



HAL
open science

Etude expérimentale et modélisation de l'impact des biocarburants sur le fonctionnement des filtres à particules

Julie Schobing

► **To cite this version:**

Julie Schobing. Etude expérimentale et modélisation de l'impact des biocarburants sur le fonctionnement des filtres à particules. Ingénierie de l'environnement. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2018. Français. NNT : 2018MULH1439 . tel-02483238

HAL Id: tel-02483238

<https://theses.hal.science/tel-02483238>

Submitted on 18 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE
UNIVERSITE DE STRASBOURG

Année 2018

Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Haute-Alsace

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques – ED222

Discipline : Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement

par

Julie SCHOBING

Le 12 Avril 2018

Etude expérimentale et modélisation de l'impact des biocarburants sur le fonctionnement des filtres à particules

Sous la Direction de : Valérie TSCHAMBER, Alain BRILLARD & Gontrand LEYSSENS

Jury :	Pr. Stéphane SIFFERT, ULCO	Rapporteur
	Dr. Jérôme YON, Université de Rouen	Rapporteur
	Pr. Patrick DA COSTA, UPMC	Président
	Dr. Xavier COURTOIS, Université de Poitiers	Examineur
	Dr. Eduard Emil IOJOIU, Renault Volvo Trucks	Examineur
	Pr. Anne GIROIR-FENDLER, Université de Lyon	Invité
	Pr. Valérie TSCHAMBER, UHA	Directrice de thèse
	Pr. Alain BRILLARD, UHA	Co-directeur de thèse
	Dr. Gontrand LEYSSENS, UHA	Co-encadrant de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'Agence National de la Recherche (ANR) pour avoir financé le projet AppiBio dans lequel s'inscrit cette thèse. Je remercie également tous les partenaires du projet pour leur écoute et leurs conseils avisés au cours des différentes réunions.

Un grand merci à Jean-François BRILLHAC, directeur du Laboratoire Gestion des Risques et Environnement (LGRE), pour m'avoir permis d'effectuer mes travaux de thèse au sein de son établissement.

Je souhaite remercier chaleureusement Valérie TSCHAMBER, Gontrand LEYSSENS et Alain BRILLARD pour m'avoir encadré au cours de ces trois années. Merci pour votre aide, votre implication, votre soutien et surtout pour votre bonne humeur.

Je remercie Patrick DA COSTA et Guillaume LEGROS pour m'avoir accueilli temporairement au sein de leur équipe à l'Institut Jean Le Rond d'Alembert (IJLRA, Paris VI) afin d'effectuer quelques travaux. Un grand merci également à Eduard Emil IOJOIU et à Vincent LAUGA de Renault-Volvo Trucks pour nous avoir plusieurs fois invité à découvrir leur site de recherche de Lyon et leurs bancs moteur.

J'aimerais remercier tous les membres du laboratoire pour avoir apporté leur aide de près ou de loin à ce projet. Un grand remerciement en particulier aux Guillaumes, Marc, Driss et à Léo-Paul pour avoir mis une bonne ambiance (parfois de façon douteuse) dans les bureaux. Merci à Evelyne pour avoir été notre « maman du labo ». Et enfin merci à Olivier pour son savoir-faire mécanique et en mots fléchés.

Un grand merci à Stéphane SIFFERT et Jérôme YON pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Xavier COURTOIS, Patrick DA COSTA et Eduard Emil IOJOIU pour leur participation à mon jury de thèse.

Je tiens enfin à remercier toute ma famille et ma belle-famille ainsi que mes amis pour leur soutien. Un grand merci en particulier à mes parents pour m'avoir toujours encouragé tout au long de mes études. Merci à Jess d'avoir eu la patience de faire la chasse aux fautes. Merci à Séverine pour les repas-ragots hebdomadaires. Et surtout merci à Florian pour m'avoir soutenu et encouragé au quotidien.

Sommaire

Remerciements	3
Sommaire	5
Liste des Abréviations.....	9
Introduction générale.....	13
Chapitre 1 : Etude Bibliographique.....	17
I. La dépollution des échappements diesel	20
II. Le Filtre à Particules	21
III. Le Biodiesel.....	24
IV. Les suies diesel et biodiesel.....	25
V. Etude de la réactivité des suies	37
VI. Mécanismes de l'oxydation des suies	42
VII. Impact des métaux alcalins sur l'oxydation des suies.....	48
VIII. Impact des cendres sur l'oxydation des suies	64
Conclusion	69
Références.....	70
Chapitre 2 : Dispositif Expérimental	77
I. Matériaux carbonés	79
II. Catalyseur.....	79
III. Dopage par des métaux alcalins.....	79
IV. Techniques de caractérisation	80
V. Tests d'oxydation des suies	86
Références.....	90

Chapitre 3 : Impact de la présence d'éléments inorganiques sur l'oxydation de suies modèles 93

I.	Impact du traitement thermique sur la structure de la suie modèle.....	96
II.	Impact de différents éléments inorganiques	99
III.	Impact de la concentration	121
IV.	Impact de la présence multiple d'éléments inorganiques	136
V.	Mécanismes d'oxydation du carbone en présence d'éléments inorganiques.....	140
VI.	Modélisation.....	145
	Conclusion	152
	Références.....	153

Chapitre 4 : Suies diesel et biodiesel réelles157

I.	Etude de suies diesel et biodiesel en conditions contrôlées.....	159
II.	Etude de suies diesel et biodiesel produites en conditions réelles	179
	Conclusion	189
	Références.....	191

Chapitre 5 : Oxydation des suies diesel modèles et réelles en présence d'un catalyseur FAP.....195

I.	Etude d'un catalyseur représentatif d'un FAP catalysé	197
II.	Modélisation.....	230
	Conclusions.....	236
	Références.....	237

Conclusions générales241

Annexes245

Liste des Abréviations

AA :	Absorption Atomique
ATG :	Analyse Thermogravimétrique
BE :	Binding Energy
BET :	Brunauer, Emmet et Teller
B7-BM-CA :	Suies produites sur banc moteur en cycles aléatoires avec du carburant B7
B7-BM-CFC :	Suies produites sur banc moteur cycle à faible chargement avec du B7
B7-BM-RRCD :	Suies produites sur banc moteur avec un cycle représentatif d'un roulage réel type client distribution avec du carburant B7
B7-V-CA :	Suies produites sur véhicules en cycles aléatoires avec du carburant B7
B7-V-CC :	Suies produites sur véhicules en cycle contrôlé avec du carburant B7
B100⁺-BM-RRCD :	Suies produites sur banc moteur avec un cycle représentatif d'un roulage réel type client distribution avec le carburant dopé B100 ⁺
B100⁺-BM-ChA :	Suies produites sur banc moteur en chargement accéléré avec le carburant dopé B100 ⁺
B100⁺⁺-BM-ChA :	Suies produites sur banc moteur en chargement accéléré avec le carburant dopé B100 ⁺⁺
B100-V-CA :	Suies produites sur véhicules en cycles aléatoires avec du carburant B7
CB :	Noir de carbone (Carbon Black)
CB-Y%X :	Noir de carbone dopé à hauteur de Y wt% de l'élément X
CRT :	Continuously Regenerating Trap
CCRT :	Catalysed Continuously Regenerating Trap
DOC :	Catalyseur d'oxydation (Diesel Oxidation Catalyst)
DRIFTS :	Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy
DRX :	Diffraction de Rayons X
DSC :	Differential Scanning Calorimetry
EC :	Carbone Élémentaire (Elemental Carbon)
EDX :	Energy Dispersive X-ray analysis
FTIR :	Infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier Transform InfraRed spectroscopy)

FAP :	Filtre à Particules (Diesel Particulate Filter, DPF)
FWHM :	Largeur à mi-hauteur du maximum de pics (Full Width at Half Maximum)
HAPs :	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HACA :	Hydrogen Abstraction, Carbon Addition
HC :	Hydrocarbure
HRTEM :	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
ICP-OES :	Spectrométrie d’Emission Optique Couplée à un Plasma Inductif (Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectrometry)
IOF :	Fraction Organique Insoluble (Insoluble Organic Fraction)
IUPAC :	International Union of Pure and Applied Chemistry
MET :	Microscopie Electronique à Transmission
OC :	Carbone Organique (Organic Carbon)
PM :	Particulate Matter
TPR :	Réduction à Température Programmée (Temperature Programmed Reduction)
TPO :	Oxydation à Température Programmée (Temperature Programmed Oxidation)
RX :	Rayons X
SCR :	Réduction Catalytique Sélective (Selective Catalytic Reduction)
SEM :	Scanning Electron Microscopy
SOF :	Fraction Organique Soluble (Soluble Organic Fraction)
STP :	Standard Temperature and Pressure
ULSD :	Ultra-Low Sulfur Diesel
UPS :	Spectrométrie photoélectronique UV (UV Photoelectron Spectroscopy)
VOF :	Fraction Organique Volatile (Volatil Organic Fraction)
XPS :	Spectrométrie photoélectronique X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Introduction générale

Aujourd'hui, près de trois quarts des véhicules poids lourds utilisent du diesel à l'échelle mondiale. Cette demande en carburant ne cessera d'augmenter dans les années à venir, compte tenu de son lien direct avec la croissance économique (transport commercial). Avec l'exploitation de plus en plus difficile de la source pétrolière du diesel et l'augmentation de la pollution atmosphérique, il est devenu nécessaire d'envisager l'utilisation de carburants alternatifs. Ainsi, les directives européennes imposent actuellement que 5,75 % (sur une base énergétique) du carburant destiné au transport soit d'origine renouvelable. Actuellement de 7 vol% en France, cette part devra atteindre 10 % d'ici 2020 (Directive 2009/28/CE). Le biodiesel, obtenu à partir d'huile végétale et de graisse animale, est l'une des alternatives renouvelables possibles pour le diesel. En plus de son empreinte carbone plus faible, ce carburant possède un impact bénéfique direct en termes d'émission de polluants. Malheureusement, l'impact global du biodiesel sur le moteur n'est à ce jour pas encore suffisamment bien déterminé.

Afin de respecter les normes limitant les émissions polluantes des échappements moteurs, les véhicules diesel sont désormais équipés d'une ligne complexe de post-traitement des effluents. Cette dernière est composée d'un catalyseur d'oxydation (DOC) pour éliminer le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures, d'un catalyseur pour la réduction sélective (SCR) des oxydes d'azote (NO_x) et enfin d'un filtre à particules (FAP) pour piéger les suies. Dans le cas des véhicules poids lourds, ces différents procédés doivent prouver leur efficacité sur 700 000 km ou pour une durée de 7 ans (Norme Euro 6). Par rapport à son équivalent diesel classique, le biodiesel contient des éléments inorganiques, tels que des métaux alcalins (K, Na) ou du phosphore, pouvant provenir de la matière première mais également du processus de fabrication du biodiesel. Bien que la présence de ces impuretés soit normée (Norme EN 14214), elles peuvent tout de même interagir avec les catalyseurs de la ligne de post-traitement et ainsi compromettre leur fonctionnement dans le cas d'une utilisation massive de biodiesel.

Le projet ANR AppiBio (Approche Pluridisciplinaire de l'Impact des Biocarburants sur les systèmes de post-traitements diesel) est né afin d'améliorer les connaissances sur l'impact des impuretés du biodiesel sur les différentes parties de la ligne d'échappement. Ce projet a pour partenaire industriel Renault-Volvo Trucks ainsi que quatre laboratoires universitaires : l'IC2MP (Poitiers), l'IJLRA (Paris 6), l'IRCELYon (Lyon) et le LGRE (Mulhouse). Cette thèse s'inscrit dans ce projet et se focalise sur l'étude de l'impact des biocarburants sur le fonctionnement du filtre à particules.

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse s'articulent autour de trois axes principaux :

- Une étude concernant l'impact du potassium, du sodium et/ou du phosphore sur la réactivité de suies diesel modèles imprégnées,
- Une étude de l'impact de la teneur en biodiesel et de la quantité d'impuretés qu'il contient sur la réactivité de suies diesel réelles,
- Une étude sur l'oxydation des suies en présence d'un catalyseur représentatif d'un FAP commercial et en présence ou non d'éléments inorganiques.

Pour chacun de ces trois axes, la texture et la structure des différents échantillons ont été évaluées via différentes caractérisations (analyses élémentaires, ATG, XPS, Raman, H₂-TPR, MET et EDX). La réactivité des suies a été étudiée en oxydation à température programmée (TPO) dans un réacteur à lit fixe traversé sous différents effluents gazeux. Enfin, l'extraction des constantes cinétiques de l'oxydation du carbone a été réalisée via un modèle mathématique.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

I. La dépollution des échappements diesel.....	20
II. Le Filtre à Particules	21
II.1. Généralités	21
II.2. La régénération	22
II.2.1. La régénération passive.....	22
II.2.2. La régénération active.....	23
III. Le Biodiesel.....	24
IV. Les suies diesel et biodiesel	25
IV.1. Formation des suies	25
IV.2. Composition et structure des suies.....	27
IV.3. Emissions de suies par le Biodiesel et impact sur les procédés de dépollution.....	30
IV.4. Mode de combustion des suies.....	32
IV.4.1. A l'échelle de la suie	32
IV.4.2. A l'échelle du FAP	34
V. Etude de la réactivité des suies.....	37
V.1. Cas des suies modèles.....	37
V.2. Cas des suies diesel et biodiesel réelles.....	39
VI. Mécanismes de l'oxydation des suies	42
VI.1. Oxydation non catalysée	42
VI.1.1. Oxydation par NO ₂	42
VI.1.2. Oxydation par O ₂	44
VI.1.3. Oxydation en présence de NO ₂ et O ₂	44
VI.1.4. Impact des autres composés présents dans l'effluent.....	45
VI.1.4.a. Effet de l'eau.....	45
VI.1.4.b. Effet de NO, N ₂ O ₄ et N ₂ O	45
VI.2. Oxydation catalysée	46

VII. Impact des métaux alcalins sur l'oxydation des suies	48
VII.1. Influence sur la réactivité des suies	48
VII.1.1. Présence des métaux alcalins sur la surface du catalyseur.....	48
VII.1.1.a. Effet catalytique	48
VII.1.1.b. Impact sur la stabilité du catalyseur.....	53
VII.1.1.c. Importance du précurseur.....	54
VII.1.2. Présence des métaux alcalins sur la suie.....	59
VII.2. Mécanisme réactionnel en présence de métaux alcalins	62
VIII. Impact des cendres sur l'oxydation des suies	64
Conclusion	69
Références	70

Ce chapitre bibliographique va tout d'abord chercher à dresser un état des lieux général sur les différentes réglementations liées à la pollution automobile et sur le biodiesel, ainsi que sur la technologie du filtre à particules. Dans un deuxième temps, il va se focaliser plus précisément sur la morphologie et la constitution des suies produites par les moteurs diesel. Il comprendra notamment une étude sur les mécanismes de formation et de combustion des particules. Puis, une comparaison entre la réactivité des suies diesel et celle des suies biodiesel sera présentée. Enfin, l'impact du biodiesel, compte tenu de son apport en éléments alcalins et en cendres, sur le mécanisme de formation et la réactivité des suies sera évalué.

I. La dépollution des échappements diesel

Les moteurs diesel travaillent en mélange pauvre (c'est-à-dire en excès d'air) et ont un rendement moyen de 40 %. Ils ont l'avantage de consommer moins de carburant et d'émettre moins de dioxyde de carbone (CO₂) que les moteurs essence. Mais ils ont un coût plus élevé et génèrent d'importantes émissions de particules et de NO_x.

Le secteur routier, étant une source importante de particules, est fortement réglementé afin de limiter les émissions de polluants. Pour les véhicules diesel poids lourds, c'est la norme Euro VI qui est actuellement en vigueur et qui plafonne à 0,01 g/kWh les émissions en particules (Tableau I- 1) [1]. Depuis la norme Euro VI, les émissions particulaires ne sont plus uniquement considérées en masse, mais aussi en nombre au vu de la dangerosité accrue des plus petites particules [2]. Ainsi, pour être conforme aux directives, un échappement diesel ne peut rejeter plus de $8,0 \cdot 10^{11}$ particules par kWh [2,3]. Enfin, cette réglementation impose que ces limitations soient toujours respectées après un kilométrage donné : de 160 000 km à 700 000 km, en fonction de la classe du véhicule [3].

Normes	Textes de références (directives)	Date de mise en application (tous types)	NO _x (g/kWh)	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	Particules en masse PM (g/kWh)	Particules en nombre PN (1/kWh)
Euro 0	88/77	01-10-1990	14,4	11,2	2,4	-	-
Euro I	91/542 (A)	01-10-1993	9	4,9	1,23	0,36	-
Euro II	91/542 (B)	10-10-1996	7	4	1,1	0,15	-
Euro III	199/96	01-10-2001	5	2,1	0,66	0,13	-
Euro IV	199/96	01-10-2006	3,5	1,5	0,46	0,02	-
Euro V	199/96	01-10-2009	2	1,5	0,46	0,02	-
Euro VI	Règlement (CE) n°595/2009	31-12-2013	0,4	1,5	0,13	0,01	$8,0 \cdot 10^{11}$

Tableau I- 1 : Les limites d'émissions polluantes des normes Euro poids lourds [1,3]

II. Le Filtre à Particules

La mise en place de systèmes de dépollution dans les échappements gazeux automobiles est obligatoire afin de respecter les normes en vigueur. Il existe différentes méthodes de traitement, en fonction du polluant à éliminer : le Catalyseur d'Oxydation Diesel (DOC) est utilisé pour oxyder CO et les HydroCarbures (HC) et la Réduction Catalytique Sélective (SCR) est utilisée pour réduire les oxydes d'azote (NO_x). Pour les composés solides, c'est le Filtre A Particules (FAP) qui est mis en place. Dans le cadre des véhicules poids lourds, la configuration la plus fréquemment rencontrée est la suivante : DOC-FAP-SCR [4].

II.1. Généralités

Pour le traitement des particules dans les effluents gazeux automobiles, le Filtre à Particules est actuellement le procédé le plus couramment utilisé et le plus efficace (environ 99 % d'élimination en masse et en nombre). En règle générale, le FAP consiste en un monolithe de céramique de type « Wall-Flow » (Figure I- 1). Il est composé de nombreux canaux dont les entrées et les sorties sont alternativement bouchées [2,5–7].

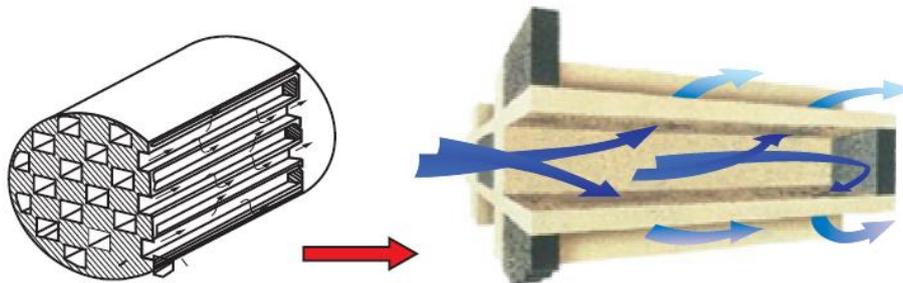


Figure I- 1 : Filtre à Particules de type Wall-Flow [8]

Pour avoir de bonnes performances, le filtre doit présenter une haute efficacité filtrante, une faible contre-pression, une structure robuste et une bonne résistance thermique. La géométrie et la composition du filtre sont donc des éléments clés pour l'obtention de ces propriétés. Devant résister à des températures supérieures à 1000 °C, ce monolithe est généralement usiné en cordiérite (2MgO , $2 \text{Al}_2\text{O}_3$, 5SiO_2) ou en carbure de silicium (SiC). La phase active de ce type de filtre est malheureusement très vulnérable aux composés soufrés [2,6,8].

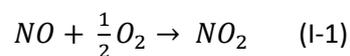
Les suies sont piégées par filtration lors du passage de l'effluent gazeux à travers les parois poreuses du filtre. L'élimination des suies dans des conditions normales d'échappement diesel n'est malheureusement pas possible en l'état. Les particules s'accumulent alors et entraînent une perte de filtration et une contre-pression importante. Des cycles de régénération sont alors nécessaires, afin d'éliminer les suies accumulées et de rétablir les propriétés filtrantes initiales du FAP [6,8–10]. Il est à noter qu'au cours de la régénération, les suies vont brûler et entraîner la formation de cendres. Ces dernières devront à terme être enlevées par une action manuelle extérieure (soufflage ou lavage du monolithe), et ce afin de ne pas dégrader les performances du filtre [2,4].

II.2. La régénération

Les gaz d'échappement d'un véhicule poids lourds ont une température comprise entre 300 et 450 °C. Les suies, elles, requièrent une température de 550 – 600 °C pour s'oxyder rapidement et complètement. Deux méthodes existent pour régénérer le Filtre à Particules : la régénération passive qui consiste à diminuer la température d'ignition des suies et la régénération active durant laquelle la température de l'effluent gazeux est augmentée [6]. La deuxième méthode augmente malheureusement d'environ 2 à 3 % la consommation en carburant, l'utilisation de la première minimise cette surconsommation d'environ 80 % [2].

II.2.1. La régénération passive

Le phénomène de régénération passive se produit naturellement dans les conditions d'un échappement diesel poids lourds donc la température moyenne est de 300 – 450 °C. Il a lieu continuellement et permet d'établir un équilibre entre les suies consommées et les suies formées. La régénération passive est basée sur l'oxydation des suies diesel par le dioxyde d'azote. En effet, à basse température ($T < 450$ °C), les suies sont aisément oxydées par NO_2 (voir paragraphe V:1.1). Ce réactif ne se trouve malheureusement pas en quantité suffisante dans l'échappement (5 à 15 % des NO_x totaux) pour atteindre l'oxydation complète des particules. L'utilisation du DOC, en amont du FAP, va permettre d'augmenter sa concentration en oxydant NO en NO_2 selon la réaction (I-1) [10,11] :



Cette réaction peut être catalysée par des métaux précieux (Pt, Rh, Pd), des oxydes métalliques (CuO , V_2O_5 , Cr_2O_3 , CoO_x) ou des métaux alcalins ou alcalino-terreux (Ba, Na, K, Cs, Ca) [12,13]. Il a été déterminé que les oxydes métalliques pouvant rapidement changer de valence sont les catalyseurs les plus efficaces [14]. Aujourd'hui, les DOC sont généralement composés de platine et de palladium [8].

Le catalyseur peut être directement intégré dans le monolithe du filtre (par washcoat) : c'est le FAP catalysé. Il peut aussi être intégré dans un monolithe supplémentaire placé en amont (DOC). Cette deuxième configuration correspond au procédé CRT® (Continuously Regenerating Trap), breveté par Johnson Matthey (Figure I- 2). Ici, le platine (Pt) est utilisé comme catalyseur. Ce dernier permet aussi l'oxydation de CO et HC mais présente l'inconvénient d'être sensible au soufre. Cette technique nécessite un ratio NO_x /suies supérieur à 8/1 et est particulièrement adaptée aux véhicules lourds. Le procédé CCRT®, qui couple le FAP catalysé avec le CRT®, présente les meilleures performances quelles que soient les conditions [2,6,15]. Les normes de plus en plus strictes imposent aujourd'hui l'intégration d'un catalyseur d'oxydation dans le monolithe du filtre, en plus de la mise en place du DOC en amont du FAP.

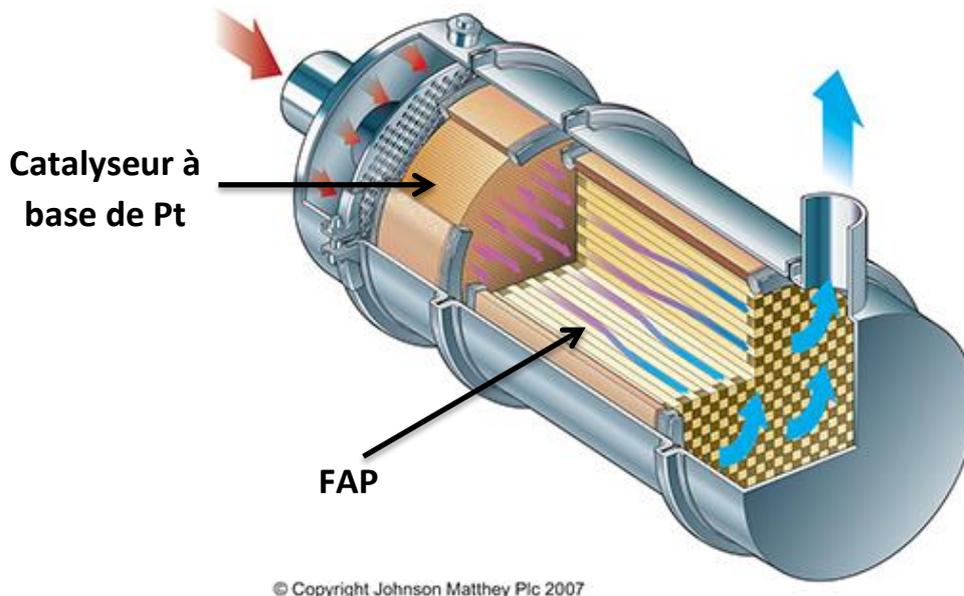


Figure I- 2 : Le procédé CRT® par Johnson Matthey [15]

Le catalyseur peut aussi être directement intégré dans la suie par l'intermédiaire d'additifs carburants (Ce, Fe, Cu, Sr ou Pt). Grâce à cette méthode, la température d'oxydation des suies peut être abaissée à 350 °C et la régénération est ainsi plus rapide et plus complète. L'utilisation d'additifs peut être aisément couplée avec la régénération active. De plus, l'utilisation de la régénération passive seule ne suffit pas toujours à éliminer toutes les suies, un couplage des deux techniques peut alors être mis en place.

II.2.2. La régénération active

La régénération active va permettre d'élever la température de l'effluent gazeux par un apport extérieur de chaleur. Cet apport, en amont du FAP, peut consister, par exemple, en l'injection de carburant ou en un chauffage électrique du gaz d'échappement à l'aide de résistances. Cette régénération thermique est périodique (environ tous les 850 km) et est activée par le système de pilotage du moteur lorsque cela est nécessaire (quand une haute perte de charge est mesurée par exemple). Cette méthode présente un inconvénient majeur : il est nécessaire de bien évaluer le taux de chargement du FAP en suies au moment de sa conception, afin de déterminer au mieux la fréquence de régénération [2,6,8,10,11,16].

PSA a développé un procédé (EOLYS®) qui couple la post-injection de carburant et un dopage des suies : un additif à base de cérium est ajouté au carburant (Figure I- 3). La température de combustion des suies contenant du Ce est ainsi abaissée à 450 °C. Un pré-catalyseur en amont du FAP permet, en plus de la post-injection, d'augmenter la température des effluents de 100 °C par catalyse d'hydrocarbures imbrulés. La régénération se produit tous les 1000 km environ et ne dure que quelques minutes. En revanche, ce procédé nécessite la mise en place d'un réservoir supplémentaire (pour l'additif) dans le véhicule [11,16,17]. Il est à noter qu'en l'absence de soufre dans le carburant, les cendres produites par ce procédé peuvent également jouer le rôle de catalyseur (oxydes, nitrates et/ou carbonates de cérium) [18].

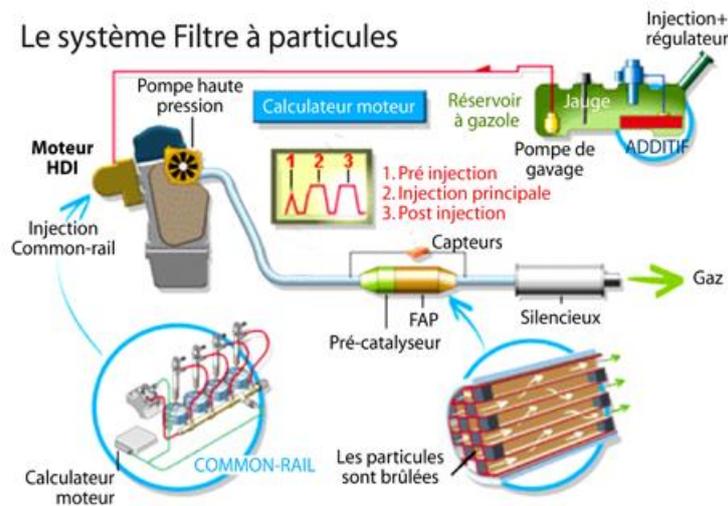


Figure I- 3 : Le système FAP de PSA [17]

A ce jour, la technologie du FAP est donc bien développée et les procédés de régénération efficaces. Les nouveaux challenges pour les constructeurs résident maintenant dans l'adaptabilité de ce système de dépollution aux nouveaux carburants alternatifs faisant leur entrée sur le marché.

III.Le Biodiesel

Le biodiesel est une alternative au diesel fossile qui permet une diminution de l'empreinte carbone [19,20]. Ce carburant est obtenu par transestérification de triglycérides contenus dans les huiles végétales (colza, tournesol, soja) et les graisses animales. Il est formé d'esters méthyliques ou éthyliques d'acides gras. Le biodiesel présente des caractéristiques très similaires au diesel classique mais est exempt de soufre et contient très peu d'aromatiques. Il présente également une forte teneur en oxygène (jusqu'à 15 %) [16,21,22].

L'impact du biodiesel sur les performances moteur n'est pas encore entièrement connu. Il a tout de même été établi que son faible pouvoir calorifique entraîne une perte de puissance du moteur ainsi qu'une augmentation de la consommation en carburant. Les dépôts de carbone, et par conséquent l'usure du moteur, sont pour leur part diminués. Le biodiesel a au contraire un effet relativement positif sur les émissions de polluants, principalement lié à sa forte teneur en oxygène. En effet les émissions en particules, en HC et en composés aromatiques et polyaromatiques s'en retrouvent amoindries. La réduction des émissions en suies, liée à l'utilisation du biodiesel, est entre autres imputée à l'absence de composés soufrés et aromatiques dans le carburant. Il est généralement établi que l'utilisation de biodiesel augmente les émissions en NO_x , toutefois son impact est controversé. En effet, si le moteur est correctement paramétré, il apparaît que les effets néfastes sur les émissions en oxydes d'azote peuvent être fortement atténués. Même s'il est admis que le biodiesel possède un impact environnemental global positif en termes de CO_2 , des divergences existent concernant l'impact de ce type de carburant sur les émissions nettes en CO et CO_2 lors de sa combustion [16,19,20,22].

Contrairement au diesel d'origine fossile, le biodiesel peut présenter des traces d'éléments inorganiques (Ca, Na, K, Mg,...) provenant des étapes de sa fabrication ou de sa source. La présence de telles impuretés peut conduire à terme à l'empoisonnement des différents systèmes de dépollution installés dans le véhicule [4]. Il est toutefois à noter que des normes strictes réglementent les teneurs en ces éléments, afin de minimiser leur impact négatif sur le moteur (Tableau I- 2). Le biodiesel est soumis en Europe à la norme EN 14214 [23] et aux Etats-Unis et au Canada à la norme ASTM D6751 [24] (les deux textes ayant les mêmes exigences concernant les concentrations maximales en métaux alcalins).

Eléments	K + Na	Ca + Mg	S	P
C_{max} Biodiesel	5,00 ppm	5,00 ppm	10,0 ppm	4,0 ppm

Tableau I- 2 : Normes EN 14214 et ASTM D6751 [23,24]

Afin d'aider au contrôle des émissions en polluants sans trop influencer sur les performances du moteur, ce carburant alternatif est le plus souvent mélangé en proportions variables à du carburant fossile (noté alors BX avec X la part de biodiesel en pourcent). L'utilisation du biodiesel pur (B100) n'est pas pour autant impossible [16,20,21].

IV. Les suies diesel et biodiesel

Les suies proviennent de la combustion incomplète de carburants fossiles ou de biomasses. Ces particules, vectrices de composés supposés cancérigènes, sont particulièrement nocives. En effet, des études toxicologiques imputent de nombreuses maladies respiratoires (cancer des poumons, asthme,...) aux plus petites de ces particules : les particules fines ou PM_{2,5} (diamètre inférieur à 2,5 µm) et les particules ultra-fines ou PM_{0,1} (diamètre inférieur à 0,1 µm) [25,26]. Les suies présentent également un risque pour l'environnement : elles peuvent engendrer salissures, décolorations, dégradations physiques et chimiques par dépôts et modifier l'équilibre climatique et lumineux [16]. Enfin, ces particules peuvent aussi être responsables d'une usure plus rapide du moteur en dégradant, par exemple, les huiles lubrifiantes [25,27,28].

IV.1. Formation des suies

Le mode de combustion du moteur diesel conduit à la formation de plus grandes quantités de suies. Lors de l'injection du carburant, des gouttes se forment et commencent à s'évaporer (Figure I- 4 (a)), créant un mélange pauvre en oxygène à la surface de la goutte. En s'éloignant de cette dernière, la disponibilité en O₂ augmente et permet une combustion complète du carburant. En revanche, près de la surface de la goutte, l'oxygène n'est pas présent en quantité suffisante pour atteindre une combustion totale : ces restes de diesel pyrolysés agissent alors comme des précurseurs pour les suies. Dans le cadre du biodiesel, l'oxygène présent au sein de la goutte (Figure I- 4 (b)) aide à la combustion. Il y a donc moins de fractions de carburant imbrûlé pouvant jouer le rôle de nucléi.

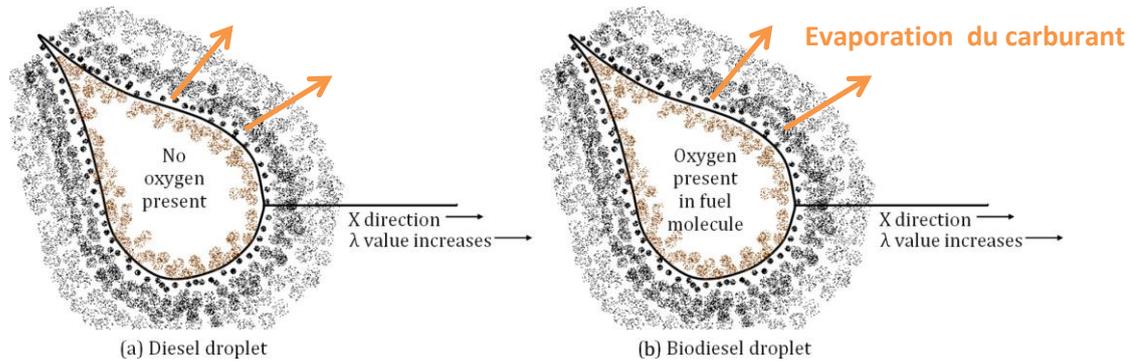


Figure I- 4 : Evaporation d'une goutte de diesel (a) ou biodiesel (b) dans la chambre de combustion [21]

La formation des suies est un mécanisme complexe passant par différents processus chimiques et physiques [14,16,25,26,28,29]. La Figure I- 5 présente le mécanisme proposé par Tree et Svensson [30]. Les étapes principales sont décrites ci-dessous [14,16,25,26,28,29] :

- **Formation de précurseurs moléculaires** : les plus petites molécules réagissent entre elles pour former des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et/ou conduire à leur croissance. L'acétylène a été désigné comme l'un des précurseurs (ou nucléi) les plus importants : il peut former par polymérisation des aromatiques polycycliques. Cette étape dépend principalement du type de carburant.
- **Nucléation de particules à partir des molécules de HAPs** les plus lourdes (poids moléculaire de 500 à 1000 u.m.a.). Le taux de composés aromatiques présents dans le carburant favoriserait la nucléation.
- **Croissance des particules par addition de molécules gazeuses** : les particules de suies subissent des réactions de surface avec des espèces gazeuses (acétylène, molécules ou radicaux d'HAPs) selon le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction, Carbon Addition). Durant cette étape, le nombre de particules est inchangé, mais leur masse augmente. Il n'y a pas de distinction claire entre la fin de la nucléation et le début de la croissance des particules.
- **Coagulation par collision de particules réactives** : plusieurs particules se combinent pour en former de plus grandes. La taille des particules augmente et leur nombre diminue, mais la masse totale de suies est conservée. Cette étape suit presque instantanément la formation des suies, ou apparaît quand elles sont encore petites ou jeunes.
- **Carbonisation des particules** : le carbone amorphe des suies matures se graphitise via des réactions d'élimination, de cyclisation, de croissance et d'alignement des couches polyaromatiques,... Par réduction des sites actifs, les particules se collent entre elles et conduisent à la formation d'agrégats de type chaîne ou cluster.
- **Oxydation des HAPs et des suies** : la masse des suies et des HAPs diminue par la formation de CO et CO₂ gazeux. Dans le cadre des échappements diesel (condition pauvre en carburant), les oxydants présents sont O₂, H₂O, CO₂, NO, N₂O et NO₂. L'action de ces réactifs se fait en deux étapes. Le transfert d'un atome d'oxygène s'effectue tout d'abord de la phase gaz à la surface de la suie pour former un complexe. Ce dernier se décompose ensuite et dégage un atome de carbone. Cette oxydation a lieu tout au long de la formation des suies et peut entrer en compétition avec la croissance des suies.

