection methods for axisymmetric flame tomography through Tikhonov regularization. *Appl Opt* 2008;47:407–416.

- [161] Muhammad K. Measurement of sooting tendencies of alternative fuels : application to primary reference fuels. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2013.
- [162] Farrell J, Cernansky N, Dryer F, Friend D, Hergart C, Law C, et al. Development of an experimental database and kinetic models for surrogate Diesel fuels. SAE Tech Pap 2007.
- [163] Lemaire R, Faccinetto A, Therssen E, Ziskind M, Focsa C, Desgroux P. Experimental comparison of soot formation in turbulent flames of Diesel and surrogate Diesel fuels. Proc Combust Inst 2009;32:737–44. doi:10.1016/j.proci.2008.05.019.
- [164] Ramirez L. HP, Hadj-Ali K, Diévar P, Moréac G, Dagaut P. Kinetics of Oxidation of Commercial and Surrogate Diesel Fuels in a Jet-Stirred Reactor: Experimental and Modeling Studies. Energy Fuels 2010;24:1668–76. doi:10.1021/ef9015526.
- [165] Ramirez HP, Hadj-Ali K, Diévar P, Dayma G, Togbé C, Moréac G, et al. Oxidation of commercial and surrogate bio-Diesel fuels (B30) in a jet-stirred reactor at elevated pressure: Experimental and modeling kinetic study. Proc Combust Inst 2011;33:375–82. doi:10.1016/j.proci.2010.05.096.
- [166] Lin KC, Lai JYW, Violi A. The role of the methyl ester moiety in biodiesel combustion: A kinetic modeling comparison of methyl butanoate and n-butane. Fuel 2012;92:16–26. doi:10.1016/j.fuel.2011.05.014.
- [167] Kang KT, Hwang JY, Chung SH, Lee W. Soot zone structure and sooting limit in diffusion flames: Comparison of counterflow and co-flow flames. Combust Flame 1997;109:266–281.
- [168] Kittelson DB, Watts WF, Johnson JP. Nanoparticle emissions on Minnesota highways. Atmos Environ 2004;38:9–19. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.09.037.
- [169] Tsolakis A. Effects on Particle Size Distribution from the Diesel Engine Operating on RME-Biodiesel with EGR. Energy Fuels 2006;20:1418–24. doi:10.1021/ef050385c.
- [170] Lin Y-C, Lee C-F, Fang T. Characterization of particle size distribution from diesel engines fueled with palm-biodiesel blends and paraffinic fuel blends. Atmos Environ 2008;42:1133–43. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.046.
- [171] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Phys Rev B 2000;61:14095.
- [172] Schmid J, Grob B, Niessner R, Ivleva NP. Multiwavelength Raman Microspectroscopy for Rapid Prediction of Soot Oxidation Reactivity. Anal Chem 2011;83:1173–9. doi:10.1021/ac102939w.
- [173] Pitz WJ, Mueller CJ. Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. Prog Energy Combust Sci 2011;37:330–50. doi:10.1016/j.pecs.2010.06.004.