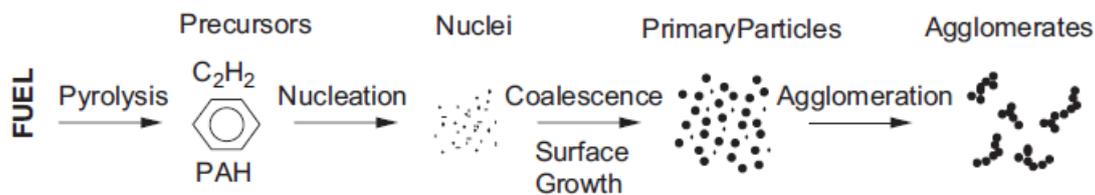


Figure I- 5 : Mécanisme de formation des suies selon Tree et Svensson [30]

Il a aussi été établi que la nucléation des particules peut se faire à partir de traces métalliques (Fe, Ca, Mg, Na,...) émises par l'huile lubrifiante, le carburant et l'usure du moteur [21].

IV.2. Composition et structure des suies

La composition et la structure des suies diesel dépendent de nombreux paramètres, tels que les conditions de fonctionnement du moteur, le type de carburant et d'huiles moteur et l'endroit de collecte [21,26,29].

Les suies Diesel se présentent sous forme d'agrégats ($100 \mu\text{m}$) de petites particules ($0,1 - 1 \mu\text{m}$) qui sont elles-mêmes un ensemble de plus petites sphérules carbonées ($10 - 50 \text{ nm}$) [14,16,25]. Les agrégats, ou particules secondaires, peuvent être de type chaîne ou cluster et sont composés de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de particules primaires dites sphérules [25]. Ces dernières, en règle générale de forme sphérique, ont une structure de type oignon : un noyau de carbone amorphe entouré d'une coquille très structurée de cristallites graphitiques. Ces cristallites, d'une épaisseur d'environ 12 nm , sont arrangées de manière turbostratique plus ou moins parallèlement à la surface de la sphérule. Elles proviennent d'un arrangement de plusieurs feuillets de graphène espacés d'en moyenne $3,55 \text{ nm}$ [16,25,26,31,32]. Une particule primaire peut contenir 10^5 à 10^6 atomes de carbone [25]. Sur la surface des sphérules se trouvent divers composés organiques ou inorganiques [25,27]. Ces composés sont issus de traces de carburant imbrulé et/ou d'huile lubrifiante qui se retrouvent adsorbées sur la particule à des températures inférieures à $190 \text{ }^\circ\text{C}$ [5] et qui forment la Fraction Organique Soluble (SOF) et la Fraction Organique Volatile (VOF) [16]. Les noyaux des sphérules, principalement carbonés, composent alors la Fraction Organique Insoluble (IOF) qui représente 65 à 90 % de la masse de la suie. Il a été montré que l'utilisation de biodiesel conduit à la formation de suies contenant de très faibles fractions organiques et dont la toxicité est ainsi amoindrie [21,22]. Cette fraction organique est principalement liée au fonctionnement du moteur : la SOF peut représenter 5 % de la masse en suie pour un moteur très chargé et jusqu'à 60 % pour un moteur à faible chargement [33]. Cette fraction dépend aussi fortement de l'emplacement du DOC : si ce dernier est placé en amont du FAP, la SOF sera amoindrie [8].

Cette structure particulière des suies diesel, schématisée par la Figure I- 6, s'observe aisément par imagerie TEM (Transmission Electron Microscopy) ou HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) [16,22,27,28,32,34-38].

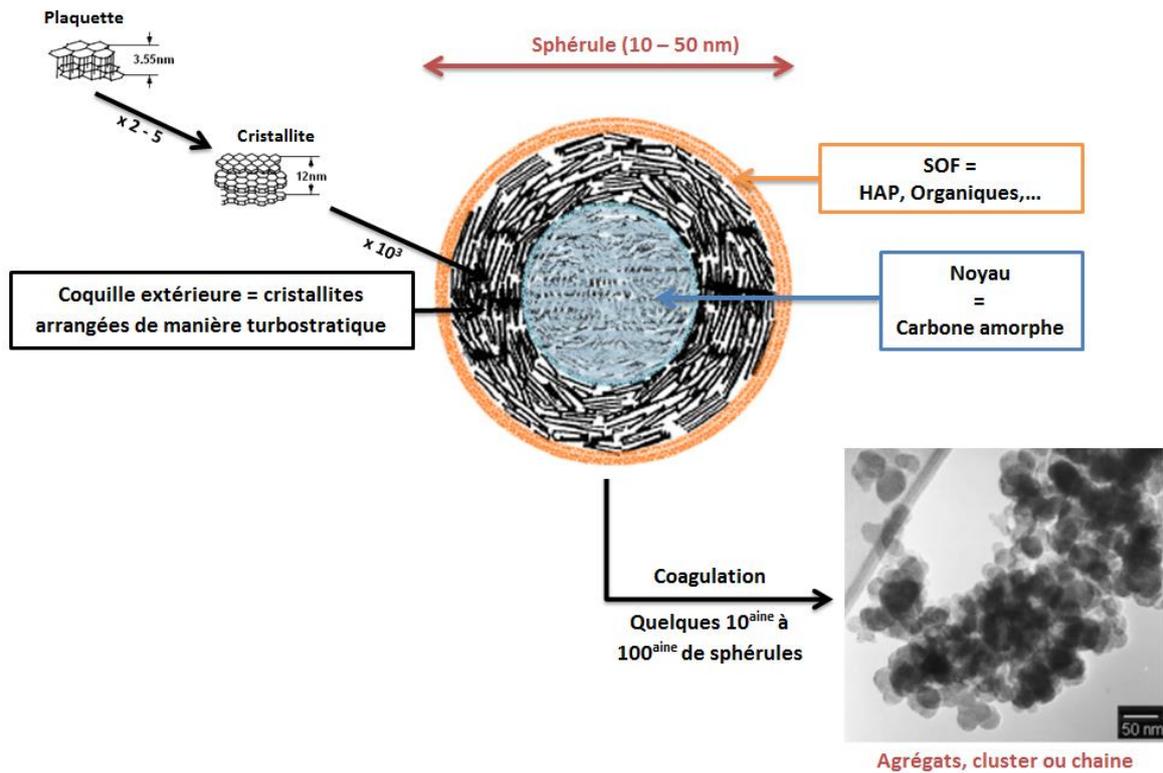


Figure I- 6 : Structure des suies diesel

La surface spécifique des suies (calculée selon la méthode BET) est généralement proche de 100 m²/g mais peut aller de 20 à plus de 250 m²/g [14]. Il a aussi été démontré qu'il n'y a pas de différence significative entre la surface spécifique de suies diesel et biodiesel [22]. La porosité des suies est de l'ordre de 0,95 [33].

La Figure I- 7 montre que, typiquement, les particules émises par un véhicule poids lourd sont en majorité composées de carbone (qu'il soit élémentaire (EC) ou organique (OC)), de sulfates et de cendres [21,39].

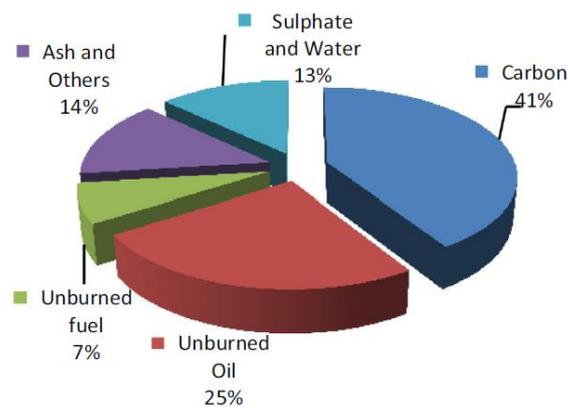


Figure I- 7 : Composition générale des particules diesel d'un véhicule poids lourd [21,39]

Le Tableau I- 3 rassemble quelques résultats d'analyses élémentaires réalisées sur des suies diesel et biodiesel. Une suie diesel est majoritairement constituée de carbone (79 – 92 %) et d'oxygène (8 - 19 %) [16,22,25,40]. Il est établi qu'une suie se compose grossièrement de huit atomes de carbone pour un atome d'hydrogène (C₈H) [26].

Eléments	C	H	N	O	S
Suies diesel 1 [25]	83,5	1,04	0,24	10,5	1,13
Suies diesel 2 [16]	91,8	0,53	< 0,05	7,20	< 0,10
Suies diesel 3 [22]	86,06	3,73	0,63	9,42	0,14
Suies diesel 4 [40]	76,4	n.m.	n.m.	18,9	4,4
Suies B30 (colza) [16]	89,30	0,58	< 0,05	8,90	< 0,10
Suies B100 (tournesol) [22]	82,15	2,70	0,69	14,21	0,25
Suies B100 (palme) [40]	79,5	n.m.	n.m.	18,6	0,5
Suies B100 (lin) [40]	78,8	n.m.	n.m.	17,4	0,6
Suies B100 (palme+lin) [40]	80,5	n.m.	n.m.	16,4	1,3

Tableau I- 3 : Composition élémentaire de particules de suies diesel (n.m. = non mesuré) [16,22,25,40]

Le soufre contenu dans les suies peut provenir du carburant mais aussi des huiles moteur. C'est ainsi que, malgré une absence de soufre dans le biodiesel, la présence de cet élément ne dépend pas de la proportion en biodiesel dans le carburant (Tableau I- 3). Le soufre est présent sous forme de sulfates adsorbés à la surface des suies, tandis que l'oxygène est fortement lié au carbone [14,22,25,40]. En effet, l'existence de liaisons C=C, C=O, C-O-C et C-OH ainsi que celle de structures aromatiques ont été mises en évidence par analyses Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) [14,22,40].

De nombreux éléments métalliques ont aussi été retrouvés dans les suies : P, S, Ca, Zn, Mg, Mo et Na provenant des additifs des huiles et Fe, Cr, Al et Cu résultant de l'usure du moteur [4,24,27,29,42-44]. Uy *et al.* [27] ont supposé que tous les éléments (sauf Cl) plus lourds que l'oxygène se présentent sous forme d'oxydes. Dans les cas des suies biodiesel, ces éléments, présents en quantités plus importantes que dans le diesel d'origine fossile, peuvent aussi provenir de la matière première ayant servi à produire le carburant et/ou de son procédé de fabrication [22,42]. C'est ainsi que l'utilisation du biodiesel entraîne une plus grande formation de cendres [21,22,38].

Lamharess [16] a montré, par analyses XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry), qu'une suie B30 contient plus de liaisons C-OH, mais moins de liaisons C=O qu'une suie diesel classique. Les suies biodiesel présentent globalement plus de sites oxygénés de surface [31,34].

Il est aussi admis que les suies biodiesel contiennent moins de SOF. Les particules émises par le biodiesel sont donc moins toxiques et moins mutagènes que leurs équivalents diesel [21,31].

IV.3. Emissions de suies par le Biodiesel et impact sur les procédés de dépollution

Il a été observé que le biodiesel affecte la composition et les caractéristiques des suies et de ce fait leur taux de chargement dans le filtre, l'efficacité de filtration du FAP, la contre-pression et sa régénération [2].

Le biodiesel a un impact très bénéfique sur la régénération du filtre [16,21]. En effet, les suies biodiesel présentent des vitesses d'oxydation beaucoup plus élevées et une température d'ignition plus basse que leurs équivalents diesel [31]. Szybist *et al.* [31] ont démontré, par le biais d'une étude sur la régénération d'un Filtre à Particules en présence de différents carburants (ULSD, B20 et B100), que plus la part en biodiesel est grande, plus la régénération est rapide. De même, Lamharess [16] a montré par une régénération continue en banc moteur, que les suies générées par un carburant B30 présentent des vitesses et des taux de régénération plus rapides que le diesel classique.

Les FAP catalysés sont vulnérables aux composés soufrés ; le biodiesel, étant exempt de soufre, présente donc un atout considérable [21]. L'exposition globale au soufre (huile et carburant) du moteur sera donc moindre. De plus, le platine utilisé comme catalyseur peut promouvoir la formation de particules de soufre. La baisse, voire l'élimination totale, du soufre dans le carburant inhibera cette réaction et augmentera ainsi l'efficacité du filtre [21].

De nombreux auteurs s'accordent sur le fait que, pour un même fonctionnement moteur, l'utilisation du biodiesel entraîne une diminution des émissions de suies [38,40,42]. Salamanca *et al.* [40] ont établi que du B100 (palme) produit presque trois fois moins de particules que du diesel fossile (1,02 mg de particules contre 2,96 mg sur un essai équivalent). Les auteurs associent le degré d'insaturation des carburants à leur capacité à former des particules : plus le carburant est saturé, moins il va produire de suies [40]. Shukla *et al.* [42] ont observé une diminution de la masse de suies émises de l'ordre de 50 % pour l'utilisation de B20 à la place de diesel d'origine fossile (Figure I- 8). Liati *et al.* [38] ont également mis en évidence la faible production de suies d'un carburant B100. Les photographies de coupes de FAP chargés sur banc moteur dans des conditions similaires (surpression constante) avec du diesel (B0 ou B20) ou du biodiesel (B100) montrent clairement l'absence de cake de suies en présence de B100 (Figure I- 9). Les plus faibles émissions de particules par le biodiesel s'expliquent par différentes actions influençant le mécanisme de formation des suies. Cette réduction provient essentiellement des concentrations en oxygène particulièrement élevées de ce type de carburant [2,20–22,26,42] :

- Les fortes teneurs en oxygène du biodiesel augmentent la probabilité d'obtenir une combustion complète (Figure I- 4). Dans ces conditions, il y a aura moins de gouttelettes de carburants imbrulés pouvant initier la formation de suies.
- Le nombre de précurseurs potentiels est aussi fortement diminué par l'absence de soufre (sulfates) et les faibles concentrations initiales en HAPs et aromatiques.
- La bonne lubricité du biodiesel entraîne moins d'usure du moteur. Il y a donc moins de particules métalliques pouvant jouer le rôle de nucléi.
- La présence d'éléments métalliques au sein des suies biodiesel pourrait avoir un effet catalytique sur leur oxydation.

- L'oxygène intrinsèque au biodiesel, étant un oxydant, favorise aussi l'oxydation des HAPs. La croissance des précurseurs est ainsi plus difficile. De plus, l'acétylène, qui est un précurseur important, peut rapidement s'oxyder en composés inertes.
- Enfin, l'oxydation des particules tout au long de la formation des suies est fortement favorisée. Ceci va principalement conduire à la production de suies fines et ultrafines et donc à une réduction en masse des particules.

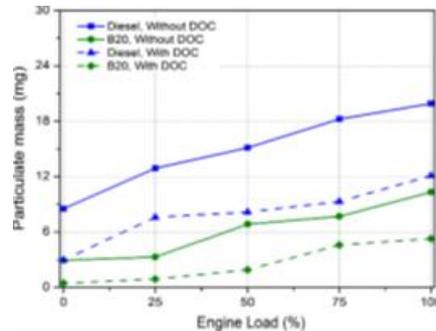


Figure I- 8 : Masse de particules émises en fonction du chargement moteur avec de B0 ou B20 et avec ou sans DOC [42]

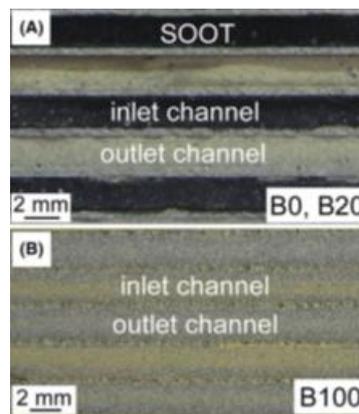


Figure I- 9 : Photos de coupes de FAP après un cycle sur banc moteur (A) avec du B0 ou B200, (B) avec du B100 [38]

L'utilisation du biodiesel permet ainsi une forte réduction en masse des particules émises. Leur nombre en revanche n'est pas nécessairement diminué. De plus petites particules pourraient engendrer de nouveaux problèmes dans les systèmes de dépollution (bouchage, filtration inefficace,...). Il est par conséquent nécessaire de bien connaître leur mécanisme de combustion afin d'évaluer leur réactivité et donc leur élimination.

Comme le biodiesel produit moins de suies, les régénérations seront moins fréquentes. Néanmoins, au vu son faible pouvoir calorifique, une quantité plus importante en carburant sera nécessaire dans le cadre d'une régénération active. L'utilisation de ce carburant alternatif engendre également des taux de cendres plus élevés du fait, entre autres, de la présence de composés inorganiques dans ce type de carburant, lesquels sont susceptibles de diminuer la durée de vie du filtre [21].

IV.4. Mode de combustion des suies

IV.4.1. A l'échelle de la suie

Heckman et Harling [43] ont, dès les années 60, étudié par microscopie l'oxydation sous air de plusieurs types de noir de carbone (*Normal Thermal Black*, *Graphitized Thermal Black*, *Semi-Reinforced Furnace Black*, *High Abrasion Furnace Black* et *Medium Processing Channel Black*). Pour ce faire, ils ont pris des clichés d'un même agrégat carboné à différents stades de conversion. Tous les noirs de carbone ont présenté un mode de combustion similaire visible sur les clichés de la Figure I-10. Seul l'échantillon le plus graphitique (*Graphitized Thermal Black*) a montré un comportement différent : les particules brûlent de l'extérieur, entraînant une diminution progressive de leur taille.

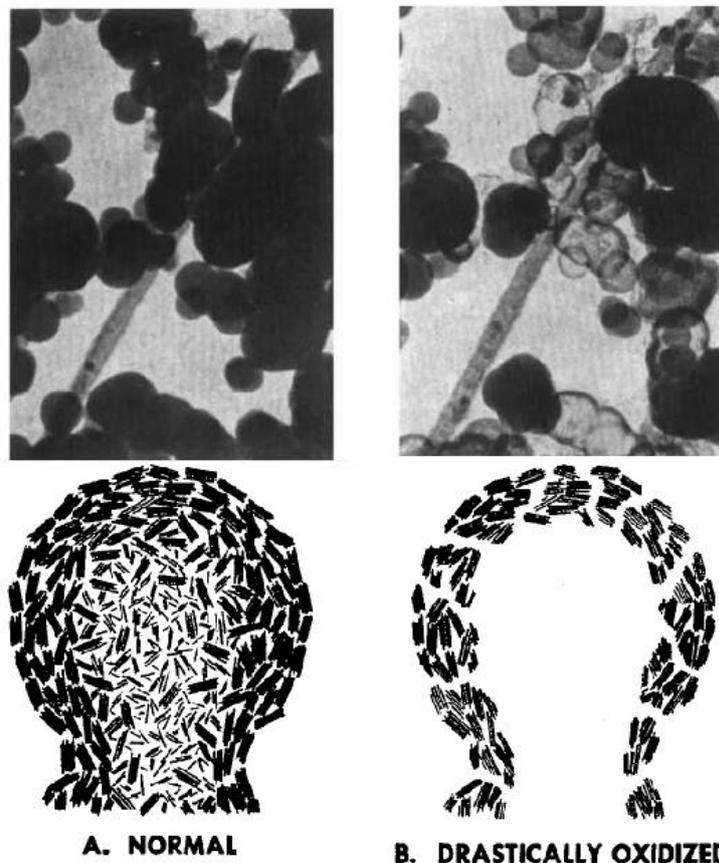


Figure I- 10 : Clichés microscopiques et représentations schématiques du noir de carbone à différents stade d'oxydation [43]

A l'exception donc du *Graphitized Thermal Black*, il a été observé que le cœur des particules de noir de carbone est consommé en premier lieu de par sa structure plus amorphe, tel que mentionné au paragraphe III.2 (Figures I-6 et I-10). La partie extérieure des suies, plus graphitique, étant conservée, la suie se présente comme une coquille vide. De plus, les auteurs précisent qu'au cours de cette étape, la taille et la forme de la particule ne sont pas affectées. Ils ont également remarqué que dans le cas du *Normal Thermal Black*, toutes les particules ne présentent pas à un instant donné le même stade de combustion et cela indépendamment de la taille de la particule. Lorsqu'un taux de conversion très élevé est atteint, la capsule carbonée s'effondre.

Song *et al.* [34] ont très précisément étudié la combustion de suies B100 en comparant des images HRTEM à différents taux d'oxydation (0 %, 20 %, 40 % et 75 %). Les suies B100 présentent également un processus d'oxydation de type capsule, via une combustion interne. Les auteurs ajoutent tout de même au mécanisme une première étape où seule une combustion de surface a lieu. Cette dernière conduit à un réarrangement rendant les couches de carbone plus ordonnées (Figure I- 11). Jusqu'à 40 % d'oxydation, de grands changements structuraux s'opèrent : la structure turbostratique devient moins ordonnée et une perte de 26 % de graphite est observée. Celle-ci est facilitée par les nombreux sites oxygénés de surface de la suie biodiesel. Ce type de combustion prédomine jusqu'à l'obtention d'une ouverture des pores suffisante pour permettre la combustion interne. Cette dernière prend place de 40 à 75 % d'oxydation : les particules se vident et coalescent entre elles pour prendre la forme d'une capsule à la structure graphitique. La combustion interne est aussi facilitée par le fort taux d'oxygénation de la suie biodiesel.

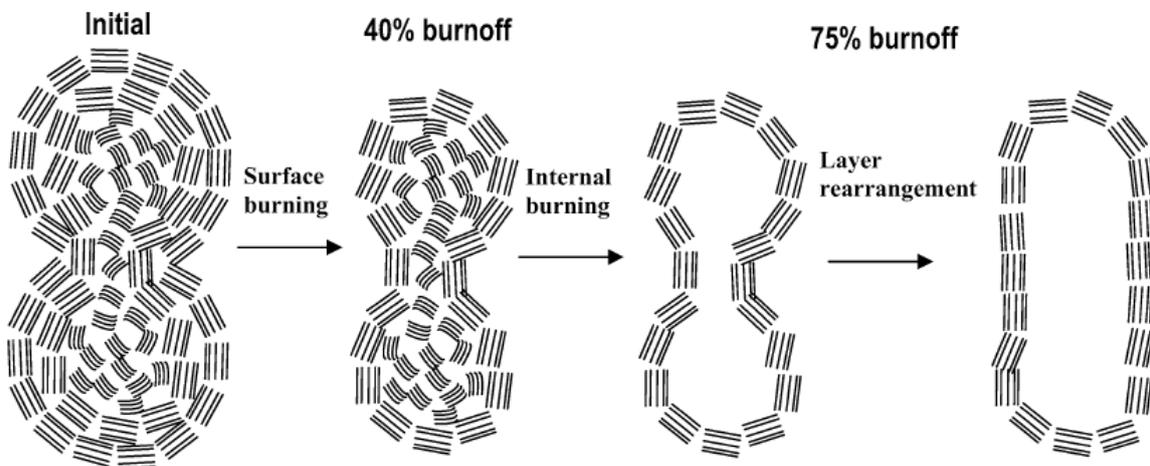


Figure I- 11 : Mécanisme d'oxydation d'une suie B100 [34]

Vander Wal *et al.* [35] ont aussi observé ce phénomène sur des suies diesel fossiles. Les quatre suies diesel récoltées dans différents filtres à particules se présentent à 50 % d'oxydation sous forme de capsule. A l'inverse, après un traitement identique, le noir de carbone (Printex-U) ne présente pas cette morphologie particulière. L'oxydation des carbones les moins ordonnés conduit au développement de la porosité et de la surface spécifique. Lorsque la porosité est suffisamment développée, la particule s'effondre et la surface spécifique ainsi que le nombre de sites actifs diminuent. Pour ces auteurs, ce mode de combustion n'est pas lié au taux de cendres ni à la quantité de SOF présente dans la suie [35].

Contrairement à Vander Wal *et al.* [35] et Song *et al.* [34], lors de travaux similaires sur des suies diesel classiques, Ishiguro *et al.* [44] n'ont observé aucune formation de capsule vide. Les auteurs ont tout d'abord visualisé la formation d'une structure poreuse liée à la perte des volatils. Les particules initialement sphériques adoptent ensuite une structure plus complexe, moins régulière due à l'augmentation de la taille des feuillets carbonés. Enfin, la couche extérieure des cristallites se désagrège pour libérer des particules carbonées très fines.

Il a aussi été établi que, plus une suie est désordonnée, plus elle est réactive. En effet, la combustion d'une suie est fortement influencée par la pénétration de l'oxygène et, lorsque la structure est moins graphitique, l'accès aux couches carbonées de la suie par l'oxygène s'en retrouve fortement facilité. Comme les suies biodiesel présentent généralement un plus grand nombre de défauts graphitiques que les suies diesel fossile, ces suies biodiesel sont donc plus réactives [14,16,27,31,34,38]. Certains auteurs observent tout de même des suies B100 (lin, palme et mélange palme-lin) moins amorphes que des suies diesel fossiles [40]. Salamanca *et al.* [40] lient cette meilleure graphitisation à la formation plus difficile des suies due à un haut taux d'oxygène et à la présence d'éléments métalliques dans les suies biodiesel.

Song *et al.* [34] ont également mis en évidence une relation linéaire entre le nombre initial de groupes oxygénés et la réactivité des suies.

Ce mode de combustion particulier peut toutefois présenter un danger pour la durée de vie du FAP. En effet, la structure de ruban graphitique qu'adopte la suie au dernier stade de combustion peut boucher les pores du filtre [34].

IV.4.2.A l'échelle du FAP

En étudiant des coupes de FAP, Daido et Takagi [45] ont visualisé le mode de dépôt et l'oxydation des suies le long des parois du filtre. Un filtre à particules en cordiérite catalysée (washcoat) au platine (1,0 g/L) est utilisé. Lors de l'émission de suies par le moteur, les auteurs ont constaté que ces suies pénètrent tout d'abord profondément au sein des parois du filtre, bouchant les pores et entraînant une forte surpression (Figure I- 12, A.1). Dans le même temps, les particules commencent alors à s'accumuler sur la surface du filtre (Figure I- 12, A.2). Lorsqu'une couche de suies uniforme se forme sur la paroi et que les pores en profondeur ne sont plus accessibles, les particules continuent de s'accumuler pour créer une couche épaisse appelée « cake » (Figure I- 12, A.3). Afin de simuler une régénération active, la température du filtre est portée à 630 °C. Sur la Figure I- 12, B.2, les suies qui présentent le contact le plus intime avec le filtre catalysé (au sein des parois et première couche du cake) s'oxydent en premier. Lorsque les suies présentes dans la porosité du filtre s'oxydent, une partie des suies du cake est aspirée par dépression dans les pores et est ainsi oxydée. Ce cycle se répète alors jusqu'à l'oxydation totale du cake (Figure I- 12, B.3). L'étude du FAP en carbure de silice a mis en évidence un comportement identique. Cette publication [45] laisse entendre que le contact suie-catalyseur au sein d'un filtre à particules pourrait être un contact fort.

Ishizawa *et al.* [46] ont montré que la combustion du cake de suies va également dépendre du taux de chargement du filtre. En effet, lorsque le filtre est faiblement chargé (1,5 g/L sur la Figure I- 13), les suies vont brûler indépendamment par petites zones. Dans le cas d'un chargement fort (6,7 g/L sur la Figure I- 13), les suies vont brûler comme une seule unité à partir de la surface du cake.

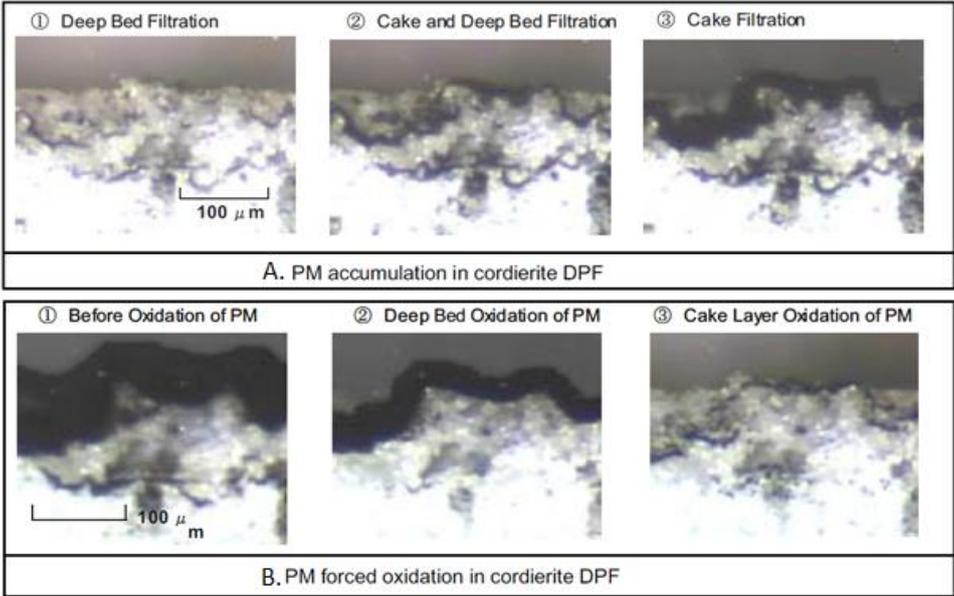


Figure I- 12 : Photos des étapes de filtration des suies (A) et de leur oxydation (B) dans un FAP en cordiérite [45]

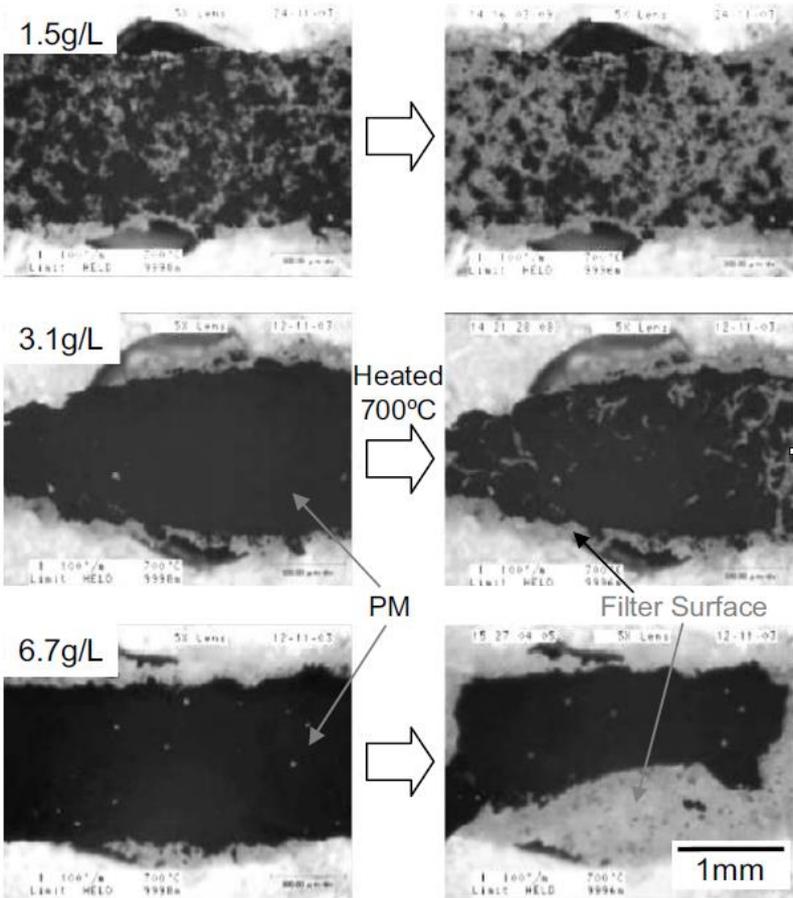


Figure I- 13 : Evolution de la combustion des suies à différents taux de chargement du FAP[46]

Southward *et al.* [47] ont mis en évidence la présence simultanée de contacts fort et faible entre les suies et la phase catalytique. La régénération en banc à gaz synthétiques (10 % d'O₂, 10 % d'eau, 500 ppm de CO et 100 ppm de NO dans N₂) de mini-FAP (0,75 % de Pt) chargés en suies présente deux pics exothermiques bien distincts. Le premier à 290 °C, accompagné de pics d'émission en CO et CO₂, serait lié à l'oxydation catalytique directe des suies. Le deuxième pic qui apparaît à plus haute température (575 °C) et qui n'est uniquement accompagné d'un pic d'émission en CO₂ est attribué à la combustion du reste des suies présentant un contact faible avec la phase catalytique. Les auteurs ont ainsi proposé un mécanisme dit de « De-Coupling » pour décrire ce phénomène (Figure I- 14). NO va tout d'abord s'infiltrer au travers du cake de suies pour former NO₂ au contact de Pt. A peine désorbé, le dioxyde d'azote ainsi formé va réagir avec la suie compte tenu du contact intime avec la phase catalytique et libérer NO et CO. L'oxyde d'azote reformé va ainsi pouvoir participer à nouveau au cycle. Plus les cycles se répètent, plus les suies en contact direct avec le catalyseur seront consommées. Lorsqu'il ne reste plus de carbone en contact fort avec la phase catalytique, l'oxydation directe catalytique se stoppe. Le reste des suies requièrent alors une régénération active.

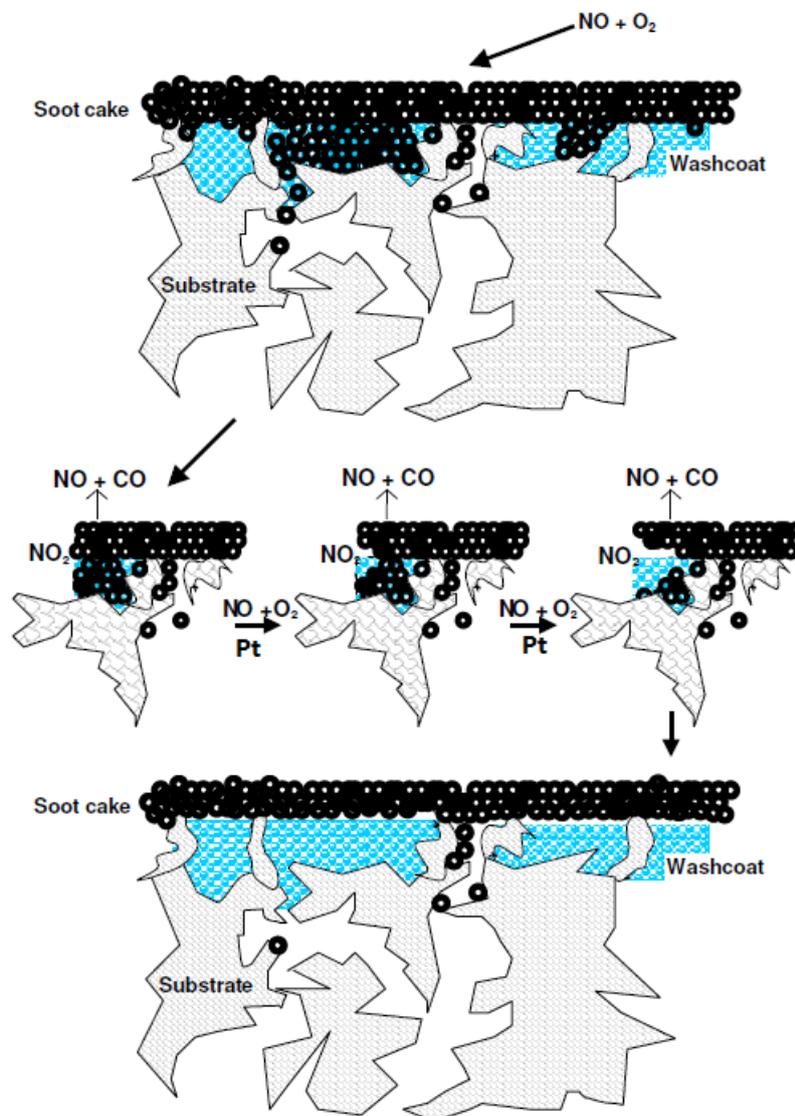


Figure I- 14 : Mécanisme de « De-Coupling » par Southward *et al.* [47]

V. Etude de la réactivité des suies

Pour étudier la réactivité des suies en laboratoire, deux techniques principales existent : l'analyse par thermogravimétrie [5,12,16,32,37,41,48–53], généralement sous un mélange O_2-N_2 , qui évalue la perte en masse au cours de la réaction, ou la combustion en lit fixe traversé sous flux de composition complexe (en isotherme ou en oxydation à température programmée, TPO) [7,16,22,29,32,41,49,51,52,54–63], qui permet de simuler un échappement moteur et de quantifier les émissions gazeuses produites.

Afin d'avoir une meilleure reproductibilité, de nombreux auteurs utilisent une suie modèle, de type noir de carbone (Vulcan, Printex U,...) [7,29,41,48,51,53,54,56,57,59,60,62–65], plutôt que l'étude directe de suies réelles [5,12,16,22,37,41,48,49,52,55,58,61], qu'elles soient récoltées sur banc moteur ou directement dans la ligne d'échappement d'un véhicule. Le noir de carbone présente en effet une morphologie et un comportement proches des suies diesel réelles et possède l'avantage d'être disponible en plus grande quantité.

V.1. Cas des suies modèles

Zouaoui *et al.* [7] ont étudié l'oxydation du noir de carbone en isotherme entre 300 et 600 °C et sous un mélange gazeux composé de O_2 (0 à 10 %), NO_2 (0 à 600 ppm) et H_2O (0 à 10 %) dans N_2 . La Figure I- 15 montre que, plus la température est élevée, plus l'oxydation du carbone est rapide. Il est aussi remarquable que l'oxydation du carbone par le dioxyde d'azote commence dès 300 °C. La présence d'oxygène améliore la réactivité. A partir de 450 °C, l'oxydation du noir de carbone par l'oxygène apparaît et devient dominante au-dessus de 600 °C. Les auteurs ont aussi montré que la vapeur d'eau présente un effet bénéfique sur les réactions $C-O_2$ et $C-NO_2$ mais que cet effet est minimisé quand la température augmente. L'ordre de réactivité du noir de carbone en fonction des différents mélanges est alors le suivant : $NO_2 + O_2 + H_2O > NO_2 + O_2 > NO_2$. Jacquot *et al.* [59], ainsi que Jeguirim [54], ont obtenu des résultats similaires.

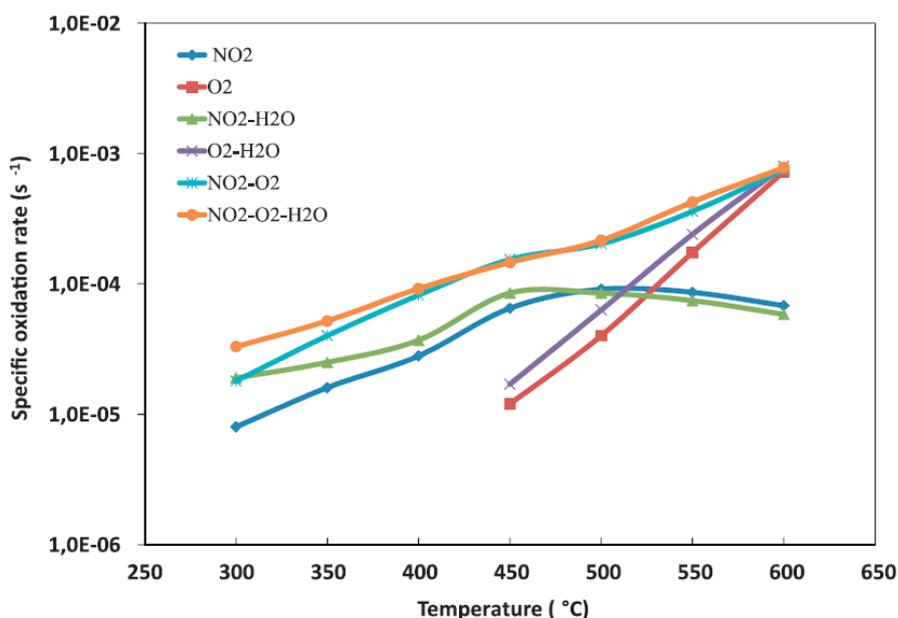


Figure I- 15 : Influence du mélange gazeux sur l'oxydation du noir de carbone à 10 % de conversion [7]

Jacquot *et al.* [59] ont aussi étudié l'influence du mélange gazeux sur le ratio CO_2/CO . Des isothermes (300 et 400 °C) ont été réalisées sous différents mélanges gazeux : NO_2 seul, $\text{NO}_2 + \text{O}_2$, $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Les résultats sont compilés dans la Figure I- 16. Le ratio CO_2/CO diminue lorsque la température augmente. L'ajout d'oxygène dans l'effluent ne semble pas l'affecter. En revanche, l'addition d'eau entraîne une augmentation d'environ 10 % des rapports et de ce fait une meilleure combustion.

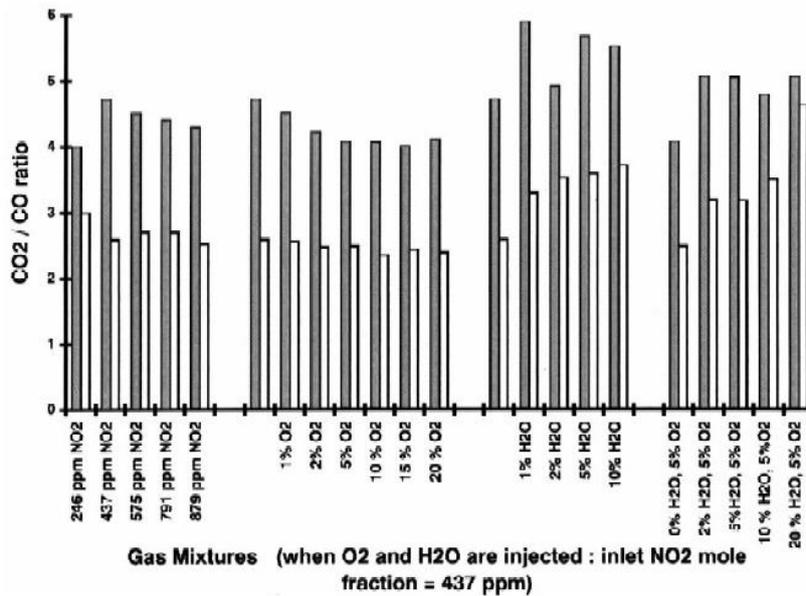


Figure I- 16 : Influence du mélange gazeux sur le ratio CO/CO_2 à 300 °C (gris) et à 400 °C (blanc) [59]

L'impact d'un catalyseur commercial à base de platine (1 % $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) sur la vitesse d'oxydation du noir de carbone a été étudié par Jeguirim *et al.* [66]. Différentes isothermes (300 °C < T < 400 °C) ont été réalisées en lit fixe traversé sous 400 ppm de NO_2 , 0 ou 10 % d' O_2 et 5 % de H_2O en présence ou non du catalyseur. La Figure I- 17 présente l'évolution de la vitesse en fonction de la température des différents systèmes. Le platine a un effet catalytique significatif lors de la présence simultanée de NO_2 , O_2 et H_2O et cet effet augmente lorsque la température augmente. En revanche, en absence d'oxygène, Pt ne modifie pas la vitesse du carbone, et ce indépendamment de la présence d'eau dans l'effluent gazeux [54].

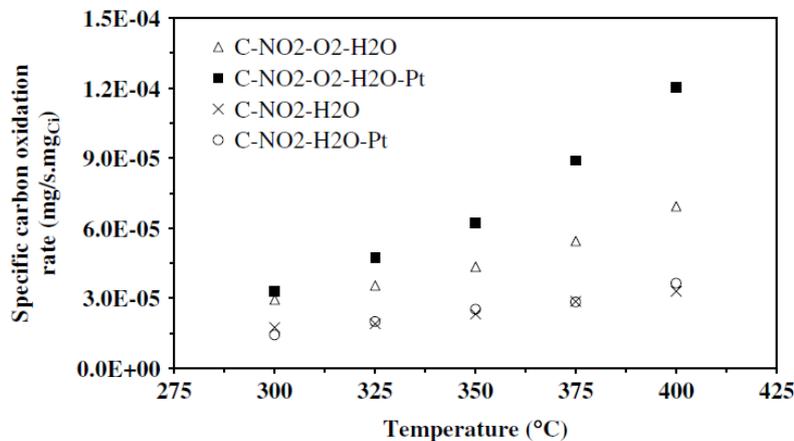


Figure I- 17 : Influence du Pt sur la vitesse d'oxydation spécifique du carbone [66]

En présence de Pt, la vitesse d'oxydation des suies demeure inchangée lorsque, pour une concentration en NO_x totale donnée, le rapport $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ est modifié. Cette donnée confirme le rôle catalytique du platine sur l'oxydation de NO en NO_2 [54].

Giménez-Mañogil *et al.* [67] ont également étudié l'oxydation catalysée du noir de carbone (Printex-U). Pour cela, ils ont comparé l'activité catalytique de deux catalyseurs à base de cérine ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ noté CZ et $2\%\text{Cu}-\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ noté Cu2/CZ) avec un catalyseur commercial contenant du platine ($1\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Pour chaque expérience, 80 mg de catalyseur sont mélangés avec 20 mg de noir de carbone afin d'obtenir un mélange faible, puis ils sont dilués dans 300 mg de SiC pour éviter les surpressions et favoriser le transfert thermique. La Figure I- 18 présente les résultats obtenus en TPO sous 500 ppm de NO et 5 % d' O_2 dans N_2 (700 °C, rampe de 10 °C/min). Sous un effluent gazeux contenant des NO_x , le catalyseur à base de platine est le plus performant. La température d'ignition et celle à 5% de conversion sont abaissées d'environ 200 °C. Sous un effluent ne contenant pas d'oxydes d'azote, $1\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ne présente plus aucune activité catalytique. A nouveau, l'activité catalytique du platine est expliquée par son rôle catalytique sur l'oxydation de NO en NO_2 , permettant ainsi un meilleur approvisionnement en NO_2 au carbone. En recherchant les constantes cinétiques associées, Giménez-Mañogil *et al.* [67] ont également montré que la réaction d'oxydation du carbone en présence du catalyseur à base de platine possède la plus faible énergie d'activation.

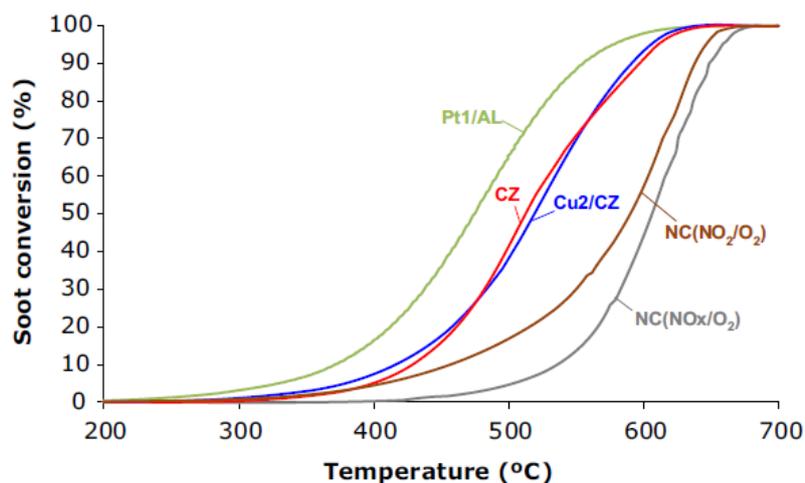


Figure I- 18 : Taux de conversion du noir de carbone en fonction de la température en absence (NC) et en présence de catalyseur (Pt/Al, CZ, Cu2/CZ) [67]

V.2. Cas des suies diesel et biodiesel réelles

Setiabudi *et al.* [41] ont étudié la réactivité de suies produites lors de différents fonctionnements moteur : à faible chargement (noté « idle soot ») et à fort chargement (noté « full-load soot »). Le noir de carbone (Printex-U) est utilisé comme élément de référence. La Figure I- 19 présente l'évolution de la vitesse d'oxydation des trois types de suies en fonction de la température sous trois mélanges gazeux différents. Sous 10 % d' O_2 (Figure I- 19 (a)), la suie « idle » fait clairement preuve d'une plus grande réactivité. Pour les auteurs, ceci s'explique par le plus haut taux de SOF présent

dans ce type de suie, ce qui permet d'initier la combustion à plus basse température. Sous les autres mélanges gazeux, les trois suies adoptent des comportements similaires. Cette étude montre clairement l'influence du fonctionnement du moteur sur la réactivité des suies et par conséquent la difficulté de comparer des suies produites dans des conditions différentes.

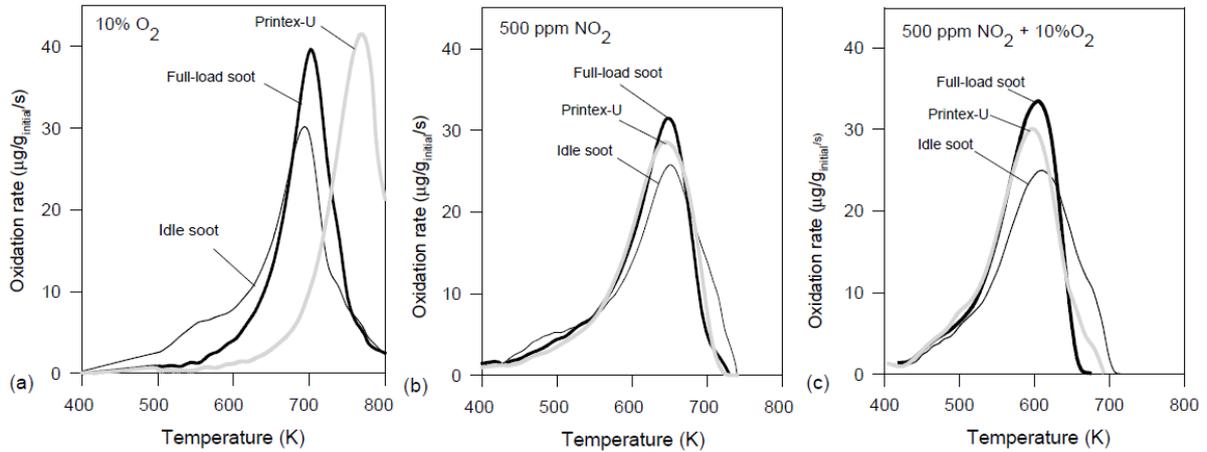


Figure I- 19 : Vitesse d'oxydation du Printex-U et des suies "idle" et "full-load" sous (a) 10% O₂, (b) 500 ppm NO₂ et (c) 500 ppm NO₂ + 10% O₂ [41]

Song *et al.* [37] ont cherché à comparer la réactivité de deux types de suies, l'une provenant d'un diesel fossile (Ultra Low Sulfur Diesel) contenant 15 ppm de soufre (BP-15) et l'autre d'un B20 (20 % d'esters méthyle de soja dans BP-15). La Figure I- 20 présente les courbes obtenues en thermogravimétrie (sous 21 % d'oxygène) pour les deux suies. La suie biodiesel atteint une conversion de 50 % à une température plus faible d'environ 50 °C. La même tendance a été observée en DSC. Les auteurs imputent cette meilleure réactivité à la structure plus amorphe de la suie B20 (observé par HRTEM).

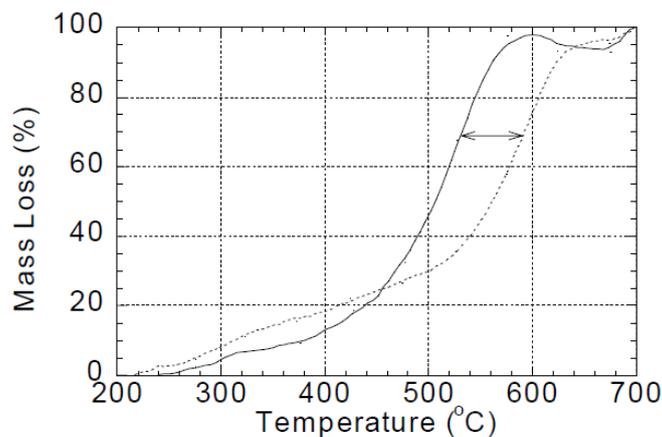


Figure I- 20 : Courbes TG de suies BP-15 (ligne pointillée) et B20 (ligne pleine) [37]

Dans sa thèse, Lamharess [16] a étudié la réactivité de suies provenant d'un B30 et d'un gazole conventionnel (GO). La température d'oxydation de la suie biodiesel est 40 °C inférieure à celle de la suie diesel en TPO sous 10 % O₂. Selon cet auteur, la meilleure réactivité des suies biodiesel s'explique par leur structure moins ordonnée, conduisant à un meilleur accès de l'oxygène au sein de la particule. Des TPO identiques ont aussi été réalisées avec des carottes de filtre catalysé. La présence du catalyseur permet un abaissement de la température d'oxydation ainsi que de la température d'ignition des deux types de suies. L'ignition plus rapide des particules serait liée soit à la désorption de la SOF, soit à l'action piège à NO_x du catalyseur. Il est à noter que, dans cette configuration, les suies diesel et biodiesel présentent des activités similaires ($T_{\text{ign}} = 250$ °C et $T_{\text{ox}} = 640$ °C). Sous un mélange se voulant représentatif d'un échappement moteur réel (900 ppm HC, 700 ppm CO/H₂, 300 ppm NO, 4 % CO₂, 4 % H₂O et 15 % O₂ dans N₂), la température d'ignition des suies reste la même ($T = 250$ °C) mais leur température de maximum d'oxydation est fortement abaissée : $T_{\text{ox,B30}} = 500$ °C et $T_{\text{ox,GO}} = 520$ °C. Le catalyseur améliore l'oxydation du carbone en fournissant du NO₂ par oxydation du NO.

Les travaux de López Suarez *et al.* [22] se sont penchés sur la réactivité de suies provenant d'un carburant contenant 100 % de biodiesel (B100) et celle de suies issus d'un diesel conventionnel, dans les cas en présence de deux catalyseurs à base de cuivre (5%Cu/Al₂O₃ et Sr_{0.8}K_{0.2}Ti_{0.9}Cu_{0.1}O₃). Les tests d'oxydation ont été réalisés en lit fixe traversé sous un mélange gazeux contenant 500 ppm de NO_x dans N₂ et en TPO de 25 à 800 °C. La Figure I- 21 montre que, en présence ou non de catalyseur, la suie biodiesel est toujours la plus réactive : sans catalyseur, la suie B100 brûle complètement à 515 °C contre plus de 600 °C pour la suie diesel classique. Des analyses (DRIFTS, DRX, Raman et MET) ayant montré que ces deux suies ont des structures similaires, les auteurs imputent cette plus grande réactivité à la plus grande concentration en oxygène de la suie biodiesel (9,42 % pour la suie diesel contre 14,21 % pour la suie biodiesel) ainsi qu'à la présence d'éléments métalliques pouvant jouer le rôle de catalyseur (2,9 % Mg ; 1,8 % Cu ; 1,4 % Cr ; 0,5 % K ; 0,2 % Ni). L'utilisation d'un catalyseur améliore évidemment l'oxydation des suies mais permet aussi d'augmenter la sélectivité pour CO₂.

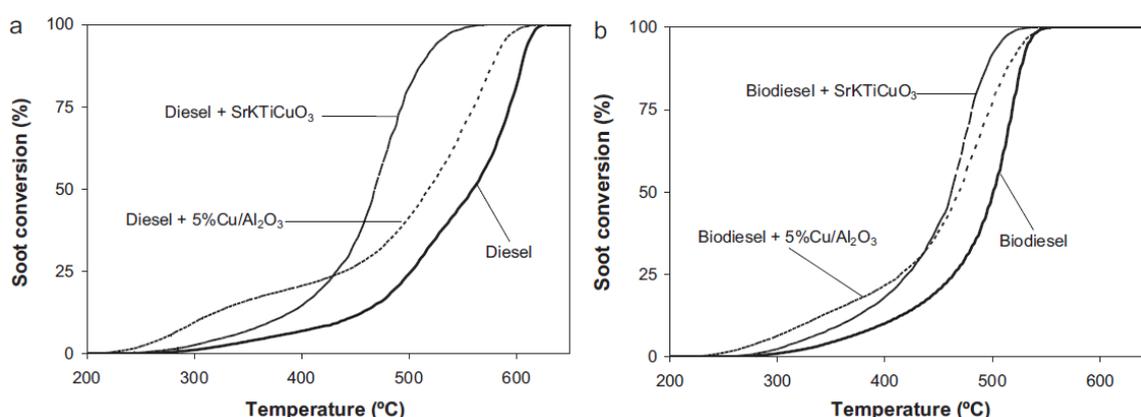


Figure I- 21 : Profils TPO des suies (a) diesel et (b) biodiesel [22]

Ces expériences confirment que la réactivité d'une suie est directement liée à la teneur en biodiesel du carburant utilisé : plus la part en diesel alternatif est grande, plus la suie brûle vite et à plus basses températures.

VI. Mécanismes de l'oxydation des suies

Le mécanisme de formation des suies dépend fortement de la nature du carburant. Il conditionne ainsi la définition même de la structure et la composition de la suie présente dans le gaz d'échappement. Au cours de sa formation, la suie peut également subir des étapes d'oxydation pouvant influencer ces paramètres. C'est la structure et la composition finales de la suie qui vont avoir un impact direct sur la cinétique d'oxydation de la suie au sein du filtre à particules. Dans le cadre des échappements diesel, les principaux composés capables d'influencer cette réaction sont le dioxyde d'azote (NO_2) et l'oxygène (O_2). Les autres molécules (H_2O , N_2O , N_2O_4 , NO ,...) présentent une action moindre ou indirecte. Leur implication dans la combustion des suies est simultanée et dépend essentiellement de la température.

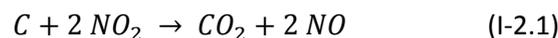
Ce phénomène peut aussi être catalysé par des oxydes métalliques, par exemple. C'est par cette méthode que la combustion des suies est améliorée dans les filtres à particules catalysés.

L'étude de l'oxydation de noir de carbone et de suies en laboratoire a permis d'établir les réactions et les mécanismes suivants.

VI.1. Oxydation non catalysée

VI.1.1. Oxydation par NO_2

Il a été établi que le dioxyde d'azote réagit avec les suies selon les réactions suivantes (I-2.1 à I-2.2) [16,33,54,59] :



Ces réactions apparaissent à basse température, dès 300 °C [7], d'où leur application dans la régénération du FAP. La majorité des auteurs s'accordent sur le fait que ces réactions passent par la formation de divers intermédiaires qui se décomposent pour former CO et CO_2 [41,54,59]. Selon Messerer *et al.* [68], cette réaction suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

Setiabudi *et al.* [41] ont directement observé la capacité de NO_2 à former des intermédiaires sur la surface des suies par analyses DRIFT pendant la montée en température de Printex-U exposé à trois mélanges gazeux : NO_2 , O_2 et NO_2+O_2 . Le Tableau I- 4 résume toutes les formes de complexes carbonés de surface ou intermédiaires qu'il est possible de rencontrer. Le dioxyde d'azote produit préférentiellement des acides carboxyliques, des lactones et des anhydrides.

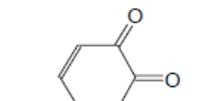
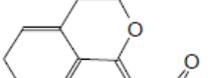
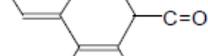
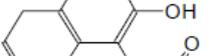
Structure [15]	Functionality	Decomposition product
	Quinone	CO
	Ether	CO
	Anhydride	CO + CO ₂
	Carbonyl	CO
	Phenol	CO
	Lactone	CO ₂
	Carboxylic	CO ₂

Tableau I- 4 : Complexes carbonés de surface et leurs produits de décomposition [41]

Jacquot *et al.* [59] ont étudié l'oxydation du noir de carbone par le dioxyde d'azote à différentes concentrations (246 – 879 ppm) et à différentes températures (300 – 450 °C). Il en ressort que la formation de CO et de CO₂ (produit majoritaire) augmente linéairement avec la concentration en NO₂ injectée pour une température donnée. Plus la température est élevée, plus la vitesse de consommation du carbone est élevée. Ces auteurs ont déterminé que la réaction C-NO₂ se déroule en deux étapes. La première, correspondant à un régime transitoire, est liée à l'adsorption de NO₂ sur les sites carbonés, afin de former des espèces intermédiaires. Ces dernières vont ensuite se décomposer dans une seconde étape pour libérer CO, CO₂ et NO.

Jeguirim [54] a mis en évidence la présence d'espèces intermédiaires en étudiant très précisément les interactions entre NO₂ et un matériau carboné. Pour Chughtai *et al.* [52], les interactions entre une suie et le dioxyde d'azote seraient de nature rédox et liées à la réaction de la partie aliphatique non organisée de la suie. Les mécanismes proposés par ces deux auteurs sont décrits en Annexe 1.

De même, Lur'e et Mikhno [69] ont démontré la formation de composés azotés, tels que N₂O et N₂. Ces produits ont été observés par réaction entre du noir de carbone et le dioxyde d'azote pour des températures comprises entre 100 et 350 °C. Ils sont présents en quantité négligeable ($[\text{NO}]/[\text{N}_2\text{O}] \approx 120$ et $8 < [\text{NO}]/[\text{N}_2] < 25$). L'accumulation de NO sur la surface de la suie pourrait conduire à la formation de composés nitroso qui, par réaction avec des radicaux alkyls, sont capables de convertir NO en N₂ ou en N₂O à basse température [69–72].

VI.1.2. Oxydation par O₂

L'oxygène joue lui aussi un rôle fondamental dans l'oxydation des suies, mais à plus haute température. Les réactions I-3.1 et I-3.2 nécessitent une température minimum de 450 °C pour pouvoir avoir lieu et sont dominantes à partir de 600 °C [7,54,59].



De nombreux mécanismes concernant cette réaction ont été proposés [41,54,65,73,74]. Le détail de ces mécanismes est présenté en Annexe 2. Ahmed *et al.* [65], ainsi que Du *et al.* [74], ont mis en évidence l'existence de deux types de sites de carbone. La formation du monoxyde de carbone s'opère sur des sites différents de celle du dioxyde de carbone [7].

A basse température, même si O₂ n'induit pas d'oxydation du carbone, des interactions entre les deux composés existent. Jeguirim [54] a mis en évidence que l'oxygène s'adsorbe sur la surface du carbone pour former, à l'instar du dioxyde d'azote, des complexes –C(O) selon la réaction I-4 :

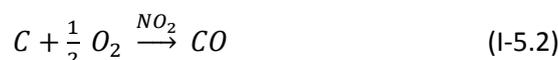
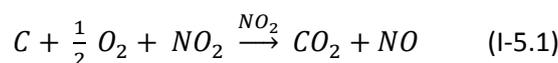


Ces complexes ont également été visualisés par DRIFT par Setiabudi *et al.* [41]. Ceux formés par l'oxygène seraient d'ailleurs moins réactifs que ceux formés par NO₂ [33]. Ils ont aussi déterminé que les suies non traitées contiennent naturellement des complexes oxygénés de surface, mais que ces derniers ne réagissent pas avec O₂. Le dioxyde d'azote, par réaction avec les complexes déjà présents, va former de nouveaux complexes plus réactifs.

VI.1.3. Oxydation en présence de NO₂ et O₂

Lors de la présence d'un seul oxydant, les suies sont donc principalement oxydées par NO₂ de 300 à 450 °C et par O₂ de 450 à 600 °C [7]. En la présence simultanée de ces deux réactifs, une augmentation significative du taux d'oxydation des suies a été observée par de nombreux auteurs [7,41,54,59].

Dans leur étude déjà évoquée précédemment, Jacquot *et al.* [59] ont également étudié l'influence de l'oxygène sur la réaction entre le noir de carbone et le dioxyde d'azote. Quelle que soit la température d'étude, une accélération de la consommation du carbone est observée quand O₂ est ajouté au mélange gazeux. L'effet bénéfique de l'oxygène serait lié à la réaction de NO₂ avec les espèces intermédiaires issues de l'adsorption de O₂ pour former CO₂, CO et NO. En présence d'O₂, la formation de NO est aussi observée. L'oxydation simultanée du carbone par O₂ et NO₂ est appelée réaction coopérative et se déroule selon les réactions (I-5.1 et I-5.2) établies par les auteurs [54,59] :

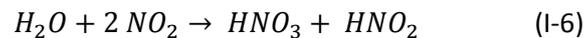


Les mécanismes de l'oxydation simultanée du carbone par NO₂ et O₂ sont donnés en Annexe 3.

VI.1.4. Impact des autres composés présents dans l'effluent

VI.1.4.a. Effet de l'eau

L'eau a un comportement très différent de celui de l'oxygène et du dioxyde d'azote. En effet, plusieurs études ont révélé que ce composé est un promoteur de la réaction d'oxydation des suies par NO_2 et O_2 [7,54,59] : H_2O agit comme un catalyseur sur la réaction directe (réactions I-2). Cet élément n'a en revanche pas d'impact sur la réaction coopérative (réactions I-5). L'effet catalytique de l'eau a été attribué à sa capacité à former les acides nitrique (HNO_3) et nitreux (HNO_2) par réaction avec NO_2 (réaction I-6) [52,54,59] :



Chughtai *et al.* [52] ajoutent que les HNO_2 formés peuvent ensuite réagir entre eux afin de libérer NO selon la réaction I-7 :

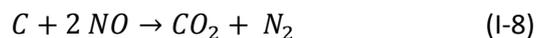


La présence de H_2O peut rendre l'oxydation des suies jusqu'à trois fois plus rapide [54]. L'effet promoteur de l'eau est cumulatif avec celui de l'oxygène. Cependant, l'effet catalytique de l'eau n'a d'impact significatif qu'à basse température et n'est plus proportionnel à la concentration en eau au-delà d'un certain seuil [59]. Pour Ivanova *et al.* [32], H_2O diminue l'influence de O_2 .

VI.1.4.b. Effet de NO, N_2O_4 et N_2O

A basse température, un mélange contenant NO et O_2 s'équilibre naturellement en formant du NO_2 et du N_2O_4 . Produit de nombreuses réactions (SCR et FAP), N_2O se retrouve également dans les échappements diesel. Ces autres composés azotés peuvent aussi jouer un rôle dans l'oxydation des suies. Leur contribution reste tout de même faible puisque leur effet est beaucoup plus restreint et leur quantité minime (sauf NO). Elle est donc, dans la majeure partie des cas, négligeable [33].

NO participe principalement à la combustion des suies par son oxydation en NO_2 (réaction I-1). Il peut toutefois réagir aussi directement avec le matériau carboné selon la réaction I-8 :



Cette réaction n'a lieu qu'à haute température ($T > 600$ °C). NO est par ailleurs capable de former des complexes de surface, mais ces derniers sont en général décomposés par l'oxygène avant de pouvoir réagir avec le carbone [33].

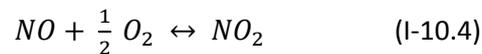
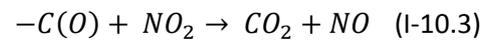
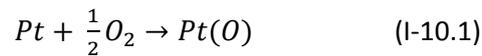
De même, N_2O réagit à haute température selon la réaction I-9 et son action est inhibée par O_2 (compétition dans l'adsorption) [33].



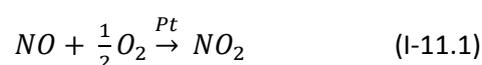
VI.2. Oxydation catalysée

Afin de favoriser l'oxydation des suies, de nombreux systèmes de dépollution utilisent des catalyseurs. Comme mentionné précédemment, ces derniers peuvent être placés sur le filtre ou directement à l'intérieur des suies et promeuvent, en règle générale, indirectement la combustion des suies par l'amélioration de l'oxydation de NO en NO₂. De nombreux éléments montrent une activité catalytique probante mais ceux à base d'oxyde de cérium, de fer et/ou de platine semblent être les plus efficaces et ainsi les plus répandus [33].

Jeguirim [54] a étudié l'oxydation du carbone par NO₂, O₂ et H₂O en présence d'un catalyseur contenant 1 % de Pt dans Al₂O₃. Il a déterminé que le catalyseur n'a pas d'effet significatif sur l'oxydation directe par NO₂ en absence ou en présence d'eau. En la seule présence de l'oxygène, le Pt n'a également pas d'effet significatif sur la vitesse d'oxydation des suies. Le catalyseur montre son effet promoteur en présence simultanée de NO₂ et O₂. Le platine est donc un catalyseur de la réaction dite coopérative. Le mécanisme proposé par Jeguirim [54] est résumé par les réactions I-10. L'oxygène se dissocie tout d'abord sur le platine selon I-10.1. Un transfert de l'oxygène vers le carbone est ensuite observé (réaction I-10.2). L'oxydation du carbone se déroule selon la réaction I-10.3. NO se réoxyde enfin en NO₂ (réaction I-10.4), ce qui lui permet de participer à nouveau à la réaction précédente.



Jelles *et al.* [58] se sont également penchés l'influence de la présence d'un catalyseur à base de platine (1 % Pt) en combinaison avec des suies dopées (Ce/Pt). L'oxydation de ces dernières par l'oxygène (10 % dans l'argon) en présence de NO (de 0 à 1500 ppm) a été expérimentée en isotherme (à 375 °C). Ils ont établi que la présence de métal dans les suies crée des sites supplémentaires pour l'oxydation des suies par l'oxygène. Ils ont supposé que O₂ subit tout d'abord une chimisorption dissociative créant des radicaux oxygène. Ces derniers vont conduire à la création de complexes oxygénés de surface qui, en se dissociant, vont former CO et CO₂. Cette dernière réaction est supposée être limitante. Les auteurs ont déterminé que le platine catalyse l'oxydation de NO en NO₂ (réaction I-11.1) et que le cérium joue le rôle de générateur de complexes oxygénés de surface et catalyse l'oxydation du carbone par NO₂ (réaction I-11.2). La réaction I-11.2 reformant du monoxyde d'azote, ce dernier peut à nouveau participer à la première réaction créant un cycle (Figure I- 22).



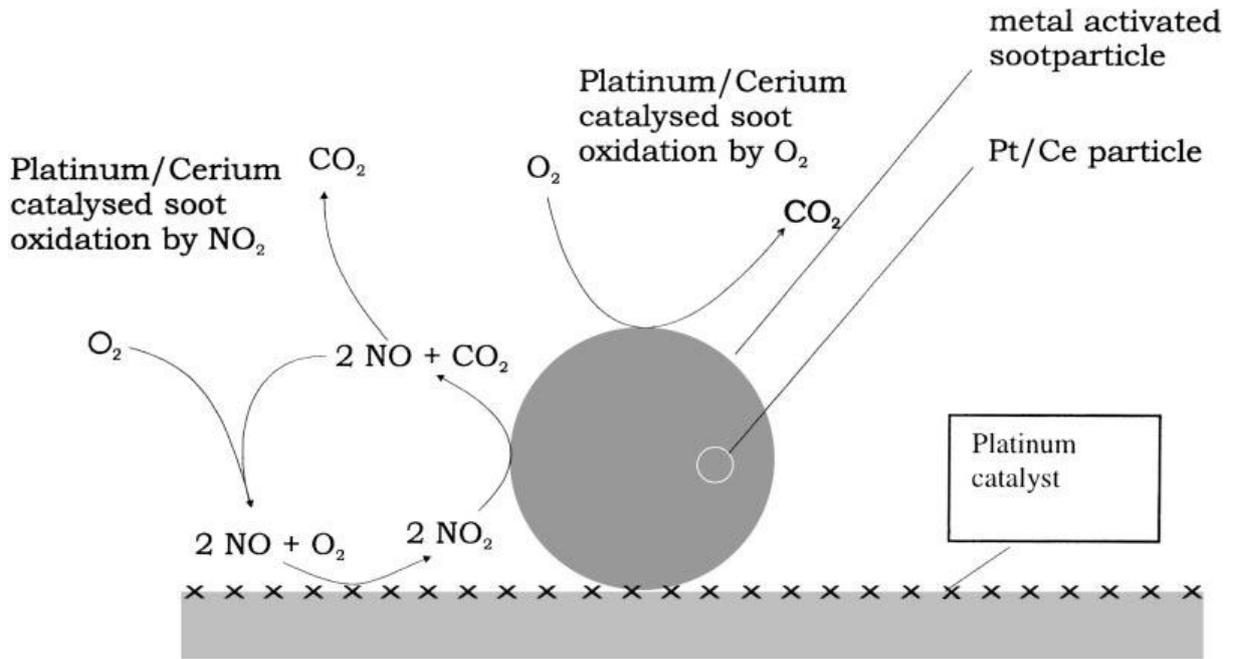


Figure I- 22 : Mécanisme d'oxydation des suies en présence de Pt et Ce par Jelles *et al.* [58]

Jelles *et al.* [58] ont de plus déterminé que l'emplacement du catalyseur à une importance : des taux d'oxydation différents ont été observés selon que le catalyseur soit placé sur ou en amont du filtre. En effet, lorsque que le platine se trouve en amont du filtre, le NO reformé après réaction de NO_2 ne peut plus entrer dans le cycle décrit dans la Figure I- 22. Le ratio NO/NO_2 et le taux d'oxydation des suies sont alors fortement affectés.

Ivanova *et al.* [32] ont étudié l'action simultanée du cérium et du platine sur l'oxydation des suies par l'intermédiaire d'un catalyseur $Pt-CeO_2/\theta-Al_2O_3$. Ils expliquent l'activité catalytique de ce dernier par la capacité de CeO_2 à fournir des oxygènes actifs. La cérium serait aussi apte à stabiliser l'état ionique du Pt.

Yamazaki *et al.* [57] ont de plus montré à l'aide de traceurs isotopiques que l'oxygène dérivé d'un catalyseur à base de cérium (CeO_2-Ag) est plus actif pour oxyder les suies que celui provenant directement de l'effluent.

VII. Impact des métaux alcalins sur l'oxydation des suies

Comme mentionné précédemment (voir III.), l'une des principales différences entre le biodiesel et le diesel classique est la présence d'impuretés de type métaux alcalins et alcalino-terreux. A long terme, il est attendu que ces impuretés se déposent dans le moteur ou dans les systèmes de post-traitement des effluents. Dans le cas du SCR à base de vanadium, ces éléments inorganiques sont des poisons très importants. Au contraire, pour la combustion des suies, ces éléments présentent une activité catalytique reconnue [12,22,32,48–50,53,55,56,60,61,64,75–82].

Les métaux alcalins provenant du carburant peuvent soit se déposer sur les parois du filtre à particules et interagir avec le catalyseur, soit être présents à l'intérieur même de la suie. En effet, lors de la formation des particules, ils peuvent agir comme précurseur ou s'adsorber sur leur surface lors de l'étape de croissance.

VII.1. Influence sur la réactivité des suies

VII.1.1. Présence des métaux alcalins sur la surface du catalyseur

VII.1.1.a. Effet catalytique

Le potassium étant un catalyseur pour l'oxydation du noir de carbone, de nombreuses publications se focalisent sur son étude [50,53,55,56,60,61,64,77–79,82]. Jiménez *et al.* [50] ont par exemple montré que l'introduction de KOH dans un catalyseur à base de MgO augmente fortement son activité. Ils ont pour cela imprégné à l'aide d'une solution aqueuse de KOH le catalyseur à hauteur de 5 wt% en K (moins de 3 wt% détecté en DRX). Du noir de carbone a été utilisé pour simuler la suie diesel. Deux types de contact pour le mélange catalyseur:suie (ratio 4:1) ont été testés : un contact faible (agitation des deux composants dans une bouteille) et un contact fort (mélange mécanique des éléments dans un mortier). Les résultats de thermogravimétrie sous air (Figure I- 23) montrent que, en présence de MgO seul, la température d'oxydation des suies n'est abaissée que de 30 °C, alors qu'en présence de MgO dopé au K, cette baisse est supérieure à 100 °C dans le cas d'un contact faible. En contact fort, cette dernière dépasse les 200 °C. Les auteurs ont aussi déterminé que l'ajout de K permet d'abaisser l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation des suies.