- [174] Mueller CJ, Cannella WJ, Bruno TJ, Bunting B, Dettman HD, Franz JA, et al. Methodology for Formulating Diesel Surrogate Fuels with Accurate Compositional, Ignition-Quality, and Volatility Characteristics. *Energy Fuels* 2012;26:3284–303. doi:10.1021/ef300303e.
- [175] Pinzi S, Rounce P, Herreros JM, Tsolakis A, Pilar Dorado M. The effect of biodiesel fatty acid composition on combustion and diesel engine exhaust emissions. *Fuel* 2013;104:170–82. doi:10.1016/j.fuel.2012.08.056.
- [176] Kholghy MR, Weingarten J, Thomson MJ. A study of the effects of the ester moiety on soot formation and species concentrations in a laminar coflow diffusion flame of a surrogate for B100 biodiesel. *Proc Combust Inst* 2015;35:905–12. doi:10.1016/j.proci.2014.07.019.
- [177] Zhang Y, Boehman AL. Oxidation behavior of soot generated from the combustion of methyl 2-butenate in a co-flow diffusion flame. *Combust Flame* 2013;160:112–9. doi:10.1016/j.combustflame.2012.08.010.
- [178] Omidvarborna H, Kumar A, Kim D-S. Variation of diesel soot characteristics by different types and blends of biodiesel in a laboratory combustion chamber. *Sci Total Environ* 2016;544:450–9. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.11.076.
- [179] Abboud J, Schobing J, Legros G, Bonnety J, Tschamber V, Brillard A, et al. Impacts of oxygenated compounds concentration on sooting propensities and soot oxidative reactivity: Application to Diesel and Biodiesel surrogates. *Fuel* 2017;193:241–53. doi:10.1016/j.fuel.2016.12.034.
- [180] Glaude PA, Herbinet O, Bax S, Biet J, Warth V, Battin-Leclerc F. Modeling of the oxidation of methyl esters—Validation for methyl hexanoate, methyl heptanoate, and methyl decanoate in a jet-stirred reactor. *Combust Flame* 2010;157:2035–50. doi:10.1016/j.combustflame.2010.03.012.
- [181] Huynh LK, Violi A. Thermal Decomposition of Methyl Butanoate: Ab Initio Study of a Biodiesel Fuel Surrogate. *J Org Chem* 2008;73:94–101. doi:10.1021/jo701824n.
- [182] Farooq A, Davidson DF, Hanson RK, Huynh LK, Violi A. An experimental and computational study of methyl ester decomposition pathways using shock tubes. *Proc Combust Inst* 2009;32:247–53. doi:10.1016/j.proci.2008.06.084.
- [183] Herbinet O, Glaude P-A, Warth V, Battin-Leclerc F. Experimental and modeling study of the thermal decomposition of methyl decanoate. *Combust Flame* 2011;158:1288–300. doi:10.1016/j.combustflame.2010.11.009.
- [184] Herbinet O, Pitz WJ, Westbrook CK. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism

- for a biodiesel surrogate. *Combust Flame* 2008;154:507–28. doi:10.1016/j.combustflame.2008.03.003.
- [185] Westbrook CK, Pitz WJ, Curran HJ. Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines [†]. *J Phys Chem A* 2006;110:6912–22. doi:10.1021/jp056362g.
- [186] Dayma G, Sarathy SM, Togbé C, Yeung C, Thomson MJ, Dagaut P. Experimental and kinetic modeling of methyl octanoate oxidation in an opposed-flow diffusion flame and a jet-stirred reactor. *Proc Combust Inst* 2011;33:1037–43. doi:10.1016/j.proci.2010.05.024.
- [187] Coniglio L, Bennadji H, Glaude PA, Herbinet O, Billaud F. Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling – Advances and future refinements. *Prog Energy Combust Sci* 2013;39:340–82. doi:10.1016/j.pecs.2013.03.002.
- [188] Szybist JP, Boehman AL, Haworth DC, Koga H. Premixed ignition behavior of alternative diesel fuel-relevant compounds in a motored engine experiment. *Combust Flame* 2007;149:112–28. doi:10.1016/j.combustflame.2006.12.011.
- [189] Dippel B, Heintzenberg J. Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy. *J Aerosol Sci* 1999;30:S907–S908.
- [190] Jawhari T, Roid A, Casado J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon* 1995;33:1561–1565.
- [191] Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery RL. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chem Mater* 1990;2:557–563.
- [192] Beyssac O, Goffé B, Chopin C, Rouzaud JN. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J Metamorph Geol* 2002;20:859–871.
- [193] Lapuerta M, Oliva F, Agudelo JR, Boehman AL. Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters. *Combust Flame* 2012;159:844–53. doi:10.1016/j.combustflame.2011.09.003.
- [194] Ess MN, Bladt H, Mühlbauer W, Seher SI, Zöllner C, Lorenz S, et al. Reactivity and structure of soot generated at varying biofuel content and engine operating parameters. *Combust Flame* 2016;163:157–69. doi:10.1016/j.combustflame.2015.09.016.
- [195] Salamanca M, Mondragón F, Agudelo JR, Benjumea P, Santamaría A. Variations in the chemical composition and morphology of soot induced by the unsaturation degree of biodiesel and a biodiesel blend. *Combust Flame* 2012;159:1100–8. doi:10.1016/j.combustflame.2011.10.011.
- [196] Dallmann TR, Onasch TB, Kirchstetter TW, Worton DR, Fortner EC, Herndon SC, et