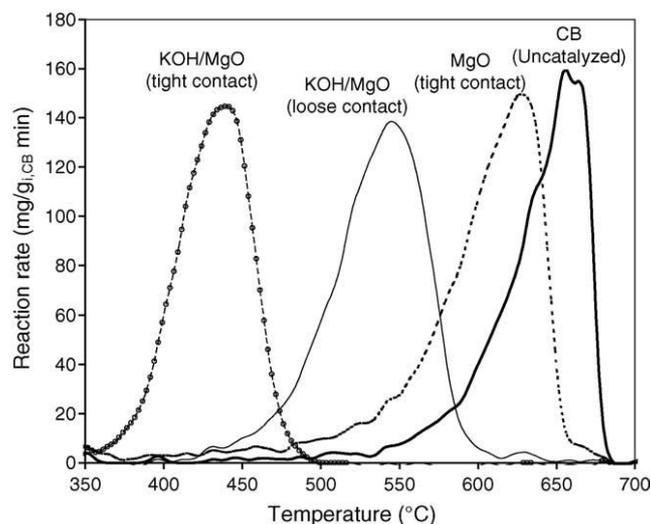


Figure I- 23 : Effet catalytique du potassium sur le catalyseur MgO vis-à-vis de l'oxydation du noir de carbone sous air [50]

Alors qu'en absence d'oxygène dans l'effluent gazeux, sous N_2 uniquement, MgO est incapable de catalyser l'oxydation du carbone, KOH/MgO abaisse la température d'ignition même en contact faible. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'augmentation du nombre d'oxygènes actifs présents sur la surface du catalyseur en présence de potassium. Ils ont également déterminé que K diminue la stabilité des carbonates pouvant s'adsorber sur la surface du catalyseur et qui peuvent inhiber la formation des oxygènes actifs [50].

Par un dopage de $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ par 0,5 mol% de KNO_3 , Zhu et Wang [63] présentent des résultats similaires. Le catalyseur a été imprégné par une solution aqueuse de nitrate de potassium, puis séché une nuit à 120 °C. L'activité catalytique et la disponibilité en oxygène sont améliorées par la présence de K et la stabilité des carbonates de surface est diminuée. Ces auteurs ont également mis en évidence que le contact suie-catalyseur est meilleur quand ce dernier contient K. En effet, le passage du contact faible à fort engendre une moindre modification de la température d'ignition des suies en présence de potassium : perte de 55 °C pour $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ contre 20 °C pour $0,5KNO_3-Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. Les auteurs expliquent cela par la fonte du sel de nitrate de potassium pendant le test catalytique, rendant plus grande la surface de contact entre le carbone et les sites catalytiques actifs.

Tikhomirov *et al.* [55] ont étudié l'impact du potassium sur l'activité de trois catalyseurs : CeO_2 , MnO_x-CeO_2 et TiO_2 . Ces derniers ont été imprégnés avec une solution aqueuse de KNO_3 pour atteindre un ratio molaire de M:K (avec M = Ce ou Ti) égale à 1:3, puis séchés à 120 °C et calcinés à 600 °C. L'imprégnation des catalyseurs par le métal alcalin entraîne une diminution significative de leur surface spécifique. Les suies étudiées ont été récoltées dans l'échappement d'un moteur diesel Euro II. La Figure I- 24 présente les profils TPO des catalyseurs non dopés (a) et dopés (b) réalisés sous un mélange gazeux contenant 10 % d' O_2 , 1000 ppm de NO et 3 % d' H_2O dans N_2 . Pour chaque expérience, 100 mg de catalyseur ont été mélangés avec 5 mg de suies (rapport 20:1) à l'aide d'une spatule (contact faible).

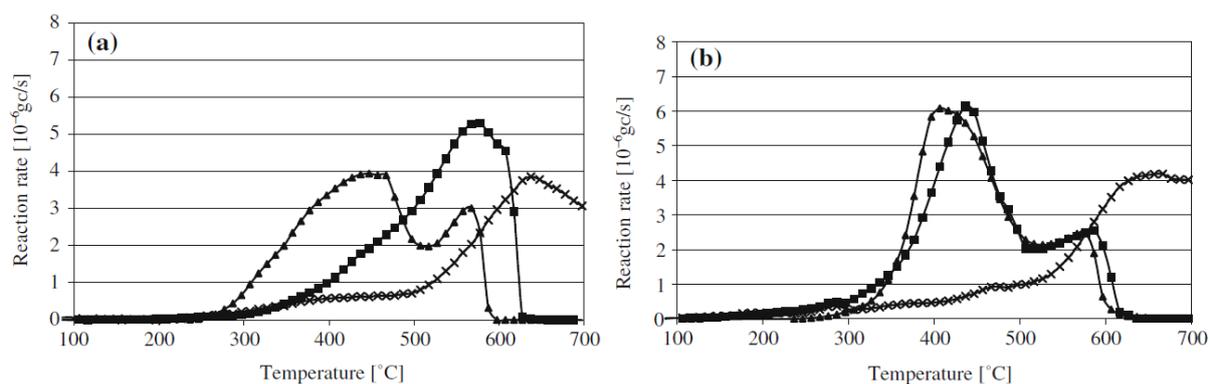


Figure I- 24 : Profil TPO de l'oxydation des suies pour les catalyseurs :

(▲) MnO_x-CeO₂, (■) CeO₂ et (x) TiO₂ non dopés (a) et dopés (b) par KNO₃ [55]

En l'absence de potassium, le catalyseur à base d'oxydes mixtes est le plus efficace pour oxyder les suies. Une fois dopés par KNO₃, les deux catalyseurs à base de cériine présentent des comportements similaires. Les températures d'oxydation sont abaissées pour les deux catalyseurs. La température d'ignition des suies en présence du catalyseur CeO₂-MnO_x est néanmoins augmentée de près de 50 °C. En revanche, TiO₂ se montre inactif pour l'oxydation des suies et son imprégnation par K n'entraîne pas de modification significative [55].

Les auteurs ont de plus observé que la température et le taux d'oxydation maximal des suies en présence d'un catalyseur dopé au KNO₃ ne change pas quand l'effluent gazeux est modifié (O₂, NO/O₂ ou NO₂). En accord avec Zhu et Wang [63], Tikhomirov *et al.* [55] imputent ce phénomène à l'amélioration du contact suie-catalyseur due à la fonte du sel de nitrate de potassium. La fonte de KNO₃ a de plus été visualisée par analyse DSC de KNO₃-CeO₂-MnO_x. La présence de potassium diminue en revanche la capacité du catalyseur à oxyder NO en NO₂. Mais cet impact négatif est aisément compensé par l'amélioration du contact.

Gross *et al.* [61] ont étudié l'activité catalytique de la cériine dopée par K, en fonction de la concentration en cet élément. Les auteurs ont imprégné CeO₂ à l'aide d'une solution aqueuse de KNO₃ à hauteur de 4, 7, 10 et 14 wt%. Les suies ont été obtenues par brûlage d'un carburant diesel commercial. Un contact fort et un ratio catalyseur:suie de 20:1 ont été choisis. Par comparaison des différents profils TPO obtenus pour les catalyseurs préparés sous un mélange gazeux contenant 6 % O₂ dans N₂, Gross *et al.* [61] ont mis en évidence l'existence d'une concentration optimale en métal alcalin égale à 7 wt%. Au-delà de cette concentration, la température d'ignition des suies augmente à nouveau. Les auteurs s'accordent aussi sur le fait que le potassium améliore l'activité catalytique de par sa grande mobilité, favorisant ainsi le contact avec la suie. A faible concentration, K est alors le composé limitant de la réaction. A forte concentration, la surface du catalyseur est entièrement recouverte par le métal dopant bloquant alors l'accès à l'oxygène des sites de cériine. En accord avec Jimenez *et al.* [50], ils ont également montré que la présence de potassium diminue l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de la suie par O₂.

A l'instar de Gross *et al.* [61], Aneggi *et al.* [56] ont étudié l'efficacité, vis-à-vis de l'oxydation du carbone, d'un catalyseur CeO_2 imprégné par différentes concentrations (3 à 13,5 %) de K mais ont de plus étendu leur étude à Na, Rb et Cs. Le mélange catalyseur:suie avec un ratio de 20:1 a été obtenu par mélange des deux composants dans un mortier (contact fort). Du noir de carbone a été utilisé comme suie modèle. La Figure I- 25 montre les résultats obtenus en TPO sous 6 % d'oxygène dans N_2 .

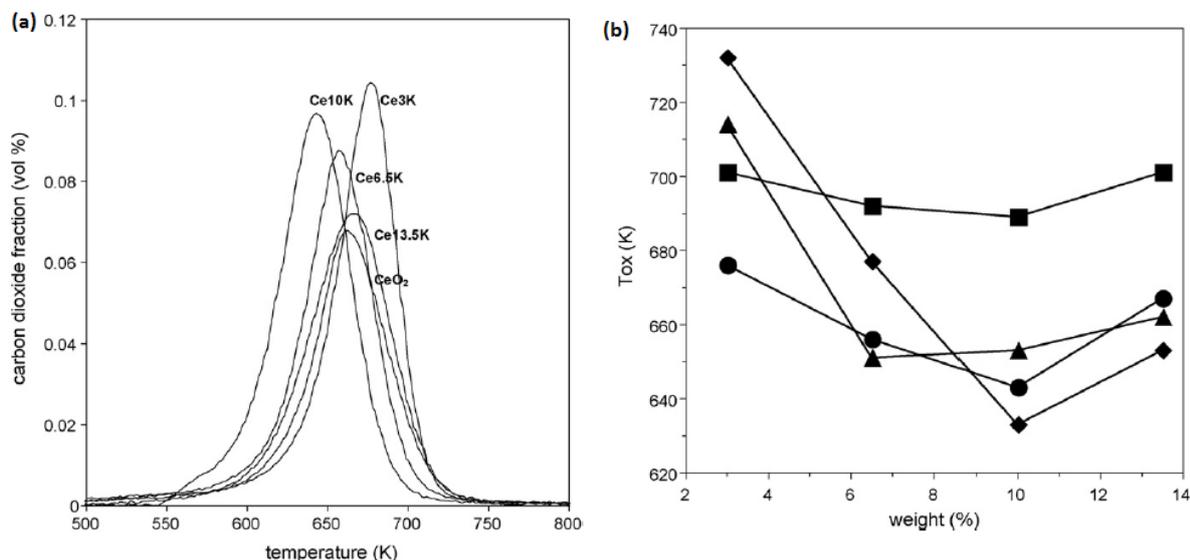


Figure I- 25 : (a) Profils TPO de CeO_2 dopée avec différentes quantités de K (KOH)

(b) Résultats TPO de CeO_2 dopée par différents éléments alcalins : Na = ■, K = ●, Rb = ▲, Cs = ◆ [56]

Sur la Figure I- 25 (a), il apparaît qu'une concentration minimale de 6,5 wt% de K est nécessaire pour obtenir une diminution de la température à laquelle l'oxydation est la plus importante. A l'inverse, au-delà de 10 wt%, l'effet bénéfique disparaît. Un comportement similaire est observé pour les trois éléments (Figure I- 25 (b)). Les meilleurs résultats sont observés, quel que soit le dopant, pour une concentration de 10 wt% (sauf pour Rb où elle est proche de 6 wt%). Le césium est l'élément permettant le plus fort abaissement de la température d'oxydation (- 200 °C environ). Une concentration optimale est à nouveau trouvée, même si celle-ci est différente de celle déterminée par Gross *et al.* [61]. Alinezhadchamazketi *et al.* [82] ont obtenu des résultats similaires par le dopage de $\text{Mn}_{0,02}\text{Ce}_{0,544}\text{Zr}_{0,256}\text{O}_2$ à hauteur de 5, 10 et 20 % de KNO_3 . La concentration optimale ayant été déterminée à 10 % de potassium. Aneggi *et al.* [56] expliquent l'existence de cette concentration plafond par la combinaison de deux phénomènes opposés. L'imprégnation de la cérine par des métaux alcalins entraîne une diminution de sa surface spécifique. Cette perte est d'autant plus forte, que la concentration en dopants est élevée. En parallèle, la présence de métaux alcalins favorise la formation de carbonates de surface fournissant de l'oxygène pour l'oxydation des suies. La quantité d'oxygène pouvant être fournie par ces métaux (mesurée en TPR) augmente avec leur concentration. Au-delà d'une concentration de 10 wt%, la quantité d'oxygène fournie atteint un plateau et reste constante.

Leur étude a de plus montré que l'effet catalytique de ces métaux alcalins apparaît également avec des supports du type TiO_2 et ZrO_2 [56], ce qui est en désaccord avec l'inactivité de l'oxyde de titane dopé observée par Tikhomirov *et al.* [55].

An et McGinn [53] ont étudié l'oxydation du noir de carbone sur quatre oxydes dopés aux métaux alcalins : $A_{2x}Cu_{1-x}Mn_2O_4$; $A_{2x}Cu_{1-x}Fe_2O_4$; $A_{2x}Co_{1-x}Mn_2O_4$; $A_{2x}Co_{1-x}Fe_2O_4$ (avec A = Li, Na, K ou Cs). Les précurseurs utilisés sont des nitrates. Après dépôt des métaux alcalins, les échantillons sont séchés pendant 2 h à 110 °C, puis portés à de plus hautes températures pour former l'oxyde. Un ratio noir de carbone:catalyseur de 1:9 est pris. L'activité catalytique des différents supports a été évaluée en thermogravimétrie sous air. La Figure I- 26 présente les températures d'ignition du carbone, en fonction de la concentration en métaux alcalins pour les différents systèmes. Quel que soit l'oxyde support, le potassium présente les meilleures capacités catalytiques. Lorsque la concentration en cet élément augmente, la température d'ignition du noir de carbone diminue, jusqu'à atteindre un palier quand une certaine teneur en K est dépassée (en accord avec Aneggi *et al.* [56]). Dans tous les cas, le lithium a très peu d'effet. L'impact des deux autres métaux dépend du système dans lequel ils se trouvent.

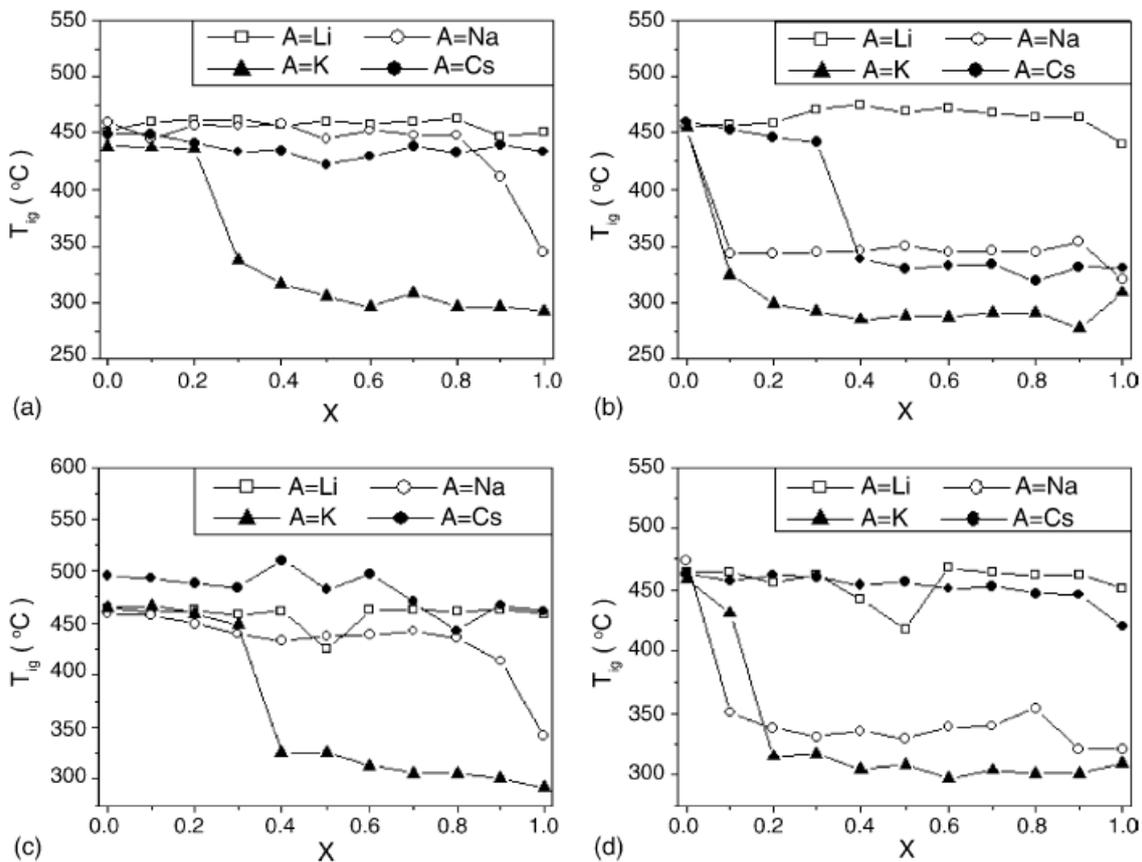


Figure I- 26 : Température d'ignition des suies en présence de différents catalyseurs

(a) $A_{2x}Cu_{1-x}Mn_2O_4$; (b) $A_{2x}Cu_{1-x}Fe_2O_4$; (c) $A_{2x}Co_{1-x}Mn_2O_4$; (d) $A_{2x}Co_{1-x}Fe_2O_4$ avec A = Li, Na, K ou Cs [53]

Enfin, Zhang et Zou [79] ont cherché à évaluer l'activité catalytique de carbonates d'alcalins, seuls ou en combinaison, pour l'oxydation du carbone. Ils ont pour cela imprégné des céramiques d'alumine avec Na_2CO_3 , K_2CO_3 et/ou Li_2CO_3 avec différents rapports molaires. Ces dernières ont ensuite été placées dans un échappement diesel, afin de les recouvrir de suies. En imprégnation seul, en accord avec les autres auteurs, K présente la meilleure activité catalytique. Les auteurs ont également mis

en évidence la transformation des carbonates en bicarbonates sous un traitement thermique. Lors de l'imprégnation simultanée de K et Na, la meilleure activité catalytique a été observée pour un rapport molaire Na:K de 1:1. Les auteurs attribuent cette meilleure réactivité à la formation de NaKCO_3 qui présente une meilleure activité catalytique. En revanche, cette phase diminue la stabilité thermique du catalyseur. L'ajout de lithium dans les catalyseurs Na:K n'entraîne pas une modification significative de leur réactivité.

VII.1.1.b. Impact sur la stabilité du catalyseur

Différents auteurs ont également cherché à étudier l'impact du dopage des catalyseurs par les métaux alcalins et alcalino-terreux sur leur stabilité thermique et chimique.

Aneggi *et al.* [56] ont expérimenté le vieillissement des catalyseurs, à l'aide de différents traitements thermiques à 750 °C : sous air pendant 12 et 50 h et sous un mélange air/eau pendant 50 h. La Figure I- 27 montre que les performances de la cérine dopée par K, Rb et Cs sont fortement impactées par les traitements thermiques. Cette baisse d'activité est expliquée par une perte des métaux alcalins en particulier en présence d'eau où la majorité des concentrations en métaux sont inférieures à 1 wt% (Figure I- 27). En revanche, les échantillons dopés au Na présentent de meilleures performances. Il est à noter que le rejet de ces éléments dans les gaz d'échappement pourrait provoquer un problème environnemental. An et McGinn [53] ont observé le même phénomène : à la suite de nombreux cycles catalytiques, une perte en K et par conséquent une perte d'activité de leurs catalyseurs a été observée.

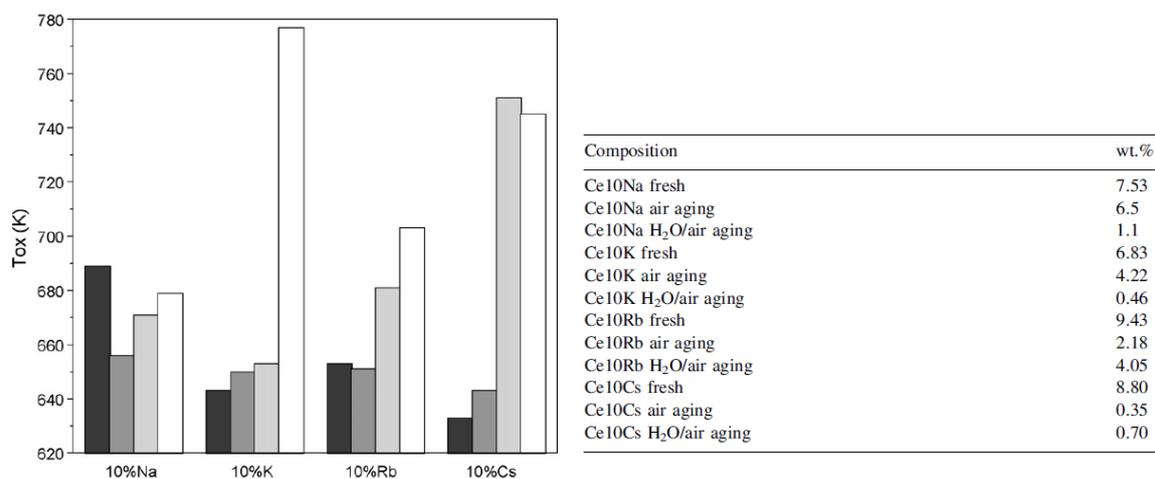


Figure I- 27 : Evolution de la température à laquelle l'oxydation est maximale en présence des différents catalyseurs (à gauche) et concentration en élément alcalins (à droite) après différents traitements thermiques : frais (noir), calciné 12 h sous air à 750 °C (gris foncé), calciné 50 h sous air à 750 °C (gris clair) et calciné 50 h sous un mélange air/eau (blanc) [56]

Jiménez *et al.* [50] ont montré des résultats contradictoires à ceux observés par Aneggi *et al.* [56] et An et McGinn [53]. Après plusieurs cycles catalytiques et traitements thermiques, leur catalyseur à base de KOH et MgO ne montre aucune modification de son activité, suggérant qu'aucune perte de K n'ait eu lieu. En revanche, les auteurs ne peuvent pas certifier l'absence de phénomène migratoire du potassium vers la surface.

Tikhomirov *et al.* [55] ont cherché à évaluer la résistance au soufre de leurs catalyseurs dopés au potassium. Pour cela, l'oxydation des suies dans un effluent contenant 10 ppm de SO_2 a été effectuée pendant plusieurs heures. Dopés ou non, les catalyseurs montrent peu de changement après 10 h d'exposition. Une perte totale d'activité pour les catalyseurs non imprégnés est observée pour 100 h d'exposition, alors que ceux contenant du potassium sont encore efficaces. D'après les auteurs, K réagirait préférentiellement avec SO_2 par rapport à Ce et Mn. En présence de potassium, ce dernier est donc attaqué en premier, protégeant les sites actifs du catalyseur et menant ainsi à une meilleure activité.

VII.1.1.c. Importance du précurseur

Des analyses DRX effectuées sur des oxydes contenant du potassium ont mis en évidence la présence de carbonates, d'oxydes et d'hydroxydes de cet élément [53]. Tous ces composés peuvent avoir une activité catalytique pour l'oxydation du carbone. De plus, il s'avère qu'ils n'ont pas la même réactivité comme l'ont démontré An et McGinn [53]. Ils ont pour cela réalisé des analyses thermogravimétriques de l'oxydation du noir de carbone en contact fort avec des sels de KOH, K_2CO_3 et KO_2 (rapport carbone:sel de 1:1). Les trois sels permettent un abaissement significatif de la température d'ignition du carbone mais KO_2 présente une meilleure activité (Figure I- 28). Il a de plus été montré que, dans le cadre des sels de métaux alcalins, l'anion semble avoir plus d'impact sur l'activité catalytique que le cation lui-même. Les sels alcalins d'acide faible sont de bons catalyseurs, alors que ceux d'acides forts ont une faible activité.

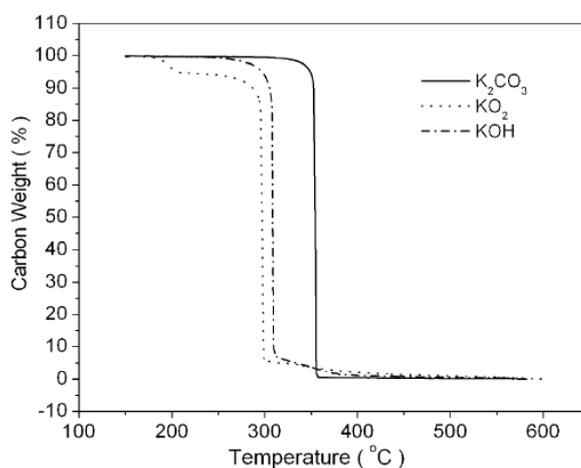


Figure I- 28 : Courbes TG du noir de carbone en contact fort avec K_2CO_3 , KO_2 ou KOH [53]

Le choix du précurseur pour l'imprégnation des métaux alcalins a donc un impact sur les performances du catalyseur. En effet, Aneggi *et al.* [56] ont montré que des échantillons dopés à partir de KOH et K_2CO_3 ont des activités similaires, alors que ceux imprégnés par KCl présentent des performances même inférieures à celles de la cérine seule. Dans le cas du chlorure de potassium, l'interaction entre K^+ et Cl^- serait trop forte pour permettre une interaction avec le carbone. Les activités proches de KOH et K_2CO_3 observées par Aneggi *et al.* [56] sont en désaccord avec les

résultats de An et McGinn [53]. Il est tout de même à noter que les premiers auteurs ont imprégné CeO_2 , alors que les seconds ont placé les sels alcalins en contact direct avec le noir de carbone.

Jimenez *et al.* [64] ont étudié la différence de réactivité entre MgO dopé par KNO_3 ou KOH à hauteur de 5 wt%. Que ce soit en thermogravimétrie ou en isotherme et en contact fort ou faible, KNO_3/MgO présente toujours une meilleure activité par rapport à KOH/MgO (Figure I- 29). KOH/MgO est plus sensible au type de contact.

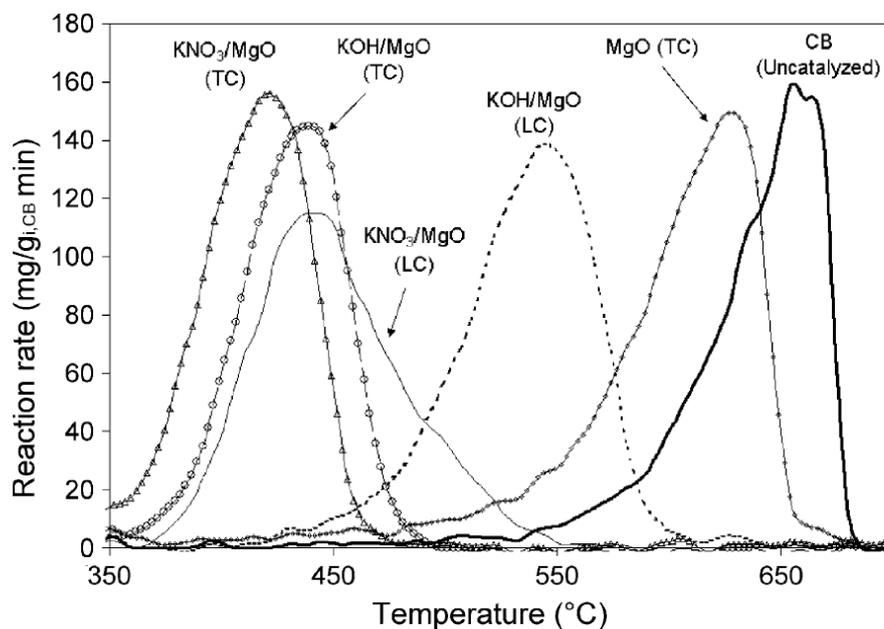


Figure I- 29 : Evolution de la vitesse de combustion de noir de carbone en fonction de la température sur différents supports en contact fort (TC) ou faible (LC) [64]

Des analyses DRX des deux catalyseurs ont montré la présence de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, K_2O et K_2CO_3 sur KOH/MgO et de KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ et MgO dans KNO_3/MgO . Dans ce dernier, K_2CO_3 a également été détecté mais en quantité plus faible que dans le catalyseur dopé par KOH. Les auteurs supposent aussi que les nitrates de surfaces, qui sont majoritaires dans KNO_3/MgO , sont capables d'oxyder directement la suie. L'énergie d'activation de l'oxydation du carbone en présence de KNO_3/MgO est aussi légèrement plus faible, ce qui suggère que les sites catalytiques sont plus actifs. La différence de réactivité des deux échantillons serait également liée à la basicité de la surface du catalyseur. La décomposition des carbonates se fait à des températures plus basses sur le catalyseur dopé au nitrate de potassium, ce qui implique que sa surface est plus basique [64]. Ogura *et al.* [81] lient également la réactivité des métaux alcalins à leur basicité : plus celle-ci est élevée, plus ils fournissent facilement des électrons et donc plus ils sont réactifs.

Legutko *et al.* [83] ont étudié l'impact du précurseur sur l'activité catalytique pour l'oxydation des suies d'un catalyseur Fe_3O_4 dopé au potassium. Les auteurs ont montré que le dopage par KOH, K_2CO_3 , KNO_3 et CH_3COOK conduit à une augmentation plus ou moins marquée de la réactivité de Fe_3O_4 , alors que K_2SO_4 entraîne une diminution de son activité catalytique. Il est remarquable que lors d'un deuxième cycle catalytique, le dopage par KNO_3 conduit à la même réactivité qu'avec K_2CO_3 . La meilleure combustion observée en présence de KNO_3 lors de sa première utilisation n'est ainsi pas imputée par les auteurs à une activité catalytique mais à la décomposition des anions NO_3^- en NO_2 ;

les nitrates ayant tous été consommés au cours du premier cycle. Pour Legutko *et al.* [83], le précurseur permettant d'obtenir la meilleure activité catalytique est ainsi K_2CO_3 .

L'activité catalytique pour l'oxydation des suies des métaux alcalins et alcalino-terreux est indéniable. Les principaux résultats de la littérature sont résumés dans le Tableau I- 5. De cette étude bibliographique, il ressort que les différents auteurs s'accordent sur les conclusions suivantes [50,53,55,56,61,63,64] :

- La température d'ignition des suies est abaissée en présence de métaux alcalins et alcalino-terreux au sein des catalyseurs.
- Le dopage des catalyseurs par ce type d'éléments entraîne une baisse de la surface spécifique, une diminution de la stabilité des carbonates de surface et une augmentation de la disponibilité en oxygènes actifs.
- Les catalyseurs dopés présentent une meilleure résistance à SO_2 .
- Aux plus hautes températures, une perte des métaux alcalins et alcalino-terreux est possible.
- Le choix du précurseur a un impact sur l'activité catalytique de l'élément dopé.

Il est tout de même à noter que les concentrations en métaux alcalins, ainsi que les rapports catalyseur:suie ne sont pas forcément représentatifs de la réalité et ont volontairement été choisis élevés, afin de permettre une meilleure visualisation des phénomènes.

Tableau I- 5 : Résumé des études réalisées concernant l'impact des métaux alcalins présent sur un support catalytique sur l'oxydation des suies, T_{igni} correspondant à la température d'ignition des suies et T_{ox} à la température de maximum d'oxydation

Suie	Expérimentation	Contact	T_{igni} (°C)	T_{ox} (°C)	Référence	
Monarch 430	- Imprégnation de MgO par KNO_3 et KOH à hauteur de 5wt% K - Rapport catalyseur:suie de 4:1 - TPO sous air	Faible	Monarch 430 :	500	637	Jiménez <i>et al.</i> [50,64]
			MgO- KNO_3 :	355	440	
		Fort	MgO-KOH :	400	545	
			MgO- KNO_3 :	< 350	421	
Printex-U	- Imprégnation de Al_2O_3 par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$, $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ et/ou $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ à hauteur de 5,4 wt% pour K, 20 wt% pour Ba et 1 wt% pour Pt - Rapport catalyseur:suie de 9:1 - TPO sous 3 % O_2 dans He	Faible	Al_2O_3 :	500	670	Matarrese <i>et al.</i> [62]
			Al_2O_3 -K :	400	550	
			Al_2O_3 -Ba :	500	680	
			Al_2O_3 -Pt :	500	580	
			Al_2O_3 -Pt-K :	400	510	
			Al_2O_3 -Pt-Ba :	475	640	
Printex-U	- Imprégnation de Al_2O_3 par des acétates des Na, K, Cs, Mg, Ca et Ba à une concentration de 1,4 mmol/ g_{cat} de métaux - Rapport catalyseur:suie de 9:1 - TPO sous 3 % O_2 dans He	Faible	Printex U :	425	700	Castoldi <i>et al.</i> [60]
			Al_2O_3 -Na :	400	580	
			Al_2O_3 -K :	300	550	
			Al_2O_3 -Cs :	300	500	
			Al_2O_3 -Mg :	425	660	
			Al_2O_3 -Ca :	425	690	
			Al_2O_3 -Ba :	425	700	
Printex-U	- Imprégnation de CeO_2 par KOH, NaOH, RbOH et CsOH, gamme de concentration de 3 à 13,5 wt% - Rapport catalyseur:suie de 20:1 - TPO sous 6 % O_2 dans N_2	Fort	CeO_2 :	/	660	Aneggi <i>et al.</i> [56]
			CeO_2 -10%Na :	/	690	
			CeO_2 -10%K :	/	645	
			CeO_2 -10%Rb :	/	650	
			CeO_2 -10%Cs :	/	635	
Suies diesel EURO III	- Imprégnation de CeO_2 et MnO_x - CeO_2 par KNO_3 à hauteur de 30 mol% - Rapport catalyseur:suie de 20:1 - TPO sous 10 % O_2 , 3 % H_2O et 1000 ppm NO dans N_2	Faible	CeO_2 :	300	550	Tikhomirov <i>et al.</i> [55]
			CeO_2 - KNO_3 :	300	425	
			MnO_x - CeO_2 :	275	425	
			MnO_x - CeO_2 - KNO_3 :	300	400	

Tableau I-5 (suite) : Résumé des études réalisées concernant l'impact des métaux alcalins présent sur un support catalytique sur l'oxydation des suies, T_{igni} correspondant à la température d'ignition des suies et T_{ox} à la température de maximum d'oxydation

Suie	Expérimentation	Contact	T_{igni} (°C)	T_{ox} (°C)	Référence	
Printex-U	- Imprégnation de $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ par KNO_3 à hauteur de 0,5 mol% - Rapport catalyseur:suie de 10:1 - TPO sous 10 % O_2 dans N_2		Printex-U :	490	600	Zhu et Wang [63]
		Faible	KNO_3 - $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$:	290	360	
		Fort	KNO_3 - $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$:	285	340	
Printex-V	- Dopage de $\text{Mn}_{0,2}\text{Ce}_{0,544}\text{Zr}_{0,256}\text{O}_2$ par KNO_3 à hauteur de 5, 10 et 20 % - Rapport catalyseur:suie de 10:1 - TPO sous 5 % O_2 dans N_2	Faible	Printex-V :	/	660	Alinezhadcha mazketi <i>et al.</i> [82]
			5K-20Mn-Ce-Zr :	450	580	
			10K-20Mn-Ce-Zr :	425	560	
		Fort	20K-20Mn-Ce-Zr :	450	580	
			5K-20Mn-Ce-Zr :	/	390	
			10K-20Mn-Ce-Zr :	/	390	
Printex-U	- Catalyseurs $\text{A}_{2x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{A}_{2x}\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{A}_{2x}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{A}_{2x}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ou Cs et $0 < X < 1$ - Rapport catalyseur:suie de 9:1 - TPO sous air	Faible	CuMn_2O_4 ou CoMn_2O_4 :	450	/	An et McGinn [53]
			$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$:	450	/	
			$\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$:	350	/	
			$\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$:	300	/	
			$\text{Cs}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$:	440	/	
			$\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$:	450	/	
			$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$:	325	/	
			$\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$:	315	/	
			$\text{Cs}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$:	340	/	

VII.1.2. Présence des métaux alcalins sur la suie

Lors de la formation des suies réelles, les métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent se trouver dans l'effluent gazeux et ainsi se déposer à la surface du catalyseur. Mais ils peuvent également se retrouver dans la composition même des suies en étant présents à l'intérieur et/ou sur la surface des particules de suie. Dans ces dernières configurations, ces éléments métalliques ne présentent pas le même impact catalytique que lorsqu'ils se trouvent sur le catalyseur.

Pour simuler ces effets, Castoldi *et al.* [60] ont comparé l'activité catalytique de métaux alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Cs, Mg, Ca et Ba) imprégnés sur un support catalytique (alumine) ou directement sur du noir de carbone. L'alumine a été dopée à hauteur de 1,4 mmol/g et le noir de carbone par 1,1 mmol/g à l'aide d'acétates de Na, K, Cs, Mg, Ca et Ba. Un ratio catalyseur:suie de 9:1 a été expérimenté. La Figure I- 30 résume les résultats de TPO (sous 3 % O₂) obtenus pour les deux configurations.

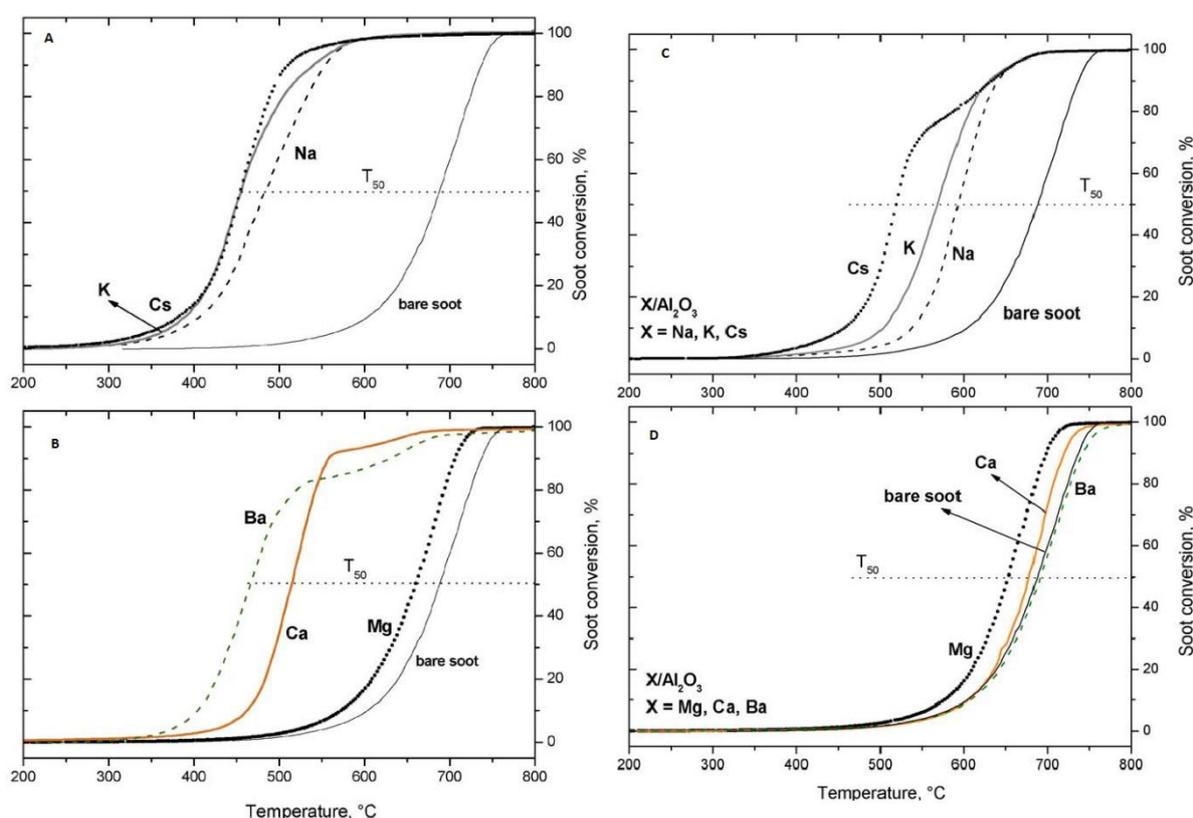


Figure I- 30 : TPO de (A,B) noir de carbone dopé et de (C,D) noir de carbone sur de l'alumine dopée [60]

Comme lors de l'imprégnation des catalyseurs, quand le noir de carbone est dopé, la combustion est fortement aidée par la présence d'oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux (Figure I- 30, A et B). L'ordre d'efficacité des métaux est le suivant : Cs > K > Ba > Na > Ca > Mg. Les auteurs ont de plus montré une corrélation entre électronégativité et activité catalytique. Legukto *et al.* [77] ont également mis en évidence une relation entre la réactivité des métaux alcalins et leur propriété chimique. En effet, par l'étude du dopage de Fe₃O₄ par des carbonates de métaux alcalins (Li, Na, K, Cs) une corrélation entre activité catalytique et potentiel d'ionisation a été établie [77]. L'ajout de ces éléments améliore aussi la sélectivité à CO₂ [60].

En imprégnation sur l'alumine, les métaux ont en revanche des efficacités différentes : $Cs > K > Na > Mg > Ca > Ba$. Lorsqu'ils sont imprégnés sur l'alumine, les métaux alcalino-terreux n'améliorent presque pas l'oxydation du noir de carbone (Figure I- 30, D). Dans cette configuration, la réactivité est limitée par l'efficacité du contact suie-sites actifs. Les métaux alcalins étant très mobiles, le contact est conservé et ils montrent encore une activité catalytique significative (Figure I- 30, C). Ces auteurs mettent de plus en évidence que ces éléments sont réactifs, même en l'absence de support catalytique : ils possèdent une réactivité intrinsèque. Cs et K seraient même plus performants que les métaux nobles (notamment Pt).

Une étude similaire a été réalisée par Matarrese *et al.* [62] avec le potassium, le baryum et le platine. De l'alumine et du noir de carbone ont été imprégnés à hauteur de 20 wt% en Ba, 5,4 wt% de K et/ou 1 wt% de Pt. La réactivité des différents systèmes (K/X, Pt/X, Ba/X, Pt-K/X et Pt-Ba/X, où X représente le support alumine ou la suie) a été évaluée en TPO en lit fixe traversé sous 3 % d'O₂ dans He. En accord avec les résultats présentés par Castoldi *et al.* [60], quelle que soit la configuration, l'imprégnation sur le carbone entraîne une diminution plus conséquente de la température d'ignition de la suie (Figure I- 31). En cas de dopage par un seul élément, K est à nouveau l'élément présentant la plus grande activité catalytique ; il est même plus efficace que le platine. Ba/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃ présentent des températures d'ignition proches, mais l'oxydation du carbone en présence de platine est plus rapide. Lors de l'imprégnation simultanée de Pt et K, un effet de synergie du potassium est observé : le pic de combustion apparaît avant 400 °C.

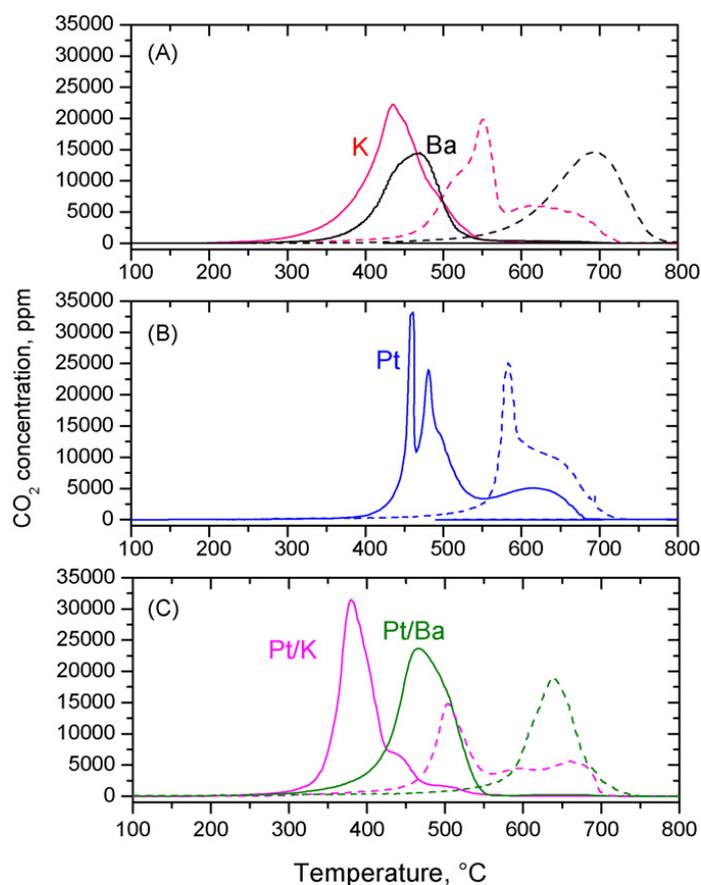


Figure I- 31 : Emissions de CO₂ en fonction de la température durant l'oxydation du noir de carbone en présence de K, Pt et/ou Ba sur le catalyseur (lignes en pointillés) ou sur la suie (lignes pleines) [62]

L'ajout de 1000 ppm de NO dans l'effluent permet d'atteindre des températures d'ignition encore plus faibles dans le cas de l'alumine dopée. Cette diminution est plus significative avec les échantillons contenant du platine. Après une exposition à NO, des espèces nitrates de surface peuvent se former sur Pt-K/Al₂O₃ et Pt-Ba/Al₂O₃. A l'instar de Jimenez *et al.* [64], les auteurs suggèrent que ces nitrates sont capables d'oxyder directement le carbone. La présence de monoxyde d'azote dans l'effluent n'engendre en revanche aucune modification significative lors du dopage du noir de carbone. Matarrese *et al.* [62] suggèrent que, dans cette configuration de contact fort, la réactivité des métaux dopants est si élevée que la participation de NO₂ (provenant de l'oxydation de NO) dans la réaction n'entraîne pas un effet bénéfique supplémentaire.

La littérature prouve ainsi que l'activité catalytique des métaux alcalins est amplifiée lorsque ces derniers se trouvent directement sur la surface des suies comme le démontre les résultats rassemblés dans le Tableau I- 6.

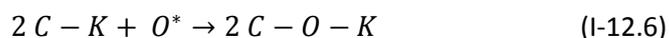
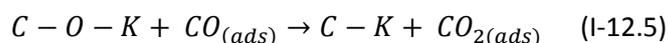
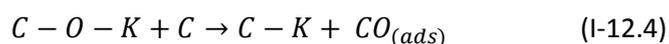
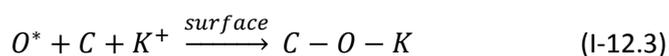
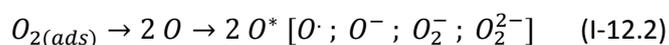
Suie	Expérimentation		T _{igni} (°C)	T _{ox} (°C)	Référence
Printex U	- Imprégnation de Printex-U par CH ₃ CO ₂ K, CH ₃ CO ₂ Ba et/ou Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂ à hauteur de 5,4 wt% de K, 20 wt% de Ba et 1 wt% de Pt TPO sous 3 % O ₂ dans N ₂	CB-K :	250	425	Matarrese <i>et al.</i> [62]
		CB-Ba :	340	460	
		CB-Pt :	390	460	
		CB-Pt-K :	300	375	
		CB-Pt-Ba :	300	460	
Printex U	- Imprégnation de Printex-U par des acétates de Na, K, Cs, Mg, Ca et Ba à une concentration de 1,4 mmol/g TPO sous 3 % O ₂ dans N ₂	Printex U :	425	670	Castoldi <i>et al.</i> [60]
		CB-Na :	280	475	
		CB-K :	260	450	
		CB-Cs :	250	450	
		CB-Mg :	440	650	
		CB-Ca :	350	500	
CB-Ba :	295	450			

Tableau I- 6 : Résumé des études réalisées concernant l'impact des métaux alcalins présent sur les suies sur l'oxydation de ces dernières, T_{igni} correspondant à la température d'ignition des suies et T_{ox} à la température de maximum d'oxydation

VII.2. Mécanisme réactionnel en présence de métaux alcalins

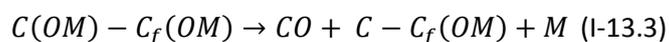
Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que l'amélioration de l'activité des catalyseurs pour l'oxydation des suies en présence de métaux alcalins serait liée à une augmentation du contact catalyseur/suie via la grande mobilité de surface de ces composés [49,53,55,56,61].

Zhu et Wang [63] ont déterminé que l'ajout de KNO_3 sur un catalyseur $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ entraîne la formation de carbonates de surface et d'oxygènes actifs. En effet, le potassium promeut l'adsorption de l'oxygène gazeux ($\text{O}_{2(\text{ads})}$), ainsi que sa dissociation en espèces oxygènes de surface notés O^* (réactions I-12.1 et I-12.2). Des complexes carbonés de surface sont ensuite créés par transfert de O^* à la surface de la suie (réaction I-12.3). Ces intermédiaires réagissent alors avec un autre carbone de la suie pour former CO_2 (réactions I-12.4 et I-12.5). Enfin, le complexe est réoxydé par O^* (réaction I-12.6) pour lui permettre de participer à nouveau au cycle.



Aneggi *et al.* [56], dans leur étude de l'effet catalytique de quatre métaux alcalins (K, Na, Cs et Rb), ont proposé un mécanisme similaire à celui de Zhu et Wang [63]. En plus de ce mécanisme impliquant des carbonates, ils ont également proposé un mécanisme de type rédox. En effet, l'oxyde de potassium ($\text{K}_x\text{O}_y/\text{K}_x\text{O}_{y+1}$) permettrait de restaurer le cycle d'oxydoréduction du cérium ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$). K_xO_y serait tout d'abord oxydé par O_2 pour donner K_xO_{y+1} . Un transfert d'oxygène aurait ensuite lieu entre K_xO_{y+1} et la cérine réduite, afin de reformer CeO_2 et de lui permettre de participer à nouveau à la réaction d'oxydation des suies. Ce type de mécanisme est en accord avec la corrélation électronégativité-réactivité des métaux alcalins.

A l'instar d'Aneggi *et al.* [56], Castoldi *et al.* [60] proposent un mécanisme de type rédox. OM symbolise les composés intermédiaires oxygénés formés à partir du métal alcalin comme les carbonates, les oxydes, les superoxydes et les phénolates. Le mécanisme suivant (réactions I-13) a été proposé :



C_f représente un site de carbone libre pour la chimisorption de l'oxygène. M correspond à la forme réduite d'un composé alcalin oxygéné. Le métal alcalin permet un meilleur transfert de l'oxygène grâce à son effet électro-donneur. Ainsi, plus le métal est électropositif, plus il est efficace [12,49,56,60].

Pour Gross *et al.* [61], le mécanisme d'oxydation des suies en présence de métaux alcalins se fait par l'intermédiaire de « superoxydes » et de peroxydes, dont la concentration détermine la vitesse de réaction. La Figure I- 32 et les réactions I-14 décrivent le mécanisme proposé par ces auteurs. La formation des superoxydes et des peroxydes se fait par l'oxydation de CeO₂ (réactions I-14.1 et I-14.2). Ils réagissent ensuite avec le carbone assisté par KNO₃ pour donner du K₂CO₃ (réaction I-14.4). Il y a dégagement de CO₂ par décomposition du carbonate (réaction I-14.5). La réaction I-14.6 représente la diffusion du potassium sur la surface du catalyseur qui peut ainsi réagir avec NO₂⁻ (réaction I-14.7). La suie peut aussi être directement oxydée par le peroxyde (réaction I-14.8). La création d'un modèle à partir de ce mécanisme a donné une bonne représentation des phénomènes observés expérimentalement.

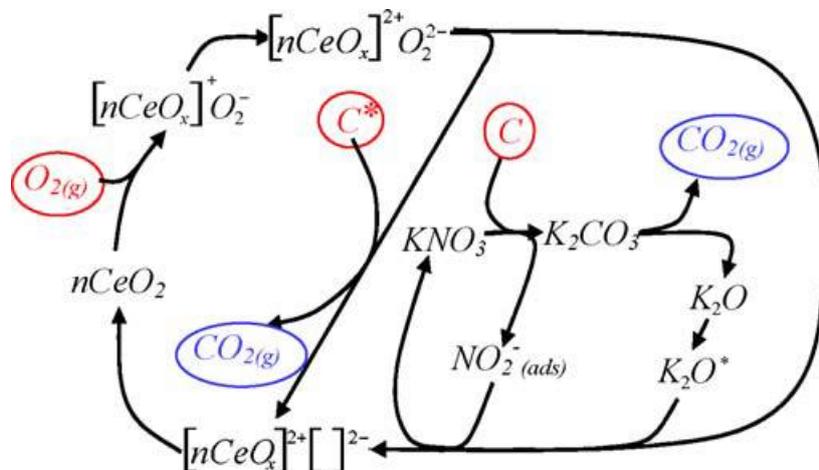
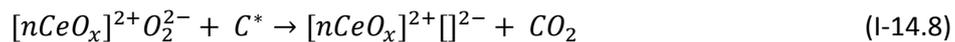
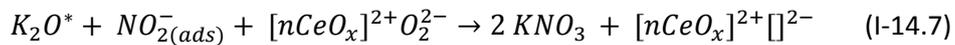
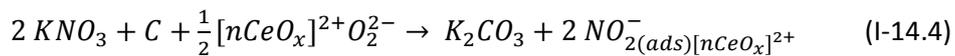


Figure I- 32 : Proposition du mécanisme d'oxydation des suies sur de la cérine dopée au K [61]

Li *et al.* [80] ont montré grâce à la spectrométrie photoélectronique UV (UPS), que la structure électronique des suies est modifiée en présence de potassium. Pour ces auteurs, cela confirme le mécanisme de type spillover et ainsi la capacité de K^+ à attirer l'oxygène gazeux pour l'activer et le transférer à la phase carbonée. Ils ont également mis en évidence la présence d'un intermédiaire de réaction de type cétène et ce quel que soit le support catalytique (MgO , SiO_2 , CeO_2 ou ZrO_2).

L'implication des métaux alcalins dans le mécanisme d'oxydation des suies n'est pas clairement définie. La majorité des publications s'accordent tout de même sur le fait que ces éléments facilitent le transfert ou la formation des oxygènes actifs [56,60,61,63,64,80,81].

VIII. Impact des cendres sur l'oxydation des suies

Dans les échappements diesel, les cendres sont généralement composées d'un ou plusieurs sulfates, phosphates ou oxydes de Ca, Zn, Cr, Cu, Ni ou Al. Le calcium, le magnésium, le zinc, le soufre, le bore et le molybdène proviennent principalement des huiles moteur (qui sont la source principale de cendres dans le moteur). En revanche, en présence de biodiesel, des éléments tels que le sodium, le potassium et le phosphore seront présents en plus grandes quantités. Comme énoncé précédemment l'accumulation des cendres représente l'un des problèmes majeurs des filtres à particules.

La présence d'impuretés dans le biodiesel peut en effet conduire à la formation de grandes quantités de cendres [4,21,22,38]. Ces dernières peuvent détériorer le FAP par blocage des pores, pénétration dans les parois du monolithe et/ou réaction avec le washcoat. Liati *et al.* [38] ont montré, via l'utilisation de la microscopie optique, d'imagerie SEM et de l'EDX, que l'utilisation de biodiesel contribue à la formation de cendres. Ces dernières contiennent des éléments tels que Mg, Zn, Fe, Al, Na, K et, majoritairement Ca, S (lié au calcium) et P. Brookshear *et al.* [4] ont étudié l'impact du sodium sur les différents systèmes de dépollution présents dans un véhicule poids lourds. Ils ont pour cela recréé sur banc moteur un vieillissement de plus de 700 000 km accéléré à l'aide de B20 dopé en Na et S (à partir de dioctylsulfosuccinate). Le FAP étudié est un monolithe de cordiérite non catalysée. Ils ont montré que l'accumulation des cendres entraîne l'encrassement des canaux du filtre et donc une perte d'efficacité (Figure I- 33). Ils ont également déterminé que le sodium peut pénétrer dans les parois, mais qu'il est majoritairement localisé dans des bouchons de cendres. Des concentrations plus élevées en Ca et en P ont également été trouvées.

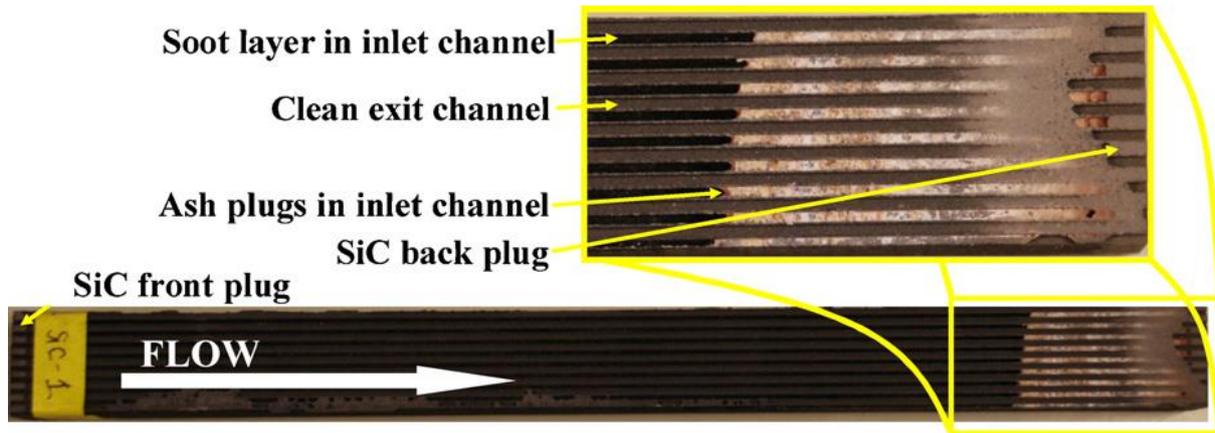


Figure I- 33 : Coupe d'un FAP encrassé de cendres [4]

Ishizawa *et al.* [46] ont cherché à montrer l'impact du type de régénération (active ou passive) sur le mode d'accumulation des cendres. En effet, au cours d'une régénération passive, les cendres se déposent uniformément dans les canaux de leur entrée à leur sortie (Figure I- 34). Lors d'une régénération active, les cendres vont majoritairement s'accumuler en sortie du filtre (Figure I- 34). Les auteurs ont également mis en évidence un lien entre la température de régénération et la taille des particules de cendres : plus la température est élevée, plus les particules de cendres sont grandes. Il est à noter que, lors de la montée en température, les cendres déjà présentes dans le filtre peuvent s'agglomérer pour former de plus grandes particules. La taille de ces dernières est donc liée à l'historique thermique global du filtre.

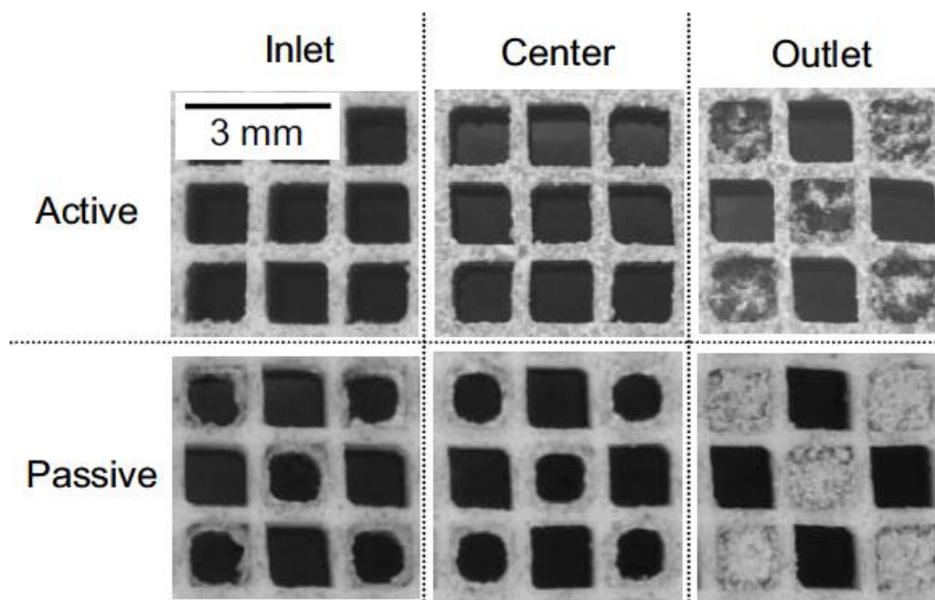


Figure I- 34 : Accumulation des cendres dans le filtre à particules en cas de régénération active et passive [46]

Les auteurs ont ainsi proposé deux mécanismes pour expliquer le mode d'accumulation des cendres au sein du filtre (Figure I- 35). Dans le cas de la régénération passive, une couche de cendres fines se forme sur les parois du filtre à particules. A terme, cette couche peut conduire à un blocage total des pores du filtre pouvant entraîner une forte surpression.

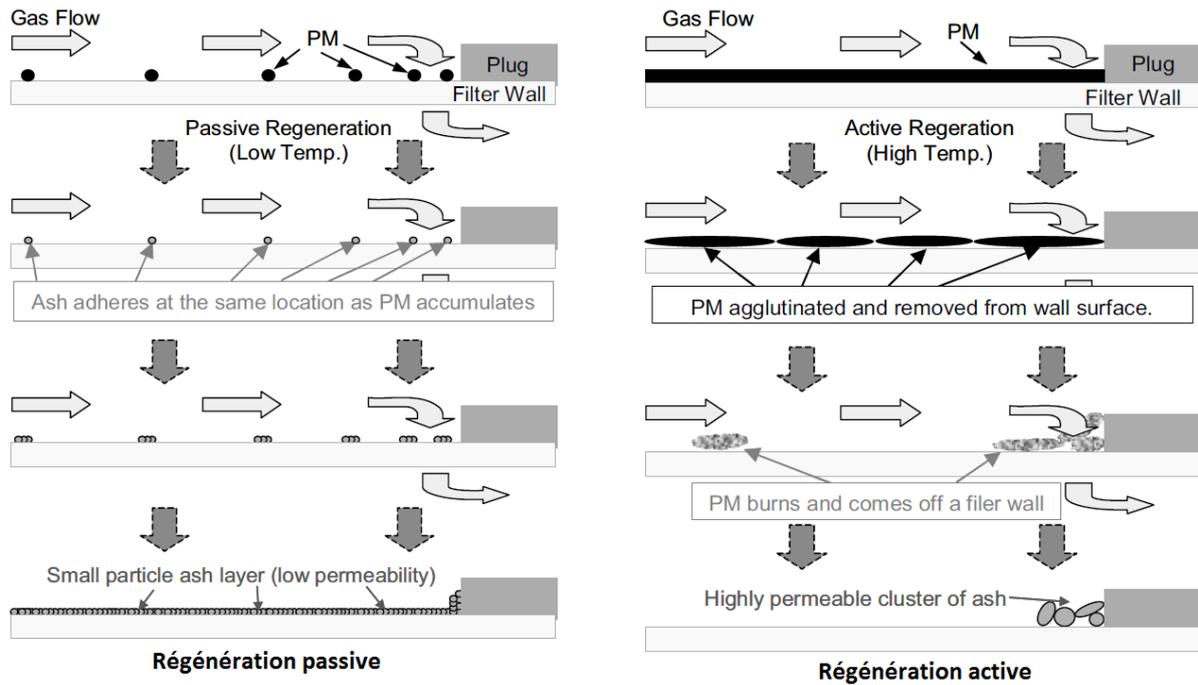


Figure I- 35 : Mécanismes d'accumulation des cendres en fonction du type de régénération [46]

Yamazaki *et al.* [57] ont étudié l'impact de cette couche de cendres sur la cinétique d'oxydation des suies. Ces derniers ont expérimenté l'oxydation du noir de carbone dans la configuration décrite en Figure I- 36. Le catalyseur utilisé est composé de CeO_2 et d'argent et a été préparé par co-précipitation de nitrates de cérium et d'argent. Pour modéliser les cendres, les auteurs ont décidé d'utiliser de l'alumine et du sulfate de calcium, car ces deux composés sont inertes pour l'oxydation des suies. Enfin, la plaque de cordiérite empêche toute diffusion directe d' O_2 vers le catalyseur. Dans cette configuration, l'oxydation des suies est déterminée par la diffusion de l'oxygène à travers les différentes couches et non au sein de la phase gaz.

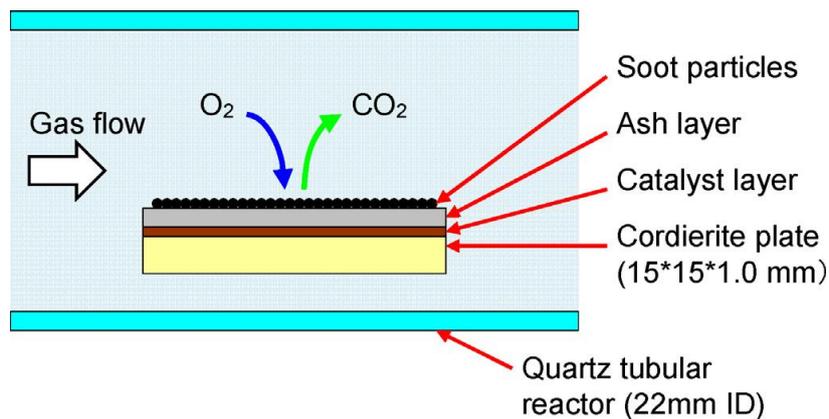


Figure I- 36 : Configuration suies-cendres-catalyseurs de Yamazaki *et al.* [57]

Yamazaki *et al.* [57] ont effectué des TPO pour différentes épaisseurs de cendres (0, 25, 50 et 100 μm) sous 10 % d' O_2 dans He. La Figure I- 37 montre, qu'en présence d'une couche de cendres de 25 ou 50 μm , il est encore possible d'atteindre une température d'oxydation inférieure à celle obtenue en l'absence de catalyseur. Ce dernier est donc toujours capable d'oxyder les suies sans être

en contact direct avec le matériau carboné pour une épaisseur de cendres inférieures à 50 μm et ce, quel que soit le type de cendres. Au-dessus de 600 $^{\circ}\text{C}$, les suies s'oxydent naturellement, l'activité catalytique de $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ est totalement inhibée par une couche de 100 μm de cendres. Avec un catalyseur uniquement à base de cérine, une couche de cendres de 15 μm seulement suffit à rendre le catalyseur inactif.

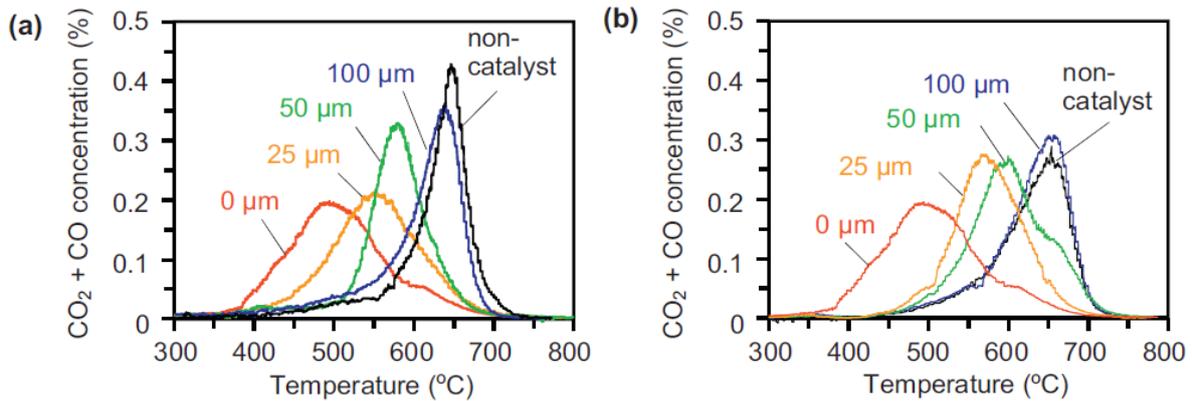


Figure I-37 : Profils TPO pour différentes épaisseurs de cendres de types (a) Al_2O_3 ou (b) CaSO_4 [57]

Afin d'expliquer l'activité de ce catalyseur même en présence d'une couche de cendres, les auteurs ont proposé un mécanisme dans lequel les oxygènes actifs peuvent diffuser à travers les cendres (Figure I-38). L'oxygène gazeux s'adsorbe tout d'abord sur les sites Ag puis se déplace via l'interface sur un site CeO_2 où il est transformé en oxygène actifs O_2^- . Ce dernier est ensuite capable de migrer vers la surface des suies pour les oxyder en diffusant à travers la couche de cendres [57].

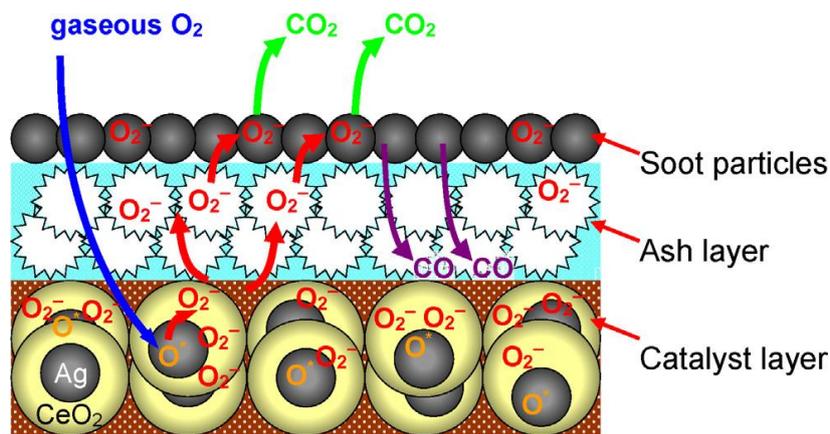


Figure I-38 : Mécanisme d'oxydation des suies en présence de cendres d'après Yamazaki *et al.* [57]

Yamazaki *et al.* [57] se sont volontairement placés dans le cas de cendres inertes. Or, dans les échappements moteur, celles-ci peuvent contenir de nombreux éléments métalliques actifs et plus particulièrement en présence de biocarburants. Il est alors raisonnable de penser que dans le cadre

d'un moteur alimenté en biodiesel, les cendres présentes dans des proportions raisonnables peuvent améliorer la régénération du filtre.

Afin de modéliser l'action des cendres, Hansen *et al.* [48] ont mélangé leur catalyseur à différents sels dissous : CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , KCl , K_2SO_4 , K_3PO_4 , K_2CO_3 , NaCl , Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , Na_2CO_3 et $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Le catalyseur utilisé est un catalyseur commercial contenant environ 2 % de Pt, 20 % de CeO_2 et 78 % de TiO_2 . La Figure I- 39 montre que les carbonates de sodium et potassium permettent le meilleur gain d'activité. Les auteurs expliquent cela par la décomposition du carbonate conduisant à la formation d'oxydes et de peroxydes actifs de métaux alcalins sur la surface du catalyseur. En revanche, le carbonate de calcium entraîne une perte d'efficacité, de même que les sulfates et le phosphate de calcium. Les auteurs ont conclu que les « espèces cendres » provenant de l'huile moteur ont un effet néfaste, alors que celles provenant du biodiesel sont bénéfiques.

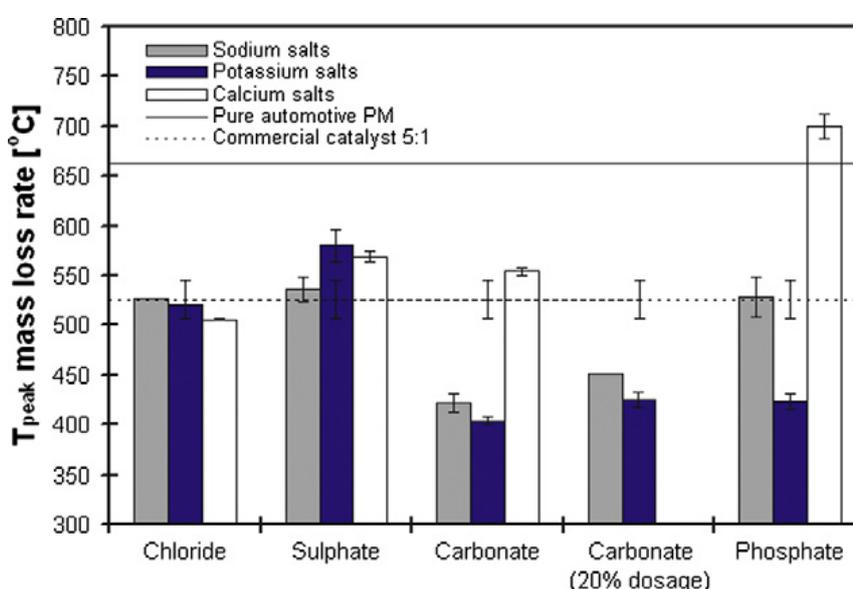


Figure I- 39 : T_{pic} des maximums de perte en masse sous 10 % O_2 pour les différents mélanges suie/catalyseur/sels (1:5:2,5) [48]

Dans son étude sur l'influence de cendres provenant des huiles lubrifiantes sur le filtre à particules, Murray [84] a observé que leur présence ne modifie pas les énergies d'activation des réactions de régénération active ou passive. Il en a conclu que les cendres n'altèrent donc pas les deux types de régénérations du FAP. La capacité du filtre à convertir NO en NO_2 est en revanche significativement impactée.

Conclusion

La technologie du filtre à particules est à ce jour bien développée et est tout à fait compatible avec l'utilisation du biodiesel. Des ajustements pourraient tout de même être mis en place pour remédier, par exemple, au fort chargement en cendres lié à ce type de carburant.

Le biodiesel a un impact très bénéfique sur les émissions en particules du moteur diesel. En effet, il a été prouvé que, grâce à sa forte teneur en oxygène, la combustion au sein de la chambre d'injection est améliorée. Les précurseurs capables d'initier la formation des suies se retrouvent donc en quantité moindre et la production totale de suies est ainsi abaissée.

La morphologie des suies est également modifiée en présence de biodiesel. Ce carburant mène à la formation de particules carbonées moins ordonnées et qui par conséquent brûlent mieux que leur équivalent diesel classique. Elles sont aussi moins toxiques car la quantité de composés organiques adsorbés à leur surface est plus faible. Enfin, les suies biodiesel ont aussi la particularité de contenir des quantités significatives de métaux alcalins et alcalino-terreux.