- al. Characterization of particulate matter emissions from on-road gasoline and diesel vehicles using a soot particle aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chem Phys* 2014;14:7585–99. doi:10.5194/acp-14-7585-2014.
- [197] Legutko P, Jakubek T, Kaspera W, Stelmachowski P, Sojka Z, Kotarba A. Soot oxidation over K-doped manganese and iron spinels — How potassium precursor nature and doping level change the catalyst activity. *Catal Commun* 2014;43:34–7. doi:10.1016/j.catcom.2013.08.021.
- [198] Aneggi E, de Leitenburg C, Dolcetti G, Trovarelli A. Diesel soot combustion activity of ceria promoted with alkali metals. *Catal Today* 2008;136:3–10. doi:10.1016/j.cattod.2008.01.002.
- [199] Bagi S, Sharma V, Patel M, Aswath PB. Effects of Diesel Soot Composition and Accumulated Vehicle Mileage on Soot Oxidation Characteristics. *Energy Fuels* 2016;30:8479–90. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01304.
- [200] Ramdas R, Nowicka E, Jenkins R, Sellick D, Davies C, Golunski S. Using real particulate matter to evaluate combustion catalysts for direct regeneration of diesel soot filters. *Appl Catal B Environ* 2015;176–177:436–43. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.031.
- [201] An H, Kilroy C, McGinn PJ. Combinatorial synthesis and characterization of alkali metal doped oxides for diesel soot combustion. *Catal Today* 2004;98:423–9. doi:10.1016/j.cattod.2004.08.006.
- [202] An H, McGinn P. Catalytic behavior of potassium containing compounds for diesel soot combustion. *Appl Catal B Environ* 2006;62:46–56. doi:10.1016/j.apcatb.2005.06.013.
- [203] Stanmore BR, Brillhac J-F, Gilot P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon* 2001;39:2247–2268.
- [204] Oh SG, Rodriguez NM. In situ electron microscopy studies of the inhibition of graphite oxidation by phosphorus. *J Mater Res* 1993;8:2879–88. doi:10.1557/JMR.1993.2879.
- [205] Lee Y-J, Radovic LR. Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics. *Carbon* 2003;41:1987–1997.
- [206] Valero-Romero MJ, García-Mateos FJ, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Role of surface phosphorus complexes on the oxidation of porous carbons. *Fuel Process Technol* 2017;157:116–26. doi:10.1016/j.fuproc.2016.11.014.
- [207] Lamharess N, Millet C-N, Starck L, Jeudy E, Lavy J, Da Costa P. Catalysed diesel particulate filter: Study of the reactivity of soot arising from biodiesel combustion. *Catal Today* 2011;176:219–24. doi:10.1016/j.cattod.2011.01.011.