Ces traces métalliques proviennent du carburant renouvelable. Elles peuvent donc se retrouver au sein de la suie ou se déposer à la surface du filtre à particules. Les métaux alcalins et alcalino-terreux possèdent une activité catalytique reconnue pour l'oxydation du carbone par l'oxygène (régénération active). Une température d'ignition plus faible et une oxydation plus rapide peuvent être obtenues en présence de tels éléments. Le potassium se trouve être le métal le plus performant.

A ce jour, les études s'intéressent principalement à l'impact des métaux alcalins sur l'oxydation des suies lorsqu'ils sont présents dans la composition du catalyseur et non dans celle des suies. De plus, la littérature traite principalement de la réactivité des suies dans des conditions de régénération active. Or, pour éviter une surconsommation du moteur ou une usure prématurée du filtre, il est préférable de favoriser les régénérations passives du filtre à particules. C'est pour cela que ces travaux de thèse se focaliseront sur l'étude de l'impact de la présence, dans la composition même des suies, d'éléments inorganiques, tels que le sodium, le potassium et le phosphore sur leurs caractéristiques et leur réactivité vis-à-vis de la réaction C-NO₂.

Références

- [1] Direction générale des Infrastructures, des Transports et de la Mer - Des véhicules aux normes pour réduire la pollution de l'air., (2011).
- [2] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines, *J. Environ. Manage.* 154 (2015) 225–258. doi:10.1016/j.jenvman.2015.02.027.
- [3] DieselNet, (n.d.). <https://www.dieselnet.com/> (accessed May 27, 2015).
- [4] D.W. Brookshear, K. Nguyen, T.J. Toops, B.G. Bunting, W.F. Rohr, J. Howe, Investigation of the effects of biodiesel-based Na on emissions control components, *Catal. Today.* 184 (2012) 205–218. doi:10.1016/j.cattod.2011.12.001.
- [5] G.A. Stratakis, A.M. Stamatelos, Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel, *Combust. Flame.* 132 (2003) 157–169. doi:10.1016/S0010-2180(02)00432-7.
- [6] G. Plassat, L. Guillon, Technologies et carburants pour les véhicules lourds : Optibus tome1 - Chapitre 5. Les filtres à particules (FAP), Rapp. ADEME. (2005).
- [7] N. Zouaoui, M. Labaki, M. Jeguirim, Diesel soot oxidation by nitrogen dioxide, oxygen and water under engine exhaust conditions: Kinetics data related to the reaction mechanism, *Comptes Rendus Chim.* 17 (2014) 672–680. doi:10.1016/j.crci.2013.09.004.
- [8] A. Sassi, E. Rohart, G. Belot, Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne - Moteurs à allumage par compression, *Tech. Ing.* (2011).
- [9] N.V. Vernikovskaya, T.L. Pavlova, V.V. Mokrinskii, D.Y. Murzin, N.A. Chumakova, A.S. Noskov, Soot particulates abatement in diesel engine exhaust by catalytic oxidation followed their trapping in filters, *Chem. Eng. J.* 269 (2015) 416–424. doi:10.1016/j.cej.2015.01.129.
- [10] M. Schejbal, J. Štěpánek, M. Marek, P. Kočí, M. Kubíček, Modelling of soot oxidation by NO₂ in various types of diesel particulate filters, *Fuel.* 89 (2010) 2365–2375. doi:10.1016/j.fuel.2010.04.018.
- [11] V. Tschamber, Cours de traitement des effluents automobiles - ENSCMu - Option Chimie Verte., (2014).
- [12] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, Abatement of diesel exhaust pollutants: NO_x adsorption on Co,Ba,K/CeO₂ catalysts, *J. Catal.* 220 (2003) 424–432. doi:10.1016/S0021-9517(03)00285-9.
- [13] S. Liu, A. Obuchi, J. Uchisawa, T. Nanba, S. Kushiya, An exploratory study of diesel soot oxidation with NO₂ and O₂ on supported metal oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 37 (2002) 309–319. doi:10.1016/S0926-3373(02)00008-5.
- [14] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon.* 39 (2001) 2247–2268. doi:10.1016/S0008-6223(01)00109-9.
- [15] Emission Control Technologies - Johnson Matthey, (n.d.). <http://ect.jmcatlysts.com/index.asp>.
- [16] N. Lamharess, Etude de la réactivité des suies issues de la combustion des biocarburants : interaction avec le filtre à particules catalysé, Paris 6, 2013. <http://www.theses.fr/2013PA066717> (accessed May 7, 2015).
- [17] P. Macaudière, N. Matthes, Les moteurs diesel - Elimination des particules - L'état des lieux chez PSA Peugeot Citroën, L'ingénieur. (2013).
- [18] D. Fino, S. Bensaid, M. Piumetti, N. Russo, A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors, *Appl. Catal. Gen.* 509 (2016) 75–96. doi:10.1016/j.apcata.2015.10.016.
- [19] L.G. Anderson, Effects of using renewable fuels on vehicle emissions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 47 (2015) 162–172. doi:10.1016/j.rser.2015.03.011.

- [20] J. Xue, T.E. Grift, A.C. Hansen, Effect of biodiesel on engine performances and emissions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1098–1116. doi:10.1016/j.rser.2010.11.016.
- [21] A.K. Agarwal, T. Gupta, P.C. Shukla, A. Dhar, Particulate emissions from biodiesel fuelled CI engines, *Energy Convers. Manag.* 94 (2015) 311–330. doi:10.1016/j.enconman.2014.12.094.
- [22] F.-E. López Suárez, A. Bueno-López, M.-J. Illán-Gómez, B. Ura, J. Trawczynski, Study of the uncatalyzed and catalyzed combustion of diesel and biodiesel soot, *Catal. Today.* 176 (2011) 182–186. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.094.
- [23] Texte de norme EN 14214 : 2008., (n.d.).
- [24] T. Alleman, L. Fouts, G. Chupka, Quality Parameters and Chemical Analysis for Biodiesel Produced in the United States in 2011. Technical Report NREL, (n.d.).
- [25] J. Xi, B.-J. Zhong, Soot in Diesel Combustion Systems, *Chem. Eng. Technol.* 29 (2006) 665–673. doi:10.1002/ceat.200600016.
- [26] H. Omidvarborna, A. Kumar, D.-S. Kim, Recent studies on soot modeling for diesel combustion, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 48 (2015) 635–647. doi:10.1016/j.rser.2015.04.019.
- [27] D. Uy, M.A. Ford, D.T. Jayne, A.E. O'Neill, L.P. Haack, J. Hargas, M.J. Jagner, A. Sammut, A.K. Gangopadhyay, Characterization of gasoline soot and comparison to diesel soot: Morphology, chemistry, and wear, *Tribol. Int.* 80 (2014) 198–209. doi:10.1016/j.triboint.2014.06.009.
- [28] A. La Rocca, F. Bonatesta, M.W. Fay, F. Campanella, Characterisation of soot in oil from a gasoline direct injection engine using Transmission Electron Microscopy, *Tribol. Int.* 86 (2015) 77–84. doi:10.1016/j.triboint.2015.01.025.
- [29] M. Issa, Etude théorique et expérimentale de l'oxydation catalytique du noir de carbone : Influence du contact entre solides, Mulhouse, 2008. <http://www.theses.fr/2008MULH0921> (accessed May 19, 2015).
- [30] D.R. Tree, K.I. Svensson, Soot processes in compression ignition engines, *Prog. Energy Combust. Sci.* 33 (2007) 272–309. doi:10.1016/j.pecs.2006.03.002.
- [31] J.P. Szybist, J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, Biodiesel combustion, emissions and emission control, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 679–691. doi:10.1016/j.fuproc.2006.12.008.
- [32] A.S. Ivanova, G.S. Litvak, V.V. Mokrinskii, L.M. Plyasova, V.I. Zaikovskii, V.V. Kaichev, A.S. Noskov, The influence of the active component and support nature, gas mixture composition on physicochemical and catalytic properties of catalysts for soot oxidation, *J. Mol. Catal. Chem.* 310 (2009) 101–112. doi:10.1016/j.molcata.2009.06.004.
- [33] B.R. Stanmore, V. Tschamber, J.-F. Brilhac, Oxidation of carbon by NO_x, with particular reference to NO₂ and N₂O, *Fuel.* 87 (2008) 131–146. doi:10.1016/j.fuel.2007.04.012.
- [34] J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, U. Kim, Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot, *Combust. Flame.* 146 (2006) 589–604. doi:10.1016/j.combustflame.2006.06.010.
- [35] R.L. Vander Wal, A. Yezerets, N.W. Currier, D.H. Kim, C.M. Wang, HRTEM Study of diesel soot collected from diesel particulate filters, *Carbon.* 45 (2007) 70–77. doi:10.1016/j.carbon.2006.08.005.
- [36] V. Gargiulo, M. Alfè, G. Di Blasio, C. Beatrice, Chemico-physical features of soot emitted from a dual-fuel ethanol–diesel system, *Fuel.* 150 (2015) 154–161. doi:10.1016/j.fuel.2015.01.096.
- [37] J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, Characterization of diesel and biodiesel soot, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* (2004).
- [38] A. Liati, A. Spiteri, P. Dimopoulos Eggenschwiler, N. Vogel-Schäuble, Microscopic investigation of soot and ash particulate matter derived from biofuel and diesel: implications for the reactivity of soot, *J. Nanoparticle Res.* (2012). <http://link.springer.com/article/10.1007/s11051-012-1224-7> (accessed November 28, 2016).
- [39] D.B. Kittelson, Engines and nanoparticles: a review, *J. Aerosol Sci.* 29 (1998) 575–588. doi:10.1016/S0021-8502(97)10037-4.
- [40] M. Salamanca, F. Mondragón, J.R. Agudelo, P. Benjumea, A. Santamaría, Variations in the chemical composition and morphology of soot induced by the unsaturation degree of biodiesel and a biodiesel blend, *Combust. Flame.* 159 (2012) 1100–1108. doi:10.1016/j.combustflame.2011.10.011.

- [41] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, *Appl. Catal. B Environ.* 50 (2004) 185–194. doi:10.1016/j.apcatb.2004.01.004.
- [42] P.C. Shukla, T. Gupta, N.K. Labhsetwar, A.K. Agarwal, Trace metals and ions in particulates emitted by biodiesel fuelled engine, *Fuel*. 188 (2017) 603–609. doi:10.1016/j.fuel.2016.10.059.
- [43] F.A. Heckman, D.F. Harling, Progressive Oxidation of Selected Particles of Carbon Black: Further Evidence for a New Microstructural Model, *Rubber Chem. Technol.* 39 (1966) 1–13. doi:10.5254/1.3544829.
- [44] T. Ishiguro, N. Suzuki, Y. Fujitani, H. Morimoto, Microstructural changes of diesel soot during oxidation, *Combust. Flame*. 85 (1991) 1–6. doi:10.1016/0010-2180(91)90173-9.
- [45] S. Daido, N. Tagaki, Visualization of the PM Deposition and Oxidation Behavior Inside the DPF Wall, *SAE Tech. Pap.* (2009). doi:10.4271/2009-01-1473.
- [46] T. Ishizawa, H. Yamane, H. Satoh, K. Sekiguchi, Investigation into Ash Loading and Its Relationship to DPF Regeneration Method, *SAE Int. J. Commer. Veh.* 2(2). (2009) 164–175. doi:10.4271/2009-01-2882.
- [47] B. Southward, S. Basso, An investigation into the NO₂-Decoupling of Catalyst to Soot Contact and Its Implications for Catalysed DPF Performance, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 1(1). (2009) 239–251. doi:10.4271/2008-01-0481.
- [48] B.B. Hansen, A.D. Jensen, P.A. Jensen, Performance of diesel particulate filter catalysts in the presence of biodiesel ash species, *Fuel*. 106 (2013) 234–240. doi:10.1016/j.fuel.2012.11.038.
- [49] V.G. Milt, M.L. Pissarello, E.E. Miró, C.A. Querini, Abatement of diesel-exhaust pollutants: NO_x storage and soot combustion on K/La₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 41 (2003) 397–414. doi:10.1016/S0926-3373(02)00175-3.
- [50] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, Soot combustion with K/MgO as catalyst, *Appl. Catal. Gen.* 297 (2006) 125–134. doi:10.1016/j.apcata.2005.08.042.
- [51] L.F. Nascimento, R.F. Martins, R.F. Silva, O.A. Serra, Catalytic combustion of soot over ceria-zinc mixed oxides catalysts supported onto cordierite, *J. Environ. Sci.* 26 (2014) 694–701. doi:10.1016/S1001-0742(13)60442-8.
- [52] A.R. Chughtai, W.F. Welch, D.M. Smith, A spectroscopic and gravimetric study of the soot-NO₂/N₂O₄ reaction at various temperatures, *Carbon*. 28 (1990) 411–421. doi:10.1016/0008-6223(90)90015-Q.
- [53] H. An, P.J. McGinn, Catalytic behavior of potassium containing compounds for diesel soot combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 62 (2006) 46–56. doi:10.1016/j.apcatb.2005.06.013.
- [54] M. Jeguirim, Contribution à la compréhension du mécanisme d'oxydation des suies par le dioxyde d'azote dans les conditions d'échappement diesel - Influence de la présence d'un catalyseur à base de platine, Mulhouse, 2005.
- [55] K. Tikhomirov, O. Kröcher, A. Wokaun, Influence of Potassium Doping on the Activity and the Sulfur Poisoning Resistance of Soot Oxidation Catalysts, *Catal. Lett.* 109 (2006) 49–53. doi:10.1007/s10562-006-0055-5.
- [56] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Diesel soot combustion activity of ceria promoted with alkali metals, *Catal. Today*. 136 (2008) 3–10. doi:10.1016/j.cattod.2008.01.002.
- [57] K. Yamazaki, Y. Sakakibara, F. Dong, H. Shinjoh, The remote oxidation of soot separated by ash deposits via silver–ceria composite catalysts, *Appl. Catal. Gen.* 476 (2014) 113–120. doi:10.1016/j.apcata.2014.02.014.
- [58] S.J. Jelles, R.R. Krul, M. Makkee, J.A. Moulijn, The influence of NO_x on the oxidation of metal activated diesel soot, *Catal. Today*. 53 (1999) 623–630. doi:10.1016/S0920-5861(99)00150-9.
- [59] F. Jacquot, V. Logie, J.F. Brilhac, P. Gilot, Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂: Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon*. 40 (2002) 335–343. doi:10.1016/S0008-6223(01)00103-8.
- [60] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, Intrinsic reactivity of alkaline and alkaline-earth metal oxide catalysts for oxidation of soot, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 278–285. doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.022.

- [61] M.S. Gross, M.A. Ulla, C.A. Querini, Catalytic oxidation of diesel soot: New characterization and kinetic evidence related to the reaction mechanism on K/CeO₂ catalyst, *Appl. Catal. Gen.* 360 (2009) 81–88. doi:10.1016/j.apcata.2009.03.011.
- [62] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, Soot combustion: Reactivity of alkaline and alkaline earth metal oxides in full contact with soot, *Catal. Today.* 136 (2008) 11–17. doi:10.1016/j.cattod.2008.03.022.
- [63] L. Zhu, X. Wang, Improving Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ soot combustion catalysts by KNO₃ loading, *React. Kinet. Mech. Catal.* 112 (2014) 383–395. doi:10.1007/s11144-014-0705-3.
- [64] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, Soot combustion with K/MgO as catalyst: II. Effect of K-precursor, *Appl. Catal. Gen.* 314 (2006) 81–88. doi:10.1016/j.apcata.2006.08.002.
- [65] S. Ahmed, M.H. Back, J.M. Roscoe, A kinetic model for the low temperature oxidation of carbon: I, *Combust. Flame.* 70 (1987) 1–16. doi:10.1016/0010-2180(87)90155-6.
- [66] M. Jeguirim, V. Tschamber, J.F. Brilhac, Kinetics of catalyzed and non-catalyzed soot oxidation with nitrogen dioxide under regeneration particle trap conditions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 770–776. doi:10.1002/jctb.2110.
- [67] J. Giménez-Mañogil, A. García-García, Opportunities for ceria-based mixed oxides versus commercial platinum-based catalysts in the soot combustion reaction. Mechanistic implications, *Fuel Process. Technol.* 129 (2015) 227–235. doi:10.1016/j.fuproc.2014.09.018.
- [68] A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl, 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.* 44 (2006) 307–324. doi:10.1016/j.carbon.2005.07.017.
- [69] B.A. Lur'e, A.V. Mikhno, Interaction of NO₂ with soot, *Kinet. Catal.* 38 (1997) 490–497.
- [70] L.G. DONARUMA, D.J. CARMODY, Reaction of Nitric Oxide with Nitrosocyclohexane Dimer, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 635–639. doi:10.1021/jo01357a012.
- [71] M.I. Christie, M.A. Voisey, Reactions of acetyl radicals. Part 2.—Reaction of acetaldehyde with nitrogen dioxide in presence of nitric oxide, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 2702–2707. doi:10.1039/TF9676302702.
- [72] T. Johnston, J. Heicklen, Photolysis of Methyl Iodide in the Presence of Nitric Oxide, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3088–3096. doi:10.1021/j100882a012.
- [73] H. Marsh, K. Kuo, Chapter 4 - Kinetics and Catalysis of Carbon Gasification, in: H.M.A.S. Edwards, R. Menendez, B. Rand, S. West, A.J. Hosty, K. Kuo, B. McEnaney, T. Mays, D.J. Johnson, J.W. Patrick, D.E. Clarke, J.C. Crelling, R.J. Gray (Eds.), *Introd. Carbon Sci.*, Butterworth-Heinemann, 1989: pp. 107–151. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780408038379500099> (accessed May 26, 2015).
- [74] Z. Du, A.F. Sarofim, J.P. Longwell, C.A. Mims, Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation, *Energy Fuels.* 5 (1991) 214–221. doi:10.1021/ef00025a035.
- [75] Z.H. Zhu, G.Q. Lu, R.T. Yang, New Insights into Alkali-Catalyzed Gasification Reactions of Carbon: Comparison of N₂O Reduction with Carbon over Na and K Catalysts, *J. Catal.* 192 (2000) 77–87. doi:10.1006/jcat.2000.2817.
- [76] Z.H. Zhu, G.Q. Lu, Catalytic Conversion of N₂O to N₂ over Potassium Catalyst Supported on Activated Carbon, *J. Catal.* 187 (1999) 262–274. doi:10.1006/jcat.1999.2599.
- [77] P. Legutko, W. Kaspera, P. Stelmachowski, Z. Sojka, A. Kotarba, Boosting the catalytic activity of magnetite in soot oxidation by surface alkali promotion, *Catal. Commun.* 56 (2014) 139–142. doi:10.1016/j.catcom.2014.07.020.
- [78] M.J. Veraa, A.T. Bell, Effect of alkali metal catalysts on gasification of coal char, *Fuel.* 57 (1978) 194–200.
- [79] Y. Zhang, X. Zou, The catalytic activities and thermal stabilities of Li/Na/K carbonates for diesel soot oxidation, *Catal. Commun.* 8 (2007) 760–764. doi:10.1016/j.catcom.2006.09.008.

- [80] Q. Li, X. Wang, Y. Xin, Z. Zhang, Y. Zhang, C. Hao, M. Meng, L. Zheng, L. Zheng, A unified intermediate and mechanism for soot combustion on potassium-supported oxides, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4725. doi:10.1038/srep04725.
- [81] M. Ogura, R. Kimura, H. Ushiyama, F. Nikaido, K. Yamashita, T. Okubo, Carbonate-Promoted Catalytic Activity of Potassium Cations for Soot Combustion by Gaseous Oxygen, *ChemCatChem.* 6 (2014) 479–484. doi:10.1002/cctc.201300736.
- [82] A. Alinezhadchamazketi, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Nemati, Catalytic evaluation of promoted CeO₂-ZrO₂ by transition, alkali, and alkaline-earth metal oxides for diesel soot oxidation, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 2498–2506. doi:10.1016/S1001-0742(12)60334-9.
- [83] P. Legutko, T. Jakubek, W. Kaspera, P. Stelmachowski, Z. Sojka, A. Kotarba, Soot oxidation over K-doped manganese and iron spinels — How potassium precursor nature and doping level change the catalyst activity, *Catal. Commun.* 43 (2014) 34–37.
- [84] T.Q. Murray, The Effect of Lubricant Derived Ash on the Catalytic Activity of Diesel Particulate Filters, (2014).

Chapitre 2 : Dispositif Expérimental

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

I. Matériaux carbonés	79
II. Catalyseur.....	79
III. Dopage par des métaux alcalins	79
IV. Techniques de caractérisation	80
IV.1. Détermination de la masse volumique apparente.....	80
IV.2. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux	80
IV.3. Analyses Elémentaires.....	81
IV.3.1. Analyse CHONS.....	81
IV.3.2. Absorption atomique (AA).....	81
IV.3.3. Spectrométrie d'Emission Optique Couplée à un Plasma Inductif (ICP-OES)	82
IV.4. Analyses Thermogravimétriques (ATG) : taux de cendres et taux de volatils.....	82
IV.5. Spectroscopie Raman	83
IV.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	85
IV.7. Réduction à température programmée sous H ₂ (H ₂ -TPR).....	85
IV.8. Microscopie Electronique à Transmission (MET)	85
V. Tests d'oxydation des suies	86
V.1. Banc expérimental.....	86
V.1.1. Four et réacteur.....	87
V.1.2. Dispositif d'injection	87
V.1.2.1. Injection des gaz	87
V.1.2.2. Injection de l'eau	87
V.1.3. Dispositif d'analyse.....	87
V.2. Conditions opératoires.....	88
V.2.1. Oxydation à température programmée (TPO).....	89
V.2.2. Tests en isotherme	89
V.3. Analyses des résultats	89
Références	90

I. Matériaux carbonés

Différentes suies diesel réelles produites sur banc moteur et sur véhicule ont été fournies par Renault-Volvo Trucks. Afin d'étudier l'impact séparé des différents éléments inorganiques, une suie modèle de type noir de carbone (Vulcan 6) sera également étudiée.

II. Catalyseur

Un catalyseur, simulant ceux présents actuellement dans les filtres à particules utilisés par Renault-Volvo Trucks, est synthétisé en laboratoire. Il contient 0,70 wt% de platine et 0,35 wt% de palladium supportés sur de l'alumine. L'imprégnation se fait à partir des solutions aqueuses de $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ (Chempur) et de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (1 % dans l'eau - Sigma Aldrich). L'alumine utilisée est stabilisée par de l'oxyde de lanthane (Al_2O_3 95,5 % ; La_2O_3 4 % - Solvay). Afin d'obtenir une granulométrie comprise entre 250 et 355 μm , l'alumine est préalablement compactée sous forme de pastilles puis broyée et tamisée manuellement. Le protocole, établi au sein du consortium, mis en œuvre pour 10 g d'alumine est décrit ci-dessous :

- Imprégnation à hauteur de 0,35 wt% Pd par imprégnation liquide à 50 °C :
 - Dilution du précurseur (0,983 g) sous agitation dans 25 mL d'eau distillée.
 - Introduction de la poudre d'alumine sous agitation puis chauffage au bain-marie et évaporation de l'eau.
 - Séchage à l'étuve à 70 °C pour une durée minimale de 24 h.
- Imprégnation de 0,70 wt% Pt (0,115 g) en suivant le même mode opératoire que pour Pd.
- Calcination dynamique à 500 °C (rampe 5°C/min) sous air reconstitué (Air liquide, 20 % O_2 – 80 % Azote qualité Alphagaz 1) pendant 2 h.
- Stabilisation hydrothermale à 650 °C (rampe 5°C/min) pendant 8 h sous 10 % d'eau dans de l'air reconstitué.

Après imprégnation, le catalyseur est à nouveau pastillé et broyé afin de contrôler la granulométrie (250 et 355 μm).

III. Dopage par des métaux alcalins

Le dopage de la suie modèle et du catalyseur se fait par imprégnation liquide à l'aide d'une solution aqueuse d'un ou plusieurs sels précurseurs. Ces derniers, utilisés pour le dopage par Na, K et/ou P, sont respectivement des nitrates de sodium et de potassium (NaNO_3 et KNO_3 , Fluka) et un phosphate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Fluka). Le protocole suivi pour le dopage du catalyseur ou du noir de carbone, par imprégnation humide avec excès de solution, est le suivant :

- Dilution des précurseurs sous agitation dans 10 ml d'eau distillée.
- Introduction du catalyseur ou du noir de carbone sous agitation puis chauffage et évaporation de l'eau.
- Séchage à l'étuve à 110 °C pour une durée minimale de 24 h.
- Calcination dans un four à moufle à 350 °C pendant 2 h.

Dans le cas des noirs de carbone dopés par un métal alcalins et du phosphore une imprégnation en deux étapes est effectuée afin d'éviter une réaction en solution aqueuse des précurseurs. L'échantillon est dans un premier temps dopé par Na ou K. Après séchage à l'étuve, l'imprégnation par P est effectuée.

IV. Techniques de caractérisation

IV.1. Détermination de la masse volumique apparente

La masse volumique apparente des échantillons est déterminée à l'aide d'une gélule calibrée de volume connue (taille 2, $V = 0,37 \text{ cm}^3$). Elle est calculée selon la formule (II-1) suivante :

$$\rho = \frac{m_{\text{échantillon}}}{V_{\text{gélule}}} \quad (\text{II-1})$$

IV.2. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux

La connaissance de la surface spécifique d'un échantillon est très importante dans le domaine de la catalyse puisqu'elle est directement reliée à son activité. Pour la quantifier, les méthodes dites d'adsorption de gaz ou de vapeur sont les plus utilisées. Ces dernières consistent à mesurer, à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative, la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée (grâce à des forces intermoléculaires de type Van der Waals) sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connu : une courbe appelée isotherme d'adsorption est alors obtenue. L'allure de cet isotherme est caractéristique de la texture du matériaux [1].

L'isotherme d'adsorption de N_2 (à $T = 77 \text{ K}$) est mesuré à l'aide de l'appareil Micromeritics ASAP2020. Avant chaque analyse, les échantillons sont dégazés pendant 6 h sous vide à 350 °C . La méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) étant l'une des plus précises et reproductibles, est la méthode utilisée pour le calcul de la surface spécifique. Cette méthode de calcul se base sur plusieurs hypothèses concernant le phénomène d'adsorption (adsorption multicouche avec un seul type de site d'adsorption et pas d'interactions entre les molécules adsorbées) ainsi que sur les vitesses d'évaporation des couches et sur l'énergie d'adsorption. Elle est applicable pour un domaine de pression partielle compris entre 0,05 et 0,35 ; dans le cas des matériaux microporeux, le domaine peut être restreint à $0,01 < P/P^0 < 0,05$ [2,3].

La méthode t-plot est également utilisée pour évaluer la surface microporeuse et le volume microporeux des échantillons. L'isotherme obtenue par analyse est comparée à une isotherme de référence tracée pour un échantillon non poreux de même nature que celui étudié. Pour l'analyse des suies modèles et réelles, un standard de noir de carbone est utilisé [2].

IV.3. Analyses Élémentaires

IV.3.1. Analyse CHONS

La composition élémentaire en Carbone (C), Hydrogène (H), Oxygène (O), Azote (N) et Soufre (S) des suies est déterminée par analyse CHONS. L'échantillon, au préalable placé dans une capsule en étain (ou en fer pour l'analyse de l'oxygène), est brûlé à haute température (950 – 1000 °C). Le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre passent alors en phase gazeuse et peuvent être mesurés.

Ces analyses ont été effectuées par le Centre Commun de Mesures de Dunkerque sur un appareil de marque Thermo Fisher Scientific Flash 2000.

IV.3.2. Absorption atomique (AA)

Les concentrations en sodium (Na), potassium (K), calcium (Ca), zinc (Zn), fer (Fe) et magnésium (Mg) des échantillons ont été mesurées par Absorption Atomique (AA). Cette technique d'analyse élémentaire 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 afin de le passer en phase liquide. Pour cela un mélange d'acides est ajouté à l'échantillon avant de le chauffer dans un four à micro-ondes. Les catalyseurs sont dissous à 180 °C à l'aide d'un mélange contenant 1 ml de HF et 5 ml de HNO₃. Les suies et les noirs de carbone étant des échantillons fortement réfractaires, des conditions de minéralisation plus sévères ont dû être appliquées. Une température de 260 °C ainsi que le mélange d'acides suivant ont ainsi été utilisés : 5 ml H₂SO₄, 1 ml HF, 1 ml HCl et 1 ml HNO₃. Dans les deux cas, de l'acide borique saturé (5 ml H₃BO₃ pour 1 ml HF) est ensuite ajouté afin de neutraliser l'acide fluorhydrique.

Avant chaque série de mesures, un étalonnage de l'appareil est effectué pour chaque élément à l'aide d'un blanc d'acide (solution de HNO₃ à 5 %) et d'étalons de l'élément à analyser à différentes concentrations.

Les mesures ont été effectuées sur un appareil d'absorption atomique de modèle PerkinElmer PinAAcle 900F.

IV.3.3. Spectrométrie d'Emission Optique Couplée à un Plasma Inductif (ICP-OES)

La concentration en phosphore (P) des suies est mesurée en Spectrométrie d'Emission Optique Couplée à un Plasma Inductif (ICP-OES). A l'instar de l'AA, cette méthode nécessite la dissolution des échantillons dans un milieu acide. Ces derniers sont ensuite ionisés par pulvérisation dans un plasma et détectés par l'appareil de mesure.

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.

IV.4. Analyses Thermogravimétriques (ATG) : taux de cendres et taux de volatils

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la perte en masse de l'échantillon en fonction de la température. Un creuset en alumine contenant l'échantillon (5 à 10 mg) est placé dans la thermobalance (TA TGA Q500) puis est chauffé à la température voulue avec une rampe de 5 °C/min sous un mélange gazeux connu.

Afin de déterminer le taux de cendres des suies, des ATG sous air ont été réalisées jusqu'à 700 °C. Plusieurs méthodes existent pour déterminer les taux de volatils à partir d'analyses TG sous azote [4-6]. Dans un premier temps, le taux de volatils a été défini comme la perte en masse de l'échantillon carboné sous azote jusqu'à 400 °C [4]. Comme observé par Neri *et al.* [5], il arrive que ces volatils se désorbent au cours d'une Oxydation en Température Programmée (TPO) avant même d'être oxydés en CO et CO₂, perturbant ainsi le bilan carbone final. Ce problème a été retrouvé au cours de l'étude TPO des suies diesel réelles (voir chapitre 5). Le calcul du taux de volatils a alors été effectué selon le protocole de Zinbo *et al.* [6]. Cette méthode prend en compte la perte en masse de l'échantillon carboné sous azote sur toute la plage de température comme en ATG sous air. La détermination, selon ce protocole, de la teneur en volatils, en cendres et ainsi en carbone pour une suie diesel réelle (B7-BM-CA en exemple) est schématisée en Figure II- 1. Les pertes en masse observées pour une température inférieure à 110 °C sont imputées à la désorption de l'eau et de composés faiblement chimisorbés.

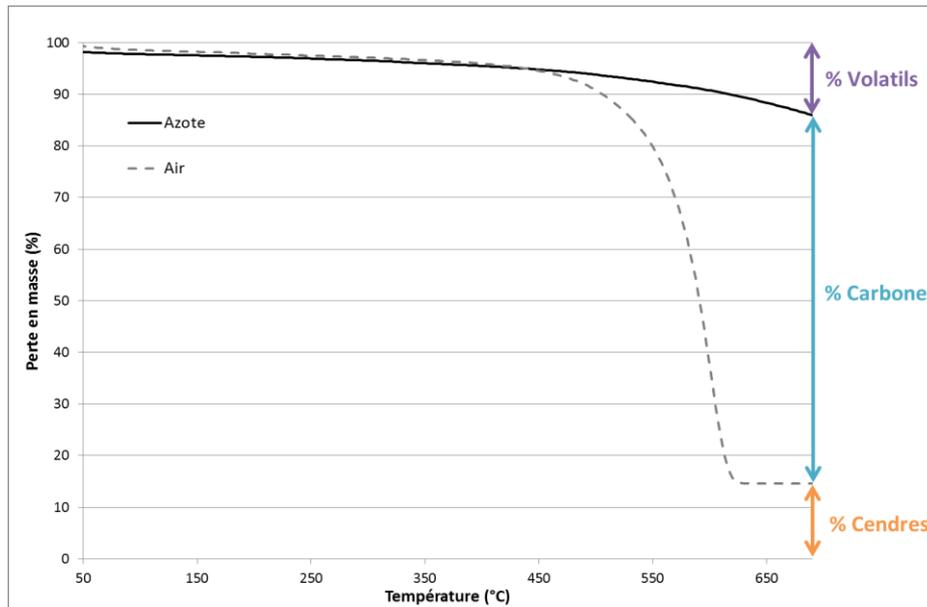


Figure II- 1 : Détermination de la composition d'une suie diesel (B7-BM-CA) à partir des ATG sous air et sous azote selon le protocole de Zinbo *et al.* [5,6]

A partir de la dérivée en fonction de la température de la perte en masse (dp), il est également possible de calculer une vitesse spécifique d'oxydation du carbone ($v_{spé}$ en $mg/(s.g_{ini})$) selon la formule (II-2) :

$$v_{spé} = \frac{dp}{r.m_{ini}} \quad (II-2)$$

Avec :
 dp : la dérivée de la perte en masse en $mg/°C$
 r : la rampe de température en $°C/s$
 m_{ini} : la masse initiale de carbone en g

La réactivité sous air, et ainsi dans des conditions de régénération active, des échantillons peut ainsi être évaluée grâce aux analyses ATG.

IV.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet l'étude de la surface d'un matériau. Cette méthode optique est couramment utilisé pour déterminer le degré de graphitisation d'une matrice carbonée [7–17]. En effet, le spectre Raman d'un carbone parfaitement graphitique présente une seule bande de premier ordre vers 1580 cm^{-1} nommée bande G et en présence des défauts des bandes supplémentaires (bandes D1, D2, D3 et D4) apparaissent (Figure II- 2). Chacune de ses bandes peuvent être attribuées à un défaut spécifique [9–11] :

- La bande D1 ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$) est la bande D la plus intense. Elle est liée à la vibration des atomes de bords des feuillets de graphènes ainsi qu'à la présence de défauts de plan tel que des trous ou des hétéroatomes.
- La bande D2 ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$) correspond à la vibration de couches de graphènes isolées ou externes.
- La bande D3 ($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$), très large, est caractéristique des carbones amorphes.
- La bande D4 ($\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$) est présente dans le cas des matériaux carbonés désordonnés comme les suies.

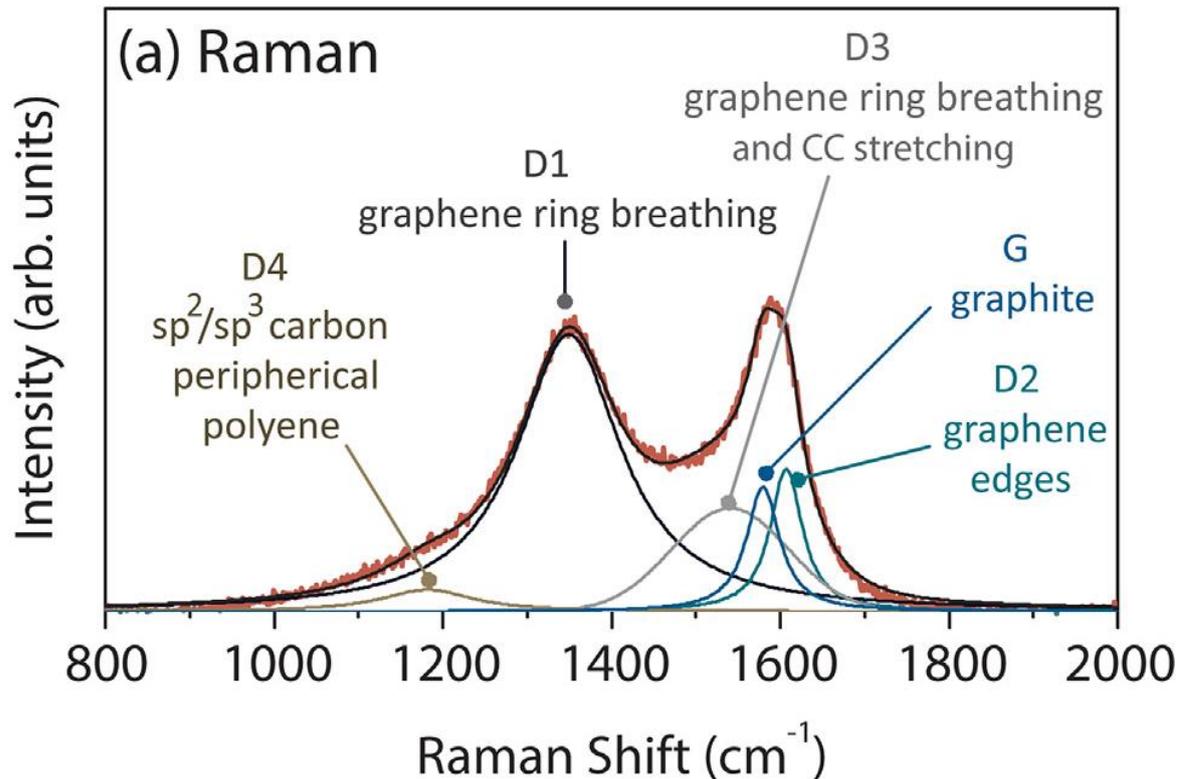


Figure II- 2 : Exemple de spectre Raman déconvolué d'une suie [11]

L'intensité des pics étant proportionnelle aux nombres de défauts présents dans les matériaux carbonés, l'étude du ratio I_D/I_G (avec I_X , l'intensité maximale du pic X associé) permet de comparer le taux de graphitisation de plusieurs échantillons [8]. En effet, plus le ratio est petit, plus le carbone est graphitique.

L'étude de la largeur à mi-hauteur du maximum de pics (Full Width at Half Maximum, FWHM) donne également des informations sur le taux de graphitisation des échantillons. Plus les pics G et D1 sont fins et marqués, plus le carbone est graphitique. Ainsi un échantillon très ordonné présentera plutôt des FWHM faibles [10].

Les analyses Raman des suies ont été réalisées par le laboratoire IS2M de Mulhouse sur un appareil Labram 300 de marque Horiba équipé d'un objectif à grossissement x50. Un laser de longueur d'onde 532 nm a été utilisé avec une durée d'acquisition de 120 secondes.

Il est à noter que, de par la grande variabilité des spectres obtenus, la spectroscopie Raman ne permet pas toujours de différencier clairement une suie diesel réelle d'un noir de carbone commercial [10].

IV.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été réalisée pour caractériser la chimie du carbone et son environnement jusqu'à 10 nm de profondeur. Cette technique permet d'obtenir une analyse quantitative de la composition de surface et qualitative de l'environnement chimique des atomes par l'identification des groupes fonctionnels.

La spectromètre est équipé d'un analyseur hémisphérique et d'une source RX produisant un rayonnement monochromatique Al $K\alpha_{1,2}$ d'énergie 1486,6 eV. Les électrons émis sont collectés avec un angle de 90° par rapport à la surface (take-off angle) et détectés par l'analyseur travaillant en mode d'énergie d'analyseur constante. Une énergie de passage de 100 eV est utilisée pour les spectres haute résolution (C1s, O1s et N1s). Les spectres de survol (wide scan) sont réalisés avec une énergie de passage de 500 eV.

La puissance de la source RX utilisée est de 420 Watts (14 kVolts, 30 mA) et la pression dans la chambre d'analyse est proche de 10^{-9} mbar lors de la mesure. La surface analysée est de l'ordre de $6 \times 0,5 \text{ mm}^2$. L'échelle d'énergie du spectromètre est calibrée par les pics Au4f^{7/2}, Ag3d^{5/2} et Cu2p^{3/2} correspondants respectivement à une énergie de liaison de 84,00 eV, 368,20 eV et 932,70 eV. Tous les spectres ont été référencés par rapport au pic C1s (-CH_x-) à 285,00 eV du carbone.

Les analyses XPS ont été réalisées par le laboratoire IS2M de Mulhouse avec un spectromètre VG SCIENTA SES-2002. Le logiciel CasaXPS a été utilisé pour le traitement des données.

IV.7. Réduction à température programmée sous H₂ (H₂-TPR)

La réductibilité des échantillons a été testée en réduction à température programmée sous H₂ (H₂-TPR). Pour cela, ces derniers sont portés à une température de 900 °C avec une rampe de 30 °C/min sous un effluent contenant 5 % d'hydrogène dans l'argon (D = 5 ml/min). La consommation est hydrogène au cours de la TPR est alors mesurée.

Ces analyses ont été effectuées par le laboratoire ICPEES de Strasbourg.

IV.8. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Un appareil JEOL ARM-200 CFEG équipé d'un filament LaB₆ à 200 kV a été utilisé pour la prise des clichés de microscopie électronique à transmission. Avant analyse, l'échantillon à étudier est dispersé

dans du chloroforme et quelques gouttes de la solution sont déposées sur des grilles de cuivre recouvertes d'une fine couche de carbone (5 nm). La prise des clichés a été couplée avec une spectroscopie des rayons X (Energy Dispersive X-ray analysis – EDX) afin de déterminer la composition élémentaire des échantillons.

Ces analyses ont été effectuées par le laboratoire IS2M de Mulhouse.

V. Tests d'oxydation des suies

V.1. Banc expérimental

Le banc expérimental, présenté en Figure II- 3, est composé d'un dispositif d'injection des gaz réactifs, d'un four et d'un dispositif d'analyse des produits de réaction.

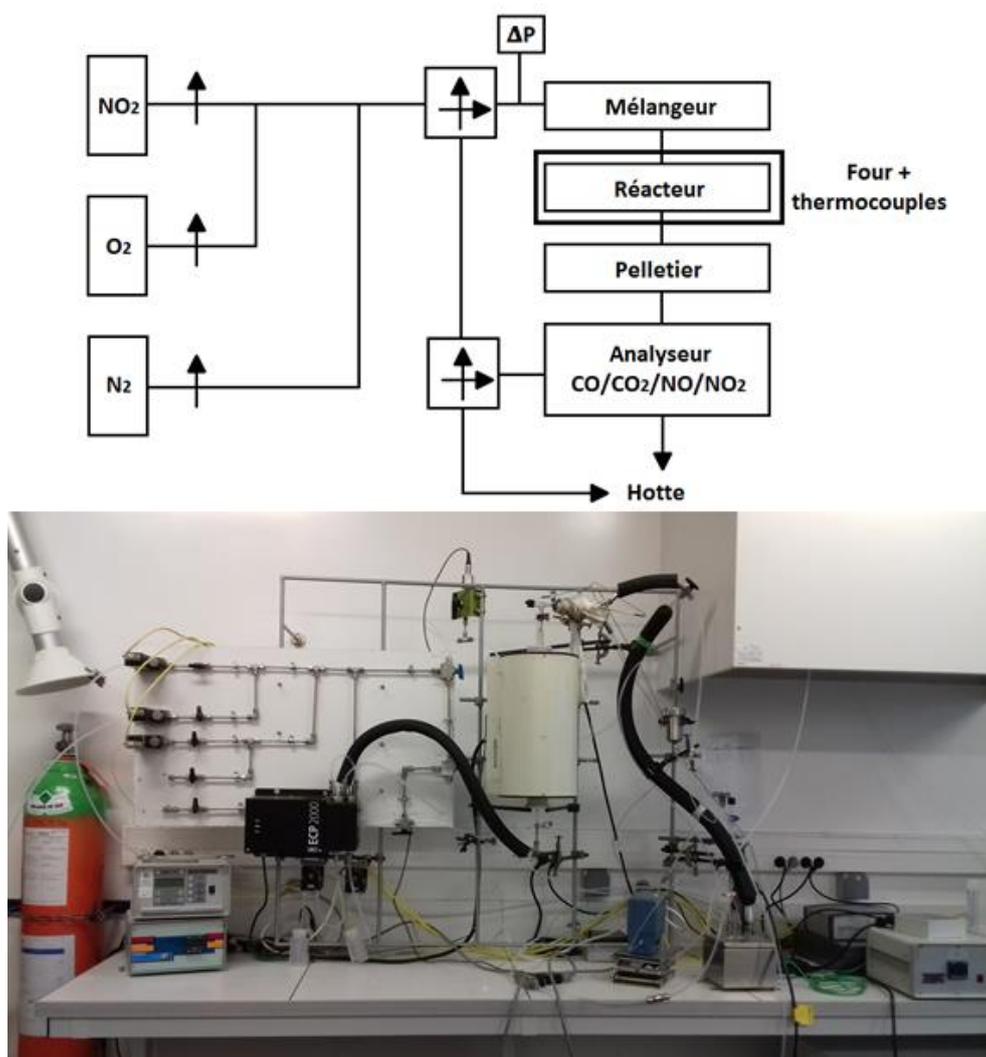


Figure II- 3 : Schéma et photo du montage expérimental

V.1.1. Four et réacteur

Un réacteur en quartz à lit fixe traversé de diamètre intérieur 1,6 cm dans lequel sont introduits les suies et/ou le catalyseur est utilisé pour les expériences. Afin d'évaluer la réactivité des échantillons à différentes températures, le réacteur est placé dans un four verticale de marque PEKLY. Deux thermocouples K permettent le suivi de la température de part et d'autre du fritté du réacteur au cours de l'expérience. Il a été vérifié en amont des expérimentations que le fritté du réacteur, et donc l'échantillon, se trouve dans une zone isotherme du four. Enfin, un capteur de pression de gamme 0 - 200 mbar (Keller PR-41X) permet, par un suivi en continu, de détecter de possibles anomalies de surpression dans le réacteur liées, par exemple, à un bouchage du fritté au cours de la réaction.

V.1.2. Dispositif d'injection

V.1.2.1. Injection des gaz

L'introduction des gaz se fait par l'intermédiaire de bouteilles de composition fixe et connue (Air Liquide, mélange *crystal*), dont le débit d'arrivée est contrôlé par des débitmètres massiques BROOKS de type S et Delta II. Ces débitmètres sont commandés par ordinateur via une console de contrôle aveugle (Serv'Instrument, SI 0272). Le gaz de fond de travail est l'azote U (Air Liquide, Azote qualité ultra-pure - gaz en réseau).

Un système de conduite de gaz (by-pass) permet de préparer les mélanges gazeux sans passer par le réacteur. Cette voie est également utilisée pour l'étalonnage des analyseurs.

V.1.2.2. Injection de l'eau

L'introduction de l'eau se fait par l'intermédiaire d'un débitmètre massique (Brooks Flomega 5881) et d'un évaporateur. Un flux d'azote assure le transport de la vapeur d'eau ainsi créée dans le pré-mélangeur en verre en amont du réacteur qui permet le mélange eau-gaz, ce dernier étant chauffé à plus de 100 °C.

V.1.3. Dispositif d'analyse

Un analyseur CO/CO₂/NO/NO₂ (EMERSON-Rosemount Xstream) placé en sortie du réacteur permet la mesure des oxydes de carbone et d'azote. Cet appareil nécessite un étalonnage journalier et est sensible à l'eau. L'installation d'un condenseur à effet Pelletier en amont est donc obligatoire afin d'éviter d'endommager l'appareil. Son incertitude de mesure est de 10 ppm pour CO₂ et de 5 ppm pour les NO_x et CO.

V.2. Conditions opératoires

Afin de déterminer la vitesse d'oxydation des différentes suies, des tests de combustion en TPO et en isotherme sont réalisés sous différents flux gazeux. Les suies sont mélangées à de l'oxyde de silice (environ 200 mg de SiO_2 pour 15 mg de suies) afin d'éviter tout emballement de réaction durant l'expérience. Ce procédé permet également d'éviter le bouchage des pores du fritté et d'obtenir une épaisseur de lit optimale (Figure II- 4).



Figure II- 4 : Photo du lit de silice et de carbone

Afin de déterminer l'impact des différents oxydants dans l'effluent gazeux, plusieurs mélanges seront testés. Ces derniers sont répertoriés dans le Tableau II- 1.

Mélange	[NO_2] (ppm)	[NO] (ppm)	[O_2] (%)	[H_2O] (%)
NO_2	400	0	0	0
O_2	0	0	10	0
$\text{NO}_2 + \text{O}_2$	400	0	10	0
$\text{NO} + \text{O}_2$	0	400	10	0
$\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$	200	200	10	0
$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	400	0	0	4
$\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	400	0	10	4
$\text{NO} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0	400	10	4

Tableau II- 1 : Composition des différents mélanges gazeux d'étude

V.2.1. Oxydation à température programmée (TPO)

L'échantillon est soumis, à température ambiante, à un mélange contenant NO₂ (0 à 400 ppm), O₂ (0 à 10 %) et H₂O (0 à 4 %). Il est ensuite chauffé jusqu'à 700 °C avec une rampe de 5 °C/min. Lorsque la température de consigne est atteinte, l'échantillon est refroidi sous N₂.

V.2.2. Tests en isotherme

Le matériau carboné est porté sous atmosphère inerte à la température d'étude (300 à 400 °C). Lorsque cette dernière est stabilisée, le mélange oxydant contenant NO₂ (0 à 400 ppm), O₂ (0 à 10 %) et H₂O (0 à 4 %) est injecté. L'expérience est stoppée après l'obtention d'un régime stable (environ une heure après l'introduction des gaz).

V.3. Analyses des résultats

Le suivi des émissions en CO et CO₂ permet de déterminer en temps réel la consommation en carbone et ainsi la vitesse d'oxydation des suies. Cette dernière, exprimée en mg.s⁻¹, se calcule suivant la formule (II-3) :

$$V_{ox} = \frac{(X_{CO} + X_{CO_2}) \cdot D \cdot M_C}{10^6 \cdot 3600 \cdot V_m} \quad (II-3)$$

Avec X_A : fraction volumique de A en ppm

D : le débit en NI/h

M_C : la masse molaire du carbone en mg.mol⁻¹, $M_C = 12000$ mg.mol⁻¹

V_m : le volume molaire, $V_m = 22,4$ L.mol⁻¹

La vitesse d'oxydation spécifique du carbone s'obtient en divisant la vitesse d'oxydation par la masse de carbone initialement introduite dans le réacteur (formule (II-4)) :

$$V_{spé} = \frac{V_{ox}}{m_{C\ initial}} \quad (II-4)$$

Avec $V_{spé}$: vitesse d'oxydation spécifique du carbone en mg/(s.g_{ini})

$m_{C\ initial}$: masse initiale de carbone introduite en g

Pour chaque expérience, les températures pour lesquels la conversion atteint 5, 10, 25 et 50 % sont également relevées. La conversion est calculée selon la formule (II-5) :

$$C = 100 - \frac{100 \cdot m_t}{m_{initiale}} \quad (II-5)$$

Références

- [1] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015). doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [2] A. Simon-Masseron, H. Nouali, C. Vaultot, Caractérisation de matériaux par adsorption de gaz, *Formation UHA*, (2017).
- [3] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [4] G.A. Stratakis, A.M. Stamatelos, Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel, *Combust. Flame.* 132 (2003) 157–169. doi:10.1016/S0010-2180(02)00432-7.
- [5] G. Neri, L. Bonaccorsi, A. Donato, C. Milone, M.G. Musolino, A.M. Visco, Catalytic combustion of diesel soot over metal oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 11 (1997) 217–231. doi:10.1016/S0926-3373(96)00045-8.
- [6] M. Zinbo, L.M. Skewes, C.E. Hunter, D. Schuetzle, Thermogravimetry of filter-borne diesel particulates, *Thermochim. Acta.* 166 (1990) 267–275. doi:10.1016/0040-6031(90)80187-4.
- [7] N. Lamharess, Etude de la réactivité des suies issues de la combustion des biocarburants : interaction avec le filtre à particules catalysé, Paris 6, 2013. <http://www.theses.fr/2013PA066717> (accessed May 7, 2015).
- [8] M. Lapuerta, F. Oliva, J.R. Agudelo, A.L. Boehman, Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters, *Combust. Flame.* 159 (2012) 844–853. doi:10.1016/j.combustflame.2011.09.003.
- [9] O. Beyssac, B. Goffé, C. Chopin, J.N. Rouzaud, Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer, *J. Metamorph. Geol.* 20 (2002) 859–871. doi:10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x.
- [10] A. Sadezki, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon.* 43 (2005) 1731–1742. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [11] P. Parent, C. Laffon, I. Marhaba, D. Ferry, T.Z. Regier, I.K. Ortega, B. Chazallon, Y. Carpentier, C. Focsa, Nanoscale characterization of aircraft soot: A high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron and near-edge X-ray absorption spectroscopy study, *Carbon.* 101 (2016) 86–100. doi:10.1016/j.carbon.2016.01.040.
- [12] S. Choi, H. Seong, Oxidation characteristics of gasoline direct-injection (GDI) engine soot: Catalytic effects of ash and modified kinetic correlation, *Combust. Flame.* 162 (2015) 2371–2389. doi:10.1016/j.combustflame.2015.02.004.
- [13] F.-E. López Suárez, A. Bueno-López, M.-J. Illán-Gómez, B. Ura, J. Trawczynski, Study of the uncatalyzed and catalyzed combustion of diesel and biodiesel soot, *Catal. Today.* 176 (2011) 182–186. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.094.
- [14] M. Salamanca, F. Mondragón, J.R. Agudelo, P. Benjumea, A. Santamaría, Variations in the chemical composition and morphology of soot induced by the unsaturation degree of biodiesel and a biodiesel blend, *Combust. Flame.* 159 (2012) 1100–1108. doi:10.1016/j.combustflame.2011.10.011.
- [15] J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, U. Kim, Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot, *Combust. Flame.* 146 (2006) 589–604. doi:10.1016/j.combustflame.2006.06.010.
- [16] J.P. Szybist, J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, Biodiesel combustion, emissions and emission control, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 679–691. doi:10.1016/j.fuproc.2006.12.008.
- [17] D. Uy, M.A. Ford, D.T. Jayne, A.E. O'Neill, L.P. Haack, J. Hangas, M.J. Jagner, A. Sammut, A.K. Gangopadhyay, Characterization of gasoline soot and comparison to diesel soot: Morphology, chemistry, and wear, *Tribol. Int.* 80 (2014) 198–209. doi:10.1016/j.triboint.2014.06.009.

Chapitre 3 : Impact de la présence d'éléments inorganiques sur l'oxydation de suies modèles

Chapitre 3 : Impact de la présence d'éléments inorganiques sur l'oxydation de suies modèles

I.	Impact du traitement thermique sur la structure de la suie modèle.....	96
II.	Impact de différents éléments inorganiques	99
II.1.	Oxydation du carbone sous différents mélanges réactionnels.....	99
II.1.1.	Par analyse thermogravimétrique.....	99
II.1.2.	Par oxydation en température programmée	100
II.2.	Caractérisation	108
II.2.1.	Analyses élémentaires.....	108
II.2.2.	Spectroscopie de photoélectrons X.....	109
II.2.3.	H ₂ -TPR.....	113
II.2.4.	Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux.....	118
II.2.5.	Spectroscopie Raman	118
III.	Impact de la concentration.....	121
III.1.	Cas d'un métal alcalin : le sodium	121
III.1.1.	Oxydation du carbone sous différents mélanges gazeux.....	121
III.1.1.a.	Par analyse thermogravimétrique.....	121
III.1.1.b.	Par Oxydation en Température Programmée	123
III.1.2.	Caractérisation	127
III.1.2.a.	Analyses Elémentaires.....	127
III.1.2.b.	Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux.....	128
III.1.2.c.	Spectroscopie Raman	129
III.2.	Cas du phosphore.....	131
III.2.1.	Oxydation du carbone sous différents mélanges gazeux.....	131
III.2.1.a.	Par analyse thermogravimétrique.....	131
III.2.1.b.	Par oxydation en température programmée	132
III.2.2.	Caractérisation	133
III.2.2.a.	Analyses Elémentaires.....	133
III.2.2.b.	Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux.....	134
III.2.2.c.	Spectroscopie Raman	134

IV. Impact de la présence multiple d'éléments inorganiques	136
IV.1. Oxydation du carbone sous différents mélanges gazeux.....	136
IV.1.1. Par analyses thermogravimétriques.....	136
IV.1.2. Par Oxydation à Température Programmée	137
IV.2. Caractérisation	138
IV.2.1. Analyses élémentaires.....	138
IV.2.2. Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux.....	139
V. Mécanismes d'oxydation du carbone en présence d'éléments inorganiques.....	140
V.1. Impact des éléments inorganiques sur la réaction C-O ₂	140
V.2. Impact des éléments inorganiques sur les réactions directes et coopératives.....	141
VI. Modélisation	145
VI.1. Explication du modèle	145
VI.2. Application aux noirs de carbone dopés par 0,5 wt% d'un élément inorganique	148
Conclusion	152
Références	153

Le biodiesel se distingue du diesel classique par la présence d'éléments inorganiques dans sa composition. Afin de déterminer l'impact de ces derniers sur l'oxydation du carbone, l'imprégnation d'une suie modèle (noir de carbone) par ces différents éléments inorganiques a été réalisée (selon le protocole décrit dans le chapitre 2). L'étude va tout d'abord porter sur l'impact, à une concentration donnée (0,5 wt%), de la nature de l'élément : sodium (Na), potassium (K) ou phosphore (P). L'effet de la concentration va ensuite être recherché par imprégnation du noir de carbone par différentes teneurs en sodium ou phosphore : de 0,25 wt% à 5,0 wt%. Enfin, l'étude de l'impact de la présence simultanée de plusieurs éléments va être réalisée. Dans ces trois axes, la réactivité des échantillons va être évaluée, dans une première phase, sous différentes atmosphères oxydantes. Dans un second temps, ces échantillons vont être caractérisés afin de déterminer la forme sous laquelle se trouvent les éléments inorganiques.

I. Impact du traitement thermique sur la structure de la suie modèle

Le dopage du noir de carbone par des éléments inorganiques implique une étape de calcination au four à moufle (2 h à 350 °C), afin de décomposer les sels précurseurs. L'analyse thermogravimétrique sous air du noir de carbone brut (CB) et du noir de carbone non imprégné et calciné (CB350) montre une différence de réactivité entre les deux matériaux. La Figure III- 1, qui représente l'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température, montre que la température d'ignition n'est pas modifiée par le traitement thermique. En revanche, à partir de 500 °C, la vitesse d'oxydation de l'échantillon oxydé (CB350) est plus importante et croît plus rapidement avec l'élévation de la température que celle mesurée pour l'échantillon brut (CB). La vitesse maximale est atteinte à 637 °C pour le CB350 contre 651 °C pour le CB. Le simple traitement thermique du noir de carbone conduit donc à une amélioration de sa réactivité.

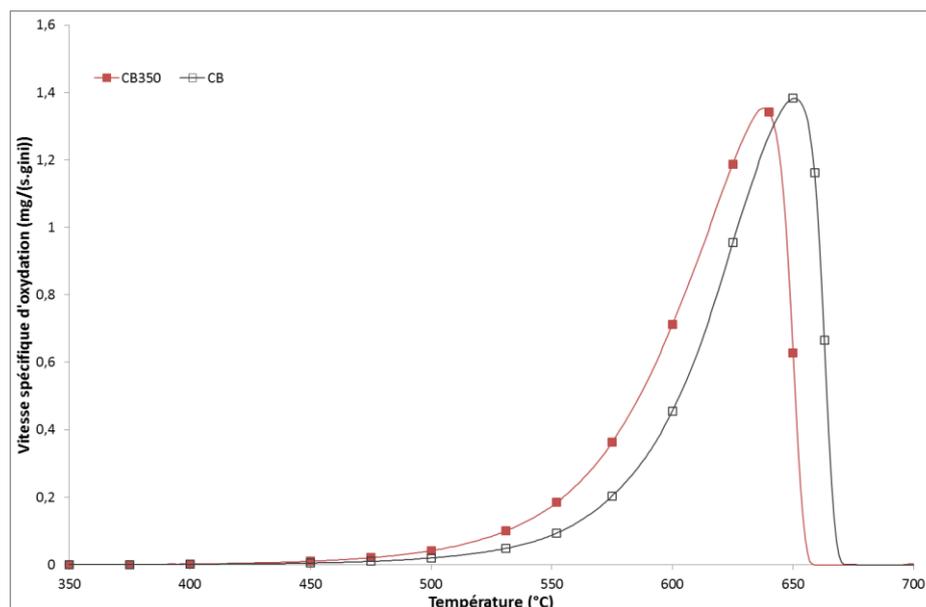


Figure III- 1 : Evolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température du CB et du CB350 en ATG sous air

L'analyse par spectroscopie Raman des deux carbones a été réalisée afin de comparer leur taux de graphitisation. En effet, le spectre Raman d'un carbone parfaitement graphitique présente une seule bande de premier ordre nommée bande G, en présence de défauts des bandes supplémentaires (bandes D1, D2, D3 et D4) apparaissent. Ainsi, plus les rapports des intensités des pics I_D/I_G sont petits, plus la structure carbonée est graphitique (voir chapitre 2) [1,2]. L'étude des rapports I_D/I_G (Tableau III- 1) du CB brut et du CB350 conduit à la conclusion que le traitement thermique ne modifie pas l'organisation interne de la phase carbonée.

Ratio	CB	CB350
I_{D1}/I_G	$2,25 \pm 0,22$	$2,30 \pm 0,19$
I_{D2}/I_G	$1,05 \pm 0,19$	$1,03 \pm 0,14$
I_{D3}/I_G	$0,98 \pm 0,11$	$0,99 \pm 0,11$
I_{D4}/I_G	$0,34 \pm 0,05$	$0,32 \pm 0,03$

Tableau III- 1 : Rapports I_D/I_G du CB et du CB350

La Figure III- 2 présente les isothermes d'adsorption de N_2 pour chacun des deux échantillons en fonction de la pression relative (P/P^0). Les isothermes obtenus pour les deux échantillons sont des isothermes de type I et IV avec une hystérèse H3 selon la classification IUPAC [3]. L'épaule visible sur la Figure III- 2 aux basses pressions relatives ($P/P^0 < 0,1$) correspond au remplissage des micropores contenus dans les cristallites de carbone (isotherme de Type I). L'hystérèse est, quant à elle, liée au remplissage de la porosité intergrain. Ce phénomène est caractéristique des matériaux de taille nanométrique se présentant sous forme d'agrégats [4].

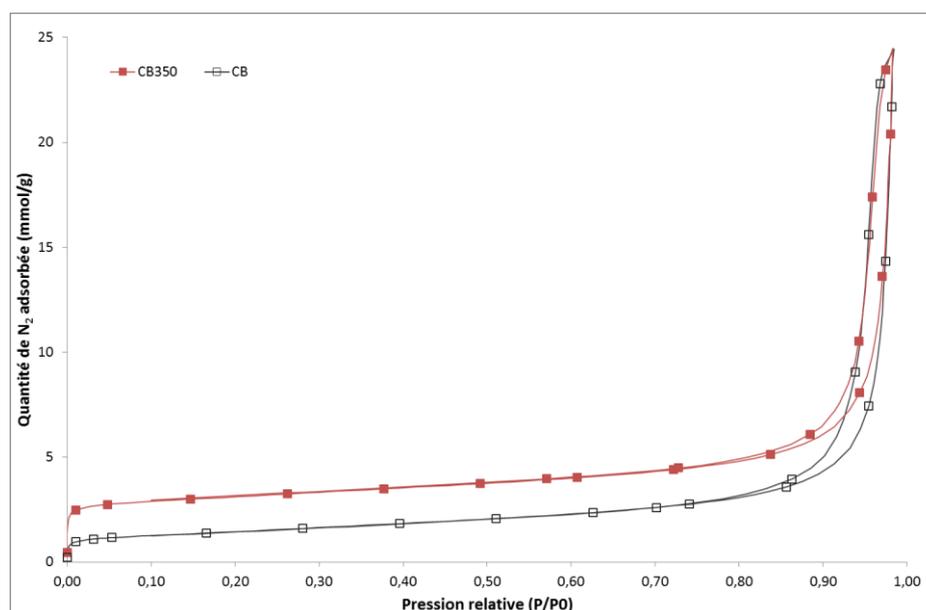


Figure III- 2 : Isotherme d'adsorption de N_2 pour le CB350 et le CB brut

Le Tableau III- 2 présente la surface spécifique totale, la surface spécifique microporeuse et le volume microporeux pour chacun des deux échantillons étudiés (CB et CB350) ainsi que pour des échantillons CB350 partiellement oxydés, dans le réacteur à lit fixe traversé, sous un flux gazeux composé de 400 ppm de NO₂ dans N₂. L'exposition des échantillons au flux gazeux a été stoppée après que 10, 25 ou 50 % du carbone initialement introduit aient été consommés.

Echantillon	CB	CB350	CB350 10% conv	CB350 25% conv	CB350 50% conv
Surface spécifique (m ² /g)	116	256	418	443	413
Surface spécifique microporeuse (m ² /g)	22	117	247	261	278
Volume microporeux (cm ³ /g)	1,08.10 ⁻²	5,1.10 ⁻²	1,06.10 ⁻¹	1,13.10 ⁻¹	1,15.10 ⁻¹

Tableau III- 2 : Surface spécifique et volume microporeux des échantillons CB350

Le traitement thermique à 350 °C au four à moufle pendant 2 h double la surface spécifique du noir de carbone brut (Figure III- 2 et Tableau III- 2). De plus, la surface microporeuse correspond pour le CB à 19 % de la surface spécifique totale alors que pour le CB350 cette part atteint 46 %. Le volume microporeux est également multiplié par 4 après le traitement thermique. Ce traitement à 350 °C pendant 2 h semble permettre l'ouverture des micropores. Les valeurs de surface spécifique mesurées ici, ainsi que leur grande part en micropores, sont en accord avec celles généralement décrites pour les suies dans la littérature [5–7].

La caractérisation des échantillons CB350 partiellement oxydés par NO₂ révèle qu'un tel traitement entraîne une augmentation de la surface spécifique. En effet, cette dernière augmente fortement (multiplication par 1,6) entre 0 et 10 % de conversion, à nouveau via l'ouverture des micropores : le volume microporeux initialement égal à 5,1.10⁻² cm³/g passe à 1,06.10⁻¹ cm³/g (Tableau III- 2). Au-delà de 10% de conversion, le phénomène stagne, voire s'inverse. Cette diminution pourrait être liée à un effondrement de la structure carbonée [8].

Les caractérisations du noir de carbone présentées ci-dessus mettent en évidence qu'un traitement thermique à 350 °C sous atmosphère oxydante conduit à une augmentation de la réactivité sous air du matériau du fait d'une ouverture des micropores. Cependant, le traitement thermique n'est pas suffisant pour entraîner un changement significatif de la structure carbonée.

Lors de son imprégnation par des éléments inorganiques, le carbone subit, en plus du traitement thermique, un passage en solution aqueuse. Il a été vérifié par analyses TG et par étude des isothermes d'adsorption de N₂ que ce traitement n'engendre pas de modification significative de la réactivité et de la texture du CB350. Dans la suite de l'étude, le CB350 sera ainsi pris comme échantillon de référence afin d'évaluer l'impact seul des éléments inorganiques.

II. Impact de différents éléments inorganiques

Dans cette partie, l'action distincte de différents éléments inorganiques, pouvant provenir du biodiesel, sur l'oxydation du carbone est recherchée. Le sodium, le potassium et le phosphore, faisant partie des éléments présents en plus grande quantité dans ce carburant, ont été choisis pour l'étude. Afin de pouvoir comparer les différents éléments entre eux, une concentration unique a été appliquée. Cette dernière, égale à 0,5 wt%, se veut représentative d'un empoisonnement consécutif à plusieurs kilomètres de roulage. Les carbones obtenus après imprégnation sont notés CB-0,5X (avec X = Na, K ou P).

II.1. Oxydation du carbone sous différents mélanges réactionnels

II.1.1. Par analyse thermogravimétrique

L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation (voir chapitre 2) en fonction de la température mesurée par analyse thermogravimétrique sous air pour les quatre matériaux carbonés dopés est donnée en Figure III- 3.

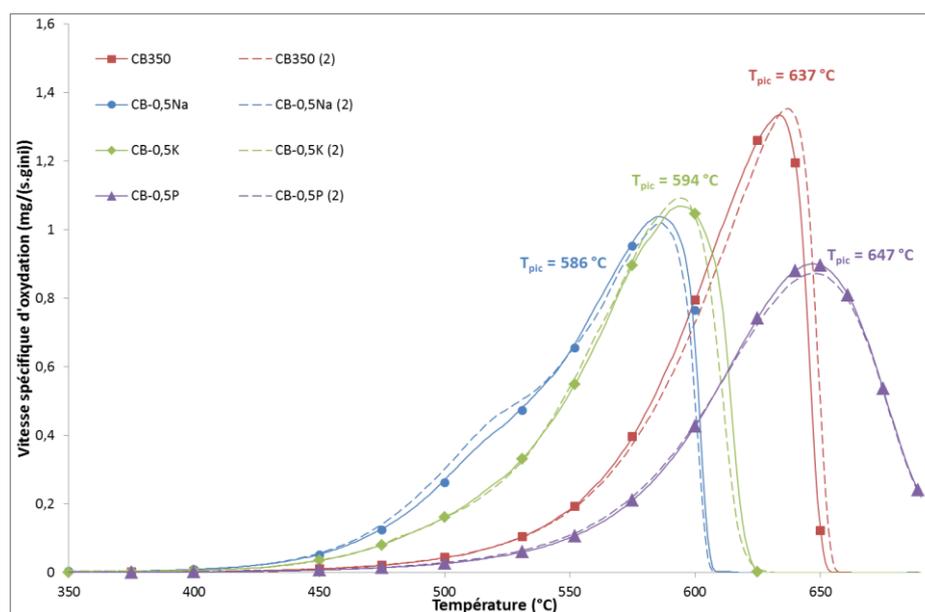


Figure III- 3 : Evolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température des CB dopés en ATG sous air

Il apparaît sur la Figure III- 3 que la réactivité du noir de carbone sous air est fortement modifiée après dopage par des éléments inorganiques. Bien que l'allure des courbes soit sensiblement identique, il apparaît clairement que l'imprégnation du CB par Na ou K permet une oxydation du carbone sous air plus rapide à plus basse température. Pour les échantillons CB-0,5Na et CB-0,5K, l'ignition du carbone a lieu dès 420 °C soit près de 50 °C avant celle de l'échantillon CB350 non dopé. La vitesse maximale d'oxydation est obtenue pour les carbones imprégnés au sodium et au

potassium à, respectivement, 586 et 594 °C soit un abaissement de 40 et 32 °C par rapport au CB350 de référence. Ces expériences, en accord avec la littérature [9–11], montrent que Na et K ont une action bénéfique sur l'oxydation du carbone. Il apparaît également que, dans le domaine de température compris entre 450 et 550 °C, la vitesse d'oxydation du carbone est plus importante lorsque l'échantillon contient du sodium par rapport au potassium. Un épaulement est en effet observé sur le profil du CB-0,5Na vers 520 °C.

Le profil ATG du CB-0,5P possède la même allure que celui du CB350 mais est décalé vers les hautes températures. En effet, la température maximale du pic est de 647 °C, soit 10 °C supérieur à CB350. De plus, la combustion complète du CB-0,5P n'est pas atteinte à 700 °C contrairement aux trois autres échantillons. Le phosphore présente donc un effet inhibiteur. Cette propriété du phosphore est notamment utilisée pour la protection des charbons actifs vis-à-vis de l'oxydation. Il a en effet été montré que le phosphore gêne l'oxydation du carbone par l'oxygène. Ce phénomène est lié à un blocage physique des sites carbonés par la forme phosphate et/ou à une stabilisation des sites carbonés actifs qui les rend moins réactifs pour l'oxydation du carbone [12–15].

L'ordre de réactivité obtenu vis-à-vis de la régénération active est donc le suivant : CB-0,5Na > CB-0,5K > CB350 > CB-0,5P. L'ordre de réactivité établi ici est légèrement différent de celui trouvé dans la littérature où K est généralement donné comme plus performant [9–11]. Cette différence provient des conditions utilisées. Dans cette étude, l'activité des éléments inorganiques est comparée à une même concentration massique alors que dans la littérature, les auteurs considèrent une concentration molaire donnée. Le choix d'une concentration massique a été fait dans cette étude car les limites établies par la norme EN 14214 [16] pour la présence d'éléments inorganiques dans le biodiesel sont exprimées en mg/kg. Elles s'élèvent à 5 mg/kg pour Na + K et à 4 mg/kg pour P [16].

Enfin, comme le montre la Figure III- 3, quel que soit l'échantillon étudié, une bonne reproductibilité des résultats est obtenue. Les échantillons dopés semblent ainsi bien homogènes. La reproductibilité des résultats a été recherchée et obtenue pour toutes les expériences présentées. Par souci de clarté, seule une mesure représentative sera montrée dans la suite de l'étude.

II.1.2. Par oxydation en température programmée

L'étude de l'oxydation des différents matériaux carbonés dopés a été réalisée en Oxydation à Température Programmée (TPO), sous quatre mélanges oxydants différents (NO_2 , NO_2+O_2 , $\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$) et sur le banc expérimental à lit fixe traversé. La Figure III- 4 rassemble les températures auxquelles 5 % de conversion sont atteints pour CB350, CB-0,5Na, CB-0,5K et CB-0,5P sous tous les mélanges gazeux. Il apparaît que, pour de faibles taux de conversion, l'impact de la composition du mélange gazeux sur l'oxydation du carbone est identique pour chacun des quatre échantillons. En accord avec la littérature [17–19], l'ordre d'activité des mélanges est le suivant : $\text{NO}_2 < \text{NO}_2+\text{O}_2 < \text{NO}_2+\text{H}_2\text{O} < \text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ (Figure III- 4). L'effet bénéfique de l'eau, mis en évidence par Jeguirim [18,20], est ici observé, quel que soit l'échantillon, en présence ou non d'oxygène dans le mélange gazeux.