- [208] Matarrese R, Castoldi L, Lietti L, Forzatti P. Soot combustion: Reactivity of alkaline and alkaline earth metal oxides in full contact with soot. *Catal Today* 2008;136:11–7. doi:10.1016/j.cattod.2008.03.022.
- [209] Gálvez ME, Ascaso S, Stelmachowski P, Legutko P, Kotarba A, Moliner R, et al. Influence of the surface potassium species in Fe–K/Al₂O₃ catalysts on the soot oxidation activity in the presence of NO_x. *Appl Catal B Environ* 2014;152–153:88–98. doi:10.1016/j.apcatb.2014.01.041.
- [210] Ascaso S, Gálvez ME, Da Costa P, Moliner R, Lázaro MJ. On the influence of the alumina precursor in Fe-K/Al₂O₃ structured catalysts for the simultaneous removal of soot and NO_x: From surface properties to reaction mechanism. *Comptes Rendus Chim* 2014;17:681–6. doi:10.1016/j.crci.2013.08.001.
- [211] Schobing J, Tschamber V, Brillard A, Leysens G. Impact of biodiesel impurities on carbon oxidation in passive regeneration conditions: Influence of the alkali metals. *Appl Catal B Environ* 2018;226:596–607. doi:10.1016/j.apcatb.2017.12.011.
- [212] Stanmore BR, Tschamber V, Brillhac J-F. Oxidation of carbon by NO_x, with particular reference to NO₂ and N₂O. *Fuel* 2008;87:131–46. doi:10.1016/j.fuel.2007.04.012.
- [213] Matarrese R, Castoldi L, Lietti L. Oxidation of model soot by NO₂ and O₂ in the presence of water vapor. *Chem Eng Sci* 2017;173:560–9. doi:10.1016/j.ces.2017.08.017.
- [214] Ternero-Hidalgo JJ, Rosas JM, Palomo J, Valero-Romero MJ, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups. *Carbon* 2016;101:409–19. doi:10.1016/j.carbon.2016.02.015.

Résumé Ce manuscrit constitue la synthèse d'efforts visant à évaluer l'impact des composés oxygénés contenus dans des mélanges représentatifs de Biodiesel, sur leur tendance à la production de suie d'une part, et sur les propriétés physico-chimiques et la réactivité des suies d'autre part. Pour ce faire, une production stationnaire de particules de suie par un brûleur académique générant des flammes non-prémélangées a été mise en point. Dans un premier temps, nous avons montré que la teneur ainsi que la structure des additifs oxygénés à base d'ester méthylique affectent la formation de suie dans la flamme. Ainsi, les résultats ont démontré que l'efficacité d'un carburant à réduire la tendance à la production de suie en terme d'indice YSI est de plus en plus importante lorsque le contenu et/ou la longueur de la chaîne aliphatique carbonée de l'ester méthylique augmentent dans le carburant de référence. Dans un second temps, les suies « modèles » récupérées dans la région post-flamme ont été caractérisées puis comparées entre elles ainsi qu'avec une suie Biodiesel « réelle ». Les analyses ont montré que les suies issues des « surrogates » Biodiesel contenant la teneur en ester la plus élevée et la chaîne aliphatique carbonée la plus longue présentaient la distribution de taille la plus étroite, le diamètre des agrégats le plus petit, les teneurs en oxygène et en fraction organique soluble les plus faibles et étaient moins réactives. Enfin, nous avons observé que les suies « modèles » issue du brûleur académique de SANTORO et la suie « réelle » possèdent des propriétés physico-chimiques très proches et une réactivité similaire.

Mots clés : flammes non-prémélangées, YSI, composés oxygénés, Biodiesel, suies, caractérisations physico-chimiques, réactivité.

Abstract The aim of this work was to evaluate the effect of oxygenated compounds concentration and structure on sooting tendencies of surrogate Diesel and Biodiesel, and to investigate the properties and the oxidative reactivity of soot obtained by their combustion using an atmospheric axi-symmetric co-flow non-premixed flame burner. Results evidenced that ester functions contained in Biodiesel surrogates reduce soot production. This decrease was more pronounced when the concentration of the oxygenated additive investigated was higher. However, it has been determined that YSI decreases when the aliphatic carbon chain of the ester additive is longer. On the other hand, physico-chemical characterizations of the generated model soot revealed that oxygen and soluble organic fraction (SOF) content decreases when the amount of methyl ester based additives increases in the reference fuel. Moreover, the behavior towards oxidation indicated that the Biodiesel-derived soot was less reactive than the Diesel-derived one. Finally, it was noticed from the results obtained from laser granulometry and TPOs that the particle size distribution and the reactivity of model soot collected from the burner are in the same range of size and of maximum oxidation temperature as soot derived from a Diesel engine functioning under specific conditions and with different type of fuel blending.

Key words: non-premixed flames, YSI, oxygenated additives, Biodiesel, soot, physico-chemical characterizations, reactivity.