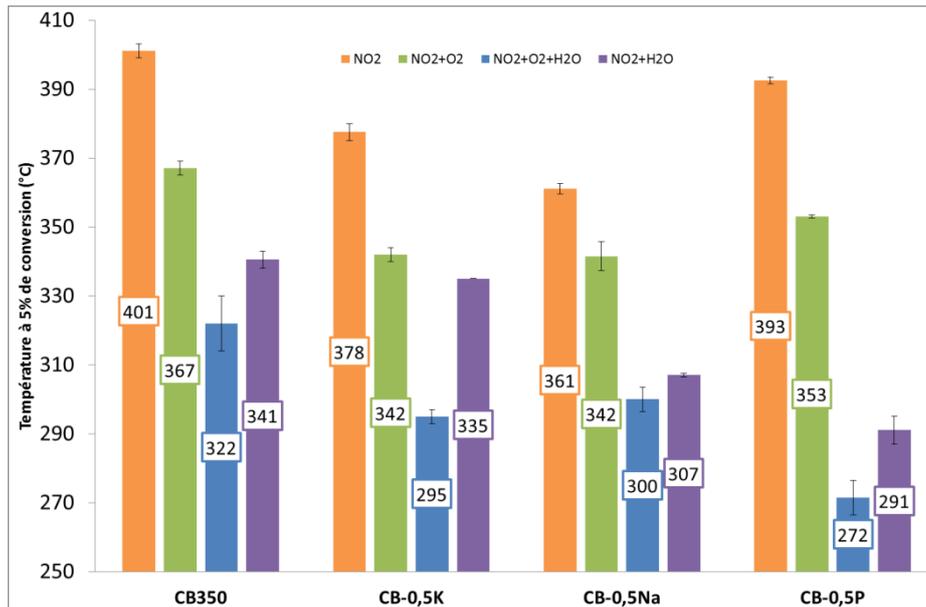


Figure III- 4 : Température à 5% de conversion ($T_{5\%}$) pour les différents CB dopés sous les quatre mélanges gazeux

Les Figures III-5 à III-7 présentent l'évolution des vitesses spécifiques d'oxydation (en $\text{mg}/(\text{s}\cdot\text{g}_{\text{ini}})$) en fonction de la température, obtenue lors des TPO sous, respectivement, les mélanges gazeux NO_2 , NO_2+O_2 et $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$. La vitesse spécifique d'oxydation a été calculée selon la formule (III-1) (voir chapitre 2) :

$$V_{\text{spé}} = \frac{(X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2}) \cdot D \cdot M_{\text{C}}}{10^6 \cdot 3600 \cdot V_{\text{m}} \cdot m_{\text{C ini}}} \quad (\text{III-1})$$

- Avec X_{A} : fraction volumique de A en ppm
 D : le débit en Nl/h
 M_{C} : la masse molaire du carbone en $\text{mg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{C}} = 12000 \text{ mg}\cdot\text{mol}^{-1}$
 V_{m} : le volume molaire, $V_{\text{m}} = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $m_{\text{C ini}}$: masse initiale de carbone introduite en g

Quel que soit le mélange oxydant, lorsque NO_2 entre dans sa composition, la température d'ignition des différents échantillons carbonés est inférieure à celle observée sous air. En effet, elle est proche de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ en présence de NO_2 (Figures III-5 à III-7) contre plus de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air (Figure III- 3). Cette observation est en accord avec la littérature. En effet, le dioxyde d'azote est connu pour être un meilleur agent oxydant que l'oxygène [17–19].

La Figure III- 5 montre, qu'en présence d'un mélange contenant uniquement 400 ppm de NO_2 dans N_2 , les échantillons carbonés ne sont pas totalement oxydés à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. L'ajout de phosphore sur le CB n'entraîne pas de modification significative de son comportement. En effet, l'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température est similaire pour les deux échantillons (CB350 et CB-0,5P). Cet élément ne semble donc pas avoir d'impact sur la réaction entre le carbone et le dioxyde d'azote. L'imprégnation du carbone par le sodium ou le potassium permettent l'obtention d'une vitesse spécifique d'oxydation plus élevée entre 300 et $550 \text{ }^\circ\text{C}$, et plus particulièrement entre 300 et $450 \text{ }^\circ\text{C}$ qui correspond au domaine de la régénération passive du FAP. En plus d'un effet

bénéfique sur la réaction C-O₂, les métaux alcalins montrent également un impact bénéfique sur la réaction C-NO₂.

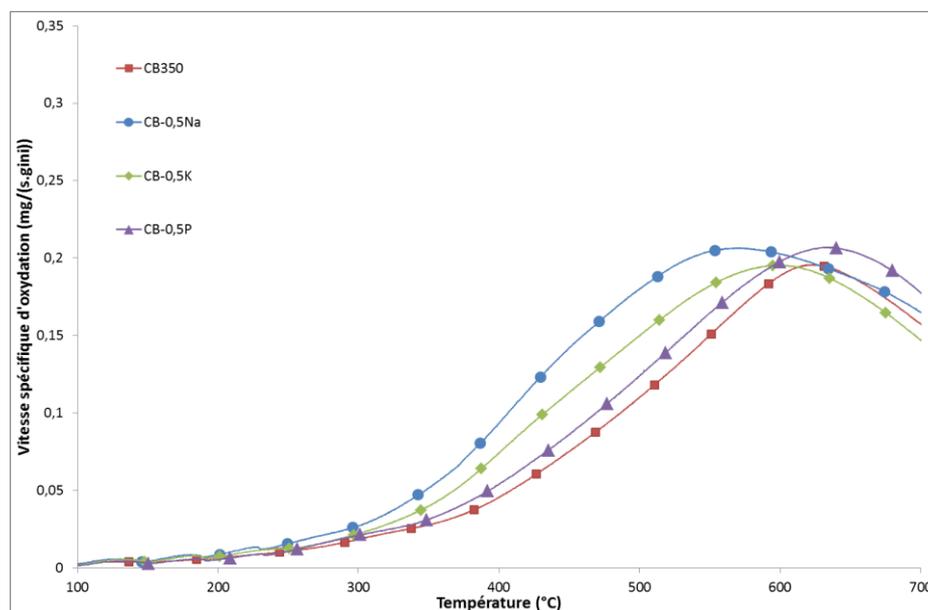


Figure III- 5 : Profils TPO sous NO₂ des échantillons dopés en éléments inorganiques

Si O₂ est ajouté au mélange gazeux (NO₂+O₂, Figure III- 6), l'allure des courbes de l'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température diffère, selon que l'échantillon soit dopé ou non. Le noir de carbone non imprégné (CB350), montre un maximum à 615 °C, ainsi qu'un deuxième pic à 550 °C. La présence de plusieurs pics pourrait être liée à la présence de plusieurs types de sites carbonés au sein de l'échantillon. En effet, la littérature a mis en évidence, dans la composition des suies, la présence de différents types de sites carbonés possédant des réactivités différentes [21–25]. K et Na montrent toujours un effet bénéfique sur les réactions C-NO₂ et C-O₂. En effet, les vitesses spécifiques d'oxydation mesurées pour CB-0,5Na et CB-0,5K sont supérieures à celles du CB350 en-dessous de 600 °C. La combustion totale des échantillons dopés par des métaux alcalins est également obtenue à plus basse température que celle du noir de carbone de référence. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température des échantillons dopés par Na et K présente un épaulement vers 400 °C ainsi qu'un pic principal apparaissant entre 525 et 575 °C. Le CB-0,5P possède un unique et large pic avec un maximum vers 550 °C. Une légère augmentation de la vitesse d'oxydation du carbone est tout de même observable à basse température (300 °C) pour ces échantillons dopés. L'effet inhibiteur du phosphore observé en ATG sous air est de nouveau présent ici. En effet, de plus faibles vitesses d'oxydation sont mesurées pour CB-0,5P par rapport à CB350 au-delà de 500 °C. De plus, la combustion totale du noir de carbone imprégné au phosphore n'est obtenue qu'à 695 °C contre 650 °C pour le CB350.

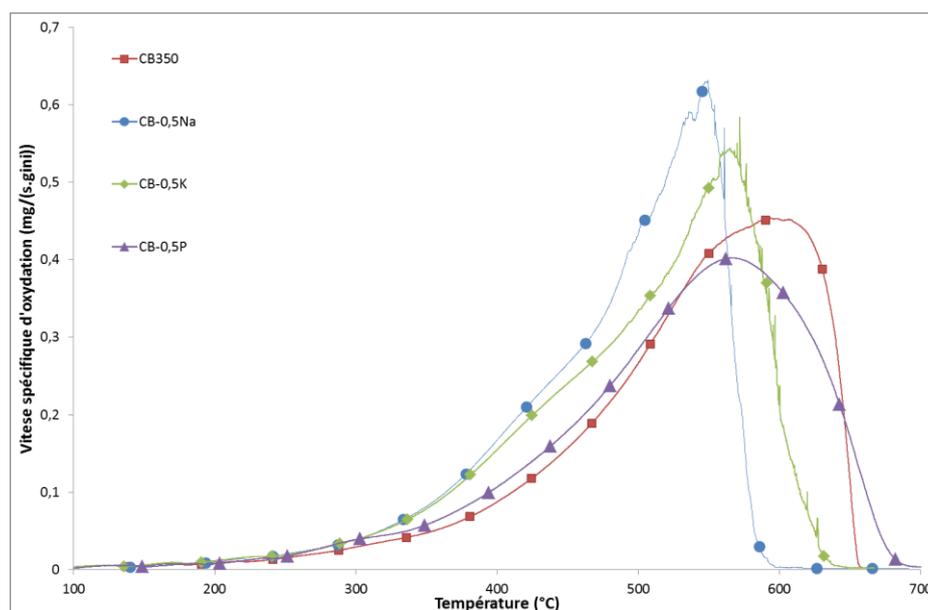


Figure III- 6 : Profils TPO sous NO_2+O_2 des échantillons dopés en éléments inorganiques

La réactivité des échantillons carbonés a enfin été évaluée en présence d'eau. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température, pour les quatre carbones dopés, mesurée sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$, est donnée en Figure III- 7. A nouveau, l'allure des courbes est différente selon que l'échantillon soit dopé ou non. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation du CB350 en fonction de la température est composée d'un petit pic à basse température (315 °C) ainsi que d'un large pic principal avec un maximum à 620 °C correspondant à la réaction $\text{C}-\text{O}_2$. Les échantillons CB-0,5Na et CB-0,5K présentent un pic principal vers 560 °C, un épaulement à 500 °C (particulièrement marqué dans le cas du carbone dopé au sodium) et un petit épaulement vers 340 °C. L'ajout d'eau n'impacte pas l'effet bénéfique sur l'oxydation du carbone des métaux alcalins. Il est également à noter qu'avec H_2O dans l'effluent, CB-0,5Na et CB-0,5K présentent désormais une réactivité quasi identique.

En présence d'eau, l'échantillon dopé au phosphore possède un comportement très particulier. Sur la Figure III- 7, la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température montre à nouveau un pic étendu avec un maximum à 585 °C et la réaction $\text{C}-\text{O}_2$ semble toujours inhibée par P [12–15]. Comme observé en ATG, CB-0,5P nécessite une température plus élevée pour brûler complètement. En revanche, un pic prononcé est également observable à 280 °C sur le profil du CB-0,5P. Entre 200 et 300 °C, l'échantillon imprégné par P est le plus réactif. L'effet promoteur de l'eau est particulièrement marqué pour l'échantillon CB-0,5P. En effet, une diminution de $T_{5\%}$ d'environ 40 °C apparaît lors de l'ajout d'eau au mélange NO_2+O_2 pour CB350, CB-0,5Na et CB-0,5K alors que pour CB-0,5P cette diminution atteint 80 °C (Figure III- 4).

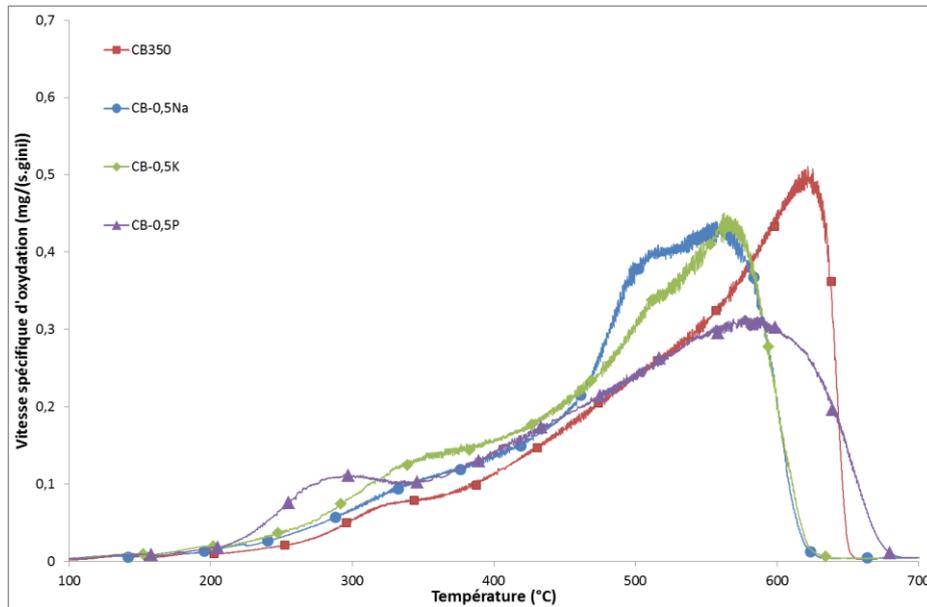


Figure III- 7 : Profils TPO sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ des échantillons dopés en éléments inorganiques

Il a dans un premier temps été vérifié que cet épaulement est bien reproductible et n'est pas lié à une mauvaise décomposition du précurseur $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ avec lequel le mélange gazeux pourrait interagir. Un échantillon brut de CB-0,5P a alors été oxydé sous le mélange complet $(\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O})$ jusqu'à 365 °C dans le réacteur à lit fixe traversé. Une fois la température atteinte, l'échantillon a été ramené à température ambiante sous azote puis a subi une nouvelle TPO sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ jusqu'à combustion complète de l'échantillon. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température, mesurée pour l'échantillon brut et pour le même échantillon après traitement, est donnée en Figure III- 8.

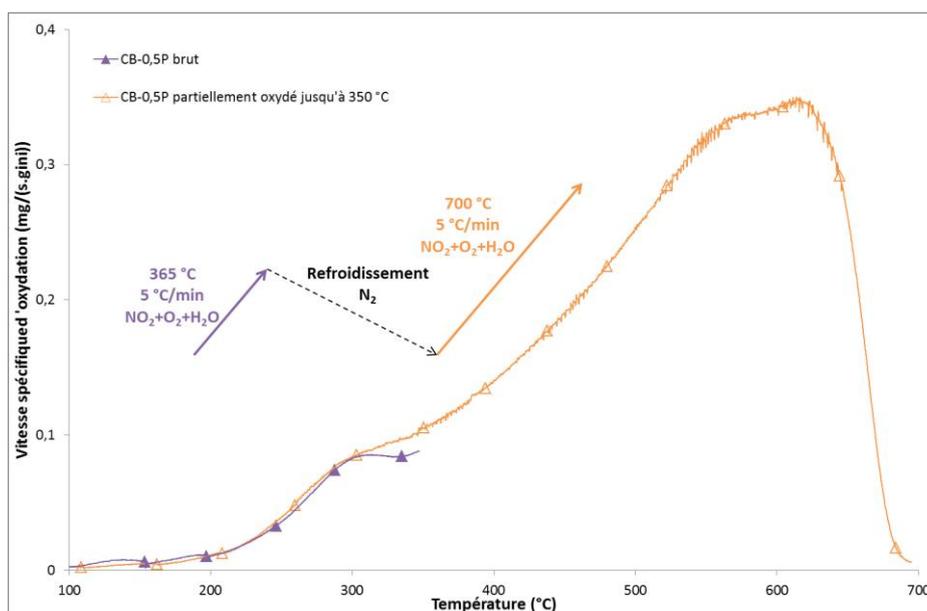


Figure III- 8 : Traitement oxydant du CB-0,5P

Les vitesses spécifiques d'oxydation obtenues en-deçà de 365 °C pour le CB-0,5P avant et après traitement sont similaires. Cela signifie que la phase phosphorée n'évolue pas de manière irréversible au cours de l'oxydation. Le précurseur semble donc être bien décomposé. Une bonne reproductibilité du pic à basse température après une oxydation partielle implique également qu'il n'y a pas de perte du phosphore au cours de l'oxydation. De plus, l'effet inhibiteur du phosphore sur la réaction C-O₂ étant observé au-delà de 500 °C, une perte de P à haute température ne semble pas avoir lieu. L'effet bénéfique de cet élément observé sous NO₂+O₂+H₂O est donc lié à une action catalytique de P sur la réaction d'oxydation du carbone. Afin de déterminer si P interagit avec NO₂+H₂O ou avec l'eau seule, l'oxydation de CB-0,5P sous O₂+H₂O a été menée. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température obtenue pour cette TPO est donnée en Figure III- 9.

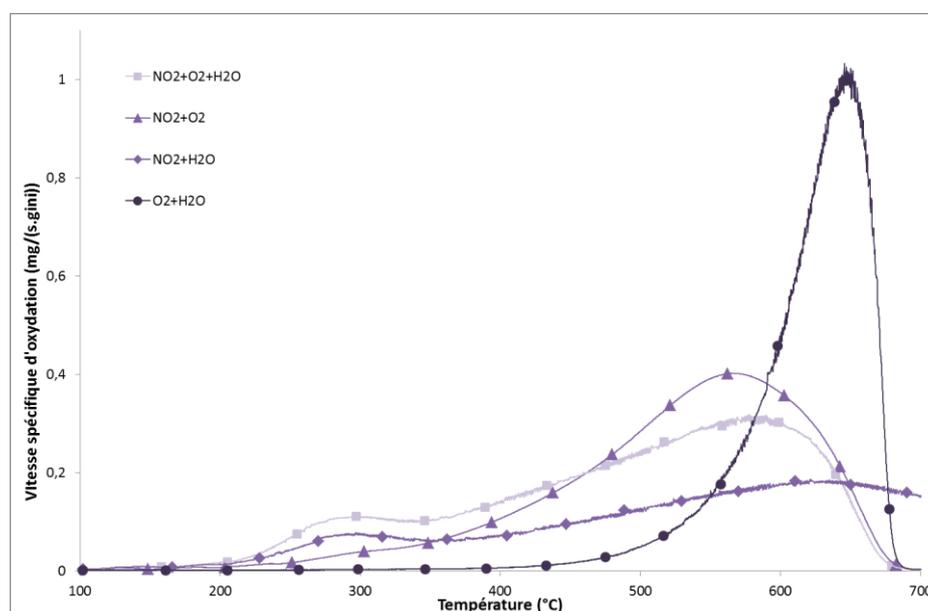


Figure III- 9 : Impact du mélange sur la réactivité du CB-0,5P

La Figure III- 9 montre qu'aucune oxydation du CB-0,5P n'a lieu en dessous de 400 °C sous un effluent gazeux contenant de l'oxygène et de l'eau. Ainsi aucune réaction directe entre le carbone et l'eau n'a lieu en présence de P à basses températures. De plus, sous NO₂+O₂, aucune augmentation significative de la vitesse d'oxydation n'est observée vers 280 °C. L'action catalytique du phosphore sur l'oxydation du carbone nécessite donc la présence simultanée de NO₂ et H₂O (NO₂+H₂O et NO₂+O₂+H₂O).

Quel que soit le mélange gazeux, les expériences menées (Figures III-4 à III-7) révèlent que les échantillons suivent le même ordre de réactivité vis-à-vis de la régénération passive que pour la régénération active (T_{pic} en ATG) : CB-0,5Na > CB-0,5K > CB350 > CB-0,5P.

Les éléments inorganiques provenant du biodiesel peuvent également influencer les performances des autres monolithes du système de post-traitement des effluents diesel. Si le DOC, placé généralement en amont du filtre à particules [26], est impacté, les capacités du FAP peuvent également être modifiées. Les travaux réalisés par l'IRCELYon [27,28] dans le cadre du projet AppiBio ont montré que ces éléments possèdent un impact négatif sur l'oxydation de NO en NO₂ par le DOC. En fonctionnement normal, le catalyseur DOC à base de platine et de palladium convertit environ 23 % de NO en NO₂ à 400 °C. En présence de 0,5 wt% de K, 2 wt% de Na ou 7 wt% de P, cette conversion est respectivement abaissée à 17 %, 13 % et 19 %. Pour simuler les pertes d'efficacité du DOC, des TPO en présence de différents ratios NO₂/NO ont ainsi été réalisées : NO₂ 200 ppm + NO 200 ppm + O₂ 10 % (noté NO₂+NO+O₂) et NO 400 ppm + O₂ 10 % (noté NO+O₂).

Les vitesses d'oxydation mesurées pour les échantillons carbonés à hauteur de 0,5 wt% en éléments inorganiques sous NO₂+NO+O₂ sont données en Figure III- 10. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température présente, pour les quatre échantillons, la même allure : un seul pic avec un maximum compris entre 565 et 630 °C. Quel que soit le matériau carboné, de plus faibles vitesses d'oxydation sont mesurées par rapport au mélange NO₂+O₂. Pour CB-0,5Na, une vitesse de $8,66 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{ini}})$ est obtenue à 400 °C sous NO₂+NO+O₂ contre $1,67 \cdot 10^{-1} \text{ mg}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{ini}})$ sous NO₂+O₂. Cette perte de réactivité est en accord avec la modification du mélange gazeux : moins de NO₂ est disponible pour oxyder le carbone à basses températures. Cette différence de réactivité entre les deux mélanges gazeux montre aussi que les éléments inorganiques imprégnés ne semblent pas capables d'oxyder NO en NO₂ comme le font les catalyseurs classiques des FAP. L'ajout de potassium et de sodium permet toujours d'obtenir une meilleure combustion du carbone. Le phosphore, lui, conserve son effet inhibiteur sur la réaction C-O₂. En effet, la combustion complète du CB-0,5P n'est même pas obtenue à 700 °C sous ce mélange gazeux (NO+NO₂+O₂).

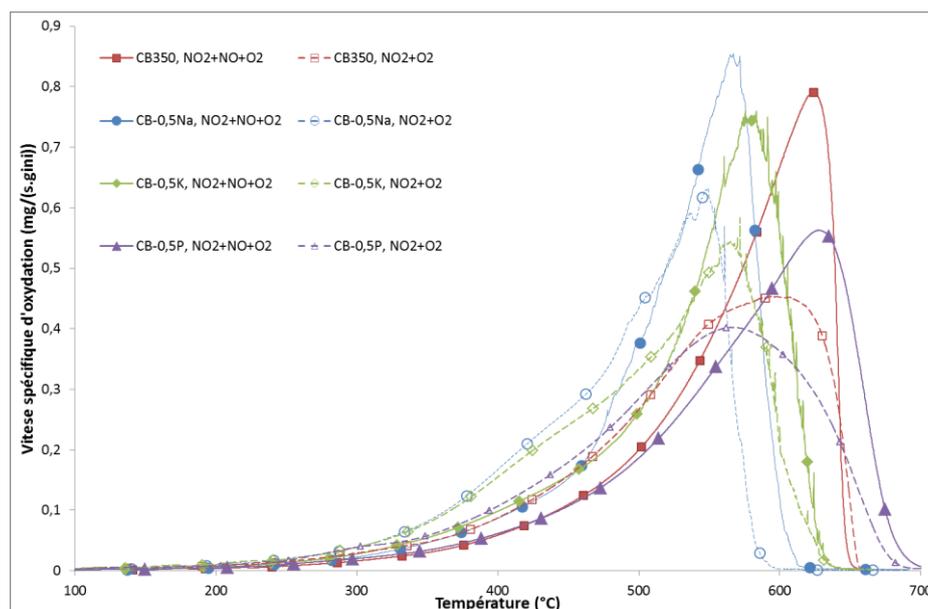


Figure III- 10 : Profils TPO sous NO₂+NO+O₂ des échantillons dopés en éléments inorganiques

La Figure III- 11 présente l'évolution en fonction de la température de la vitesse spécifique d'oxydation mesurée sous un flux contenant NO+O₂ simulant un DOC totalement défaillant. L'allure des courbes obtenues est la même que celle observée sous NO₂+NO+O₂. Le remplacement total de NO₂ par NO déplace l'ignition du CB350 vers les plus hautes températures (500 °C contre 350 °C) mais n'a pas d'impact sur la température maximale du pic. Cela signifie que, dans le cas du noir de carbone non dopé, l'oxydation se fera toujours majoritairement par O₂. La présence de métaux alcalins permet à nouveau d'obtenir des vitesses spécifiques d'oxydation plus élevées, confirmant l'activité catalytique de ces éléments sur la réaction C-O₂ [9–11]. L'absence d'émission en CO et CO₂ en dessous de 400 °C valide l'incapacité de ces éléments à oxyder NO en NO₂. L'oxygène étant, dans ces conditions, le seul oxydant pour l'oxydation du carbone, la présence de phosphore engendre une inhibition sur toute la plage de température et empêchant la combustion totale de l'échantillon à 700 °C.

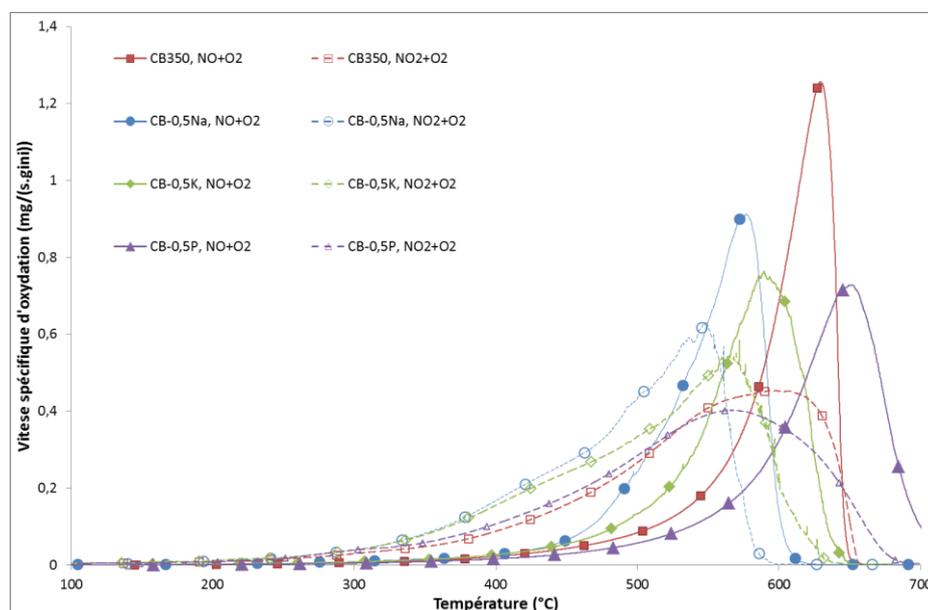


Figure III- 11 : Profils TPO sous NO+O₂ des échantillons dopés en éléments inorganiques

L'étude de l'oxydation du noir de carbone dopé par Na, K ou P sous différents mélanges réactionnels a montré que :

- Les métaux alcalins possèdent une action bénéfique sur l'oxydation du carbone et ce, quel que soit le mélange gazeux et la température. La présence de Na et K conduit ainsi à une meilleure oxydation pour les deux types de régénérations en améliorant les réactions directes C-NO₂ et C-O₂ et coopératives C-NO₂-O₂.
- Le phosphore inhibe la régénération active (réaction C-O₂, T > 500 °C). En présence d'eau, cet élément possède en revanche un effet catalytique sur la régénération passive.

II.2. Caractérisation

II.2.1. Analyses élémentaires

Le Tableau III- 3 rassemble les concentrations en carbone, oxygène, hydrogène, azote, soufre, sodium, potassium et phosphore mesurées pour les quatre échantillons de noir de carbone étudiés.

Echantillon	CB [29]	CB350	CB-0,5Na	CB-0,5K	CB-0,5P
C (wt%) ¹	95,3	91,45	88,67	87,89	89,54
H (wt%) ¹	0,7	0,23	0,44	0,67	0,35
O (wt%) ¹	n.m.	3,31	5,15	5,72	4,50
N (wt%) ¹	< 0,3	0,10	0,13	0,11	0,14
S (wt%) ¹	1,0	0,73	0,97	0,82	0,67
Na (wt%) ²	n.m.	0,01	0,55	n.d.	n.d.
K (wt%) ²	n.m.	0,01	n.d.	0,48	n.d.
P (wt%) ³	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0,38

Tableau III- 3 : Analyses élémentaires des échantillons dopés en éléments inorganiques (¹ CHONS ² AA ³ ICP, n.m. = non mesuré, n.d. = non détecté)

L'analyse élémentaire CHONS (Tableau III- 3) indique naturellement que les noirs de carbone sont majoritairement composés de carbone (teneurs supérieures à 87 wt%). Avant imprégnation, le CB350 contient 3,31 wt% d'oxygène, correspondant aux sites oxygénés de surface, 0,23 wt% d'hydrogène, 0,10 wt% d'azote et 0,73 wt% de soufre. La teneur en S du CB350 est inférieure à celle initialement contenue dans le CB brut avant traitement thermique. Lors de la calcination au four à moufle il est probable qu'une partie du S se soit volatilisée.

En présence d'éléments inorganiques, la teneur en hydrogène est légèrement supérieure à celle du CB350. La concentration en H reste tout de même inférieure à 1 wt% pour les quatre échantillons (Tableau III- 3). La concentration en oxygène est en revanche presque doublée. Cela signifie que les éléments dopés ne se trouvent pas sous forme métallique (en particulier pour Na et K), mais sous une forme oxygénée (carbonate, hydroxyde, sulfate,...). Les teneurs en azote des noirs de carbone dopés sont très faibles et similaires à la concentration initialement présente dans le CB350. L'étape de calcination permet donc la bonne décomposition des sels précurseurs (nitrate et ammonium). Cela est accord avec les observations faites lors de l'oxydation partielle du CB-0,5P (Figure III- 8).

CB-0,5P contient 0,67 wt% de S, soit une concentration légèrement plus faible que celle du CB350 (Tableau III- 3). La perte en soufre décrite pour le CB350 a probablement également eu lieu en présence de phosphore. CB-0,5Na et CB-0,5K possèdent des concentrations en soufre intermédiaires (respectivement 0,97 wt% et 0,82 wt%), comprises entre celles du CB (1,0 wt%) et du CB350 (0,73 wt%). La présence de Na et K semble avoir retenu une partie du S au moment de la calcination.

Les analyses d'Absorption Atomique (AA) montrent la présence de quelques traces de métaux alcalins dans le CB350 (Tableau III- 3). Ces concentrations initialement présentes étant faibles, elles pourront être considérées comme négligeables dans la suite de l'étude.

La mesure des concentrations en sodium et potassium dans le CB-0,5Na et le CB-0,5K a également pu confirmer que l'imprégnation liquide est optimale pour ces deux éléments. En effet, les concentrations mesurées (0,55 wt% et 0,48 wt% respectivement, Tableau III- 3) sont proches de la teneur théorique recherchée (0,5 wt%).

Le CB-0,5P affiche en revanche une perte d'environ 25 % par rapport à la valeur théorique attendue (0,38 wt% contre 0,5 wt%, Tableau III- 3). L'imprégnation liquide serait donc moins adaptée pour ce type d'élément. En effet, le phosphore se trouve sous forme d'anion (PO_4^{3-}), alors que le sodium et le potassium sous forme de cation (Na^+ et K^+).

II.2.2. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été mise en œuvre pour caractériser la chimie du carbone et son environnement jusqu'à 10 nm de profondeur. Cette technique permet d'obtenir une analyse quantitative de la composition de la surface et qualitative de l'environnement chimique des atomes de C, S, O, Na et P par l'identification des groupes fonctionnels.

La caractérisation par XPS des échantillons carbonés dopés n'a pu être effectuée que sur le CB-0,5Na et le CB-0,5P. En effet, une concentration en K de 0,5 wt% ne permet pas de distinguer le pic du potassium ($\text{BE} \sim 293 \text{ eV}$) du pic du carbone ($284 \text{ eV} < \text{BE} < 292 \text{ eV}$) [30].

Analyse quantitative de la composition élémentaire

Le Tableau III- 4 rassemble les compositions élémentaires atomiques et en poids mesurées par analyse XPS pour les échantillons carbonés dopés au sodium et au phosphore. Les analyses XPS de CB-0,5Na et CB-0,5P n'ont pas détecté la présence d'azote dans les échantillons. La bonne décomposition des sels précurseurs est donc confirmée.

L'analyse de la surface du CB-0,5P révèle une teneur en P proche de 0,41 wt% (Tableau III- 4). Cette valeur est légèrement supérieure à celle mesurée par ICP-OES (0,38 wt%, Tableau III- 3), lors de l'analyse en volume du même échantillon. Il apparaît ainsi que le phosphore est reparti de manière plutôt homogène dans le carbone.

Contrairement au phosphore, l'analyse du Na en surface de l'échantillon CB-0,5Na révèle une teneur de 0,29 wt% (Tableau III- 4), soit une concentration deux fois moins importante que celle déterminée lors de l'analyse en volume (0,55 wt% en AA, Tableau III- 3). Il semblerait que Na soit plus faiblement présent en surface.

Eléments	CB-0,5Na		CB-0,5P	
	%at.	wt%	%at.	wt%
C	95,38	93,25	94,64	92,35
O	3,97	5,17	4,82	6,27
S	0,49	1,28	0,37	0,97
Na	0,16	0,29	/	/
P	/	/	0,16	0,41

Tableau III- 4 : Analyse quantitative par XPS : composition élémentaire de CB-0,5Na et CB-0,5P déterminée par l'analyse XPS

Spectre C1s du carbone

Les spectres C1s du carbone mesurés pour CB-0,5Na et CB-0,5P sont respectivement donnés en Figures III-12 et III-13. Pour les deux échantillons, le spectre C1s se traduit par un pic très large entre 282 et 296 eV [30–33]. La déconvolution de ces spectres, donnée par le Tableau III- 5, met en évidence l'existence de différents groupes carbonés. En accord avec la structure du noir de carbone, la surface carbonée de ces échantillons est majoritairement (plus de 80 %) composée de carbones liés entre eux par des liaisons simples (C-C sp², Tableau III- 5). Les proportions des autres sites carbonés montrent que l'introduction d'éléments inorganiques à hauteur de 0,5 wt% a un impact faible sur la chimie des C de surface des noirs de carbone.

Groupes	CB-0,5Na		CB-0,5P	
	Energie de liaison (eV)	%at.	Energie de liaison (eV)	%at.
C-C sp ²	284,47	87,36	284,45	83,92
C-OR	286,22	1,50	286,21	1,89
C=O	287,32	0,40	287,30	0,57
COOR	288,67	0,88	288,85	1,53
C-COOR	285,17	1,28	285,15	2,00
Sat2 (C sp ²)	291,47	3,22	291,65	2,32
Sat1 (C sp ²)	289,72	4,38	290,05	5,48
PI	293,99	0,83	293,97	2,29
C-C sp ³	284,87	0,16	284,85	0,00

Tableau III- 5 : Déconvolution du spectre C1s du CB-0,5Na et du CB-0,5P

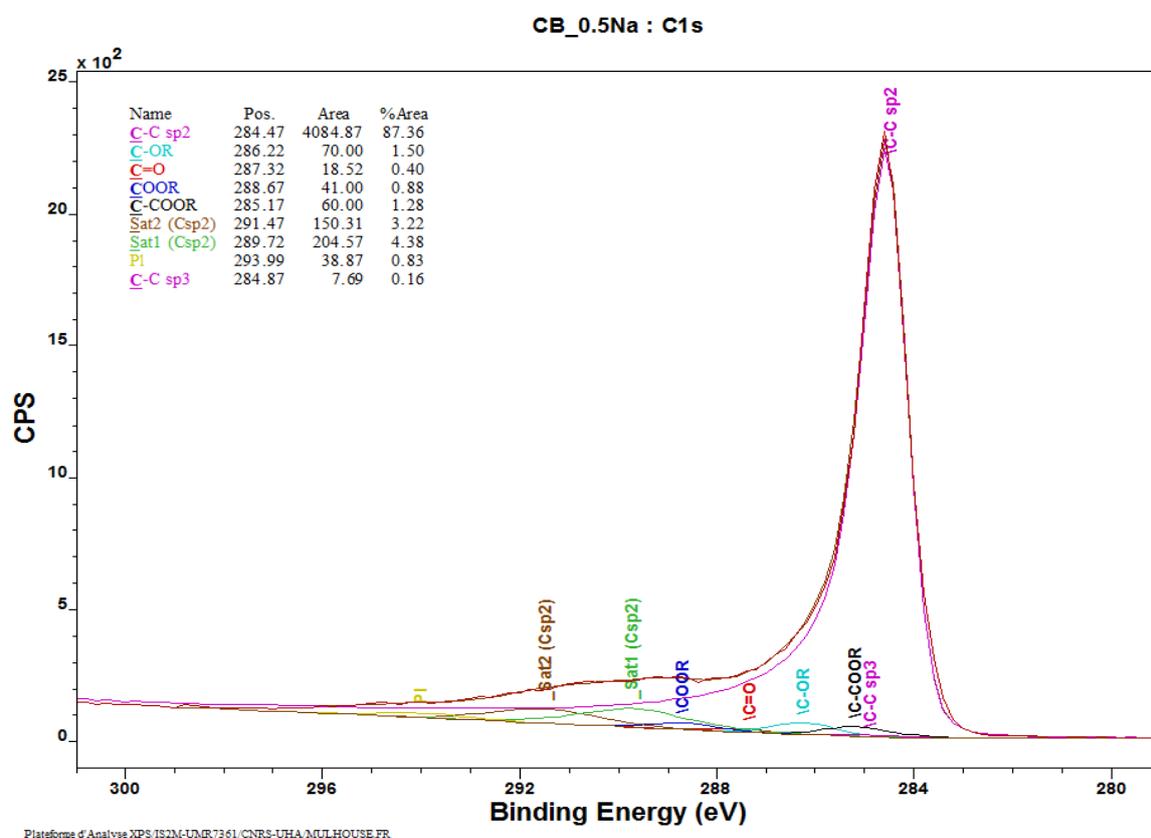


Figure III- 12 : Spectre déconvolué du carbone C1s du CB-0,5Na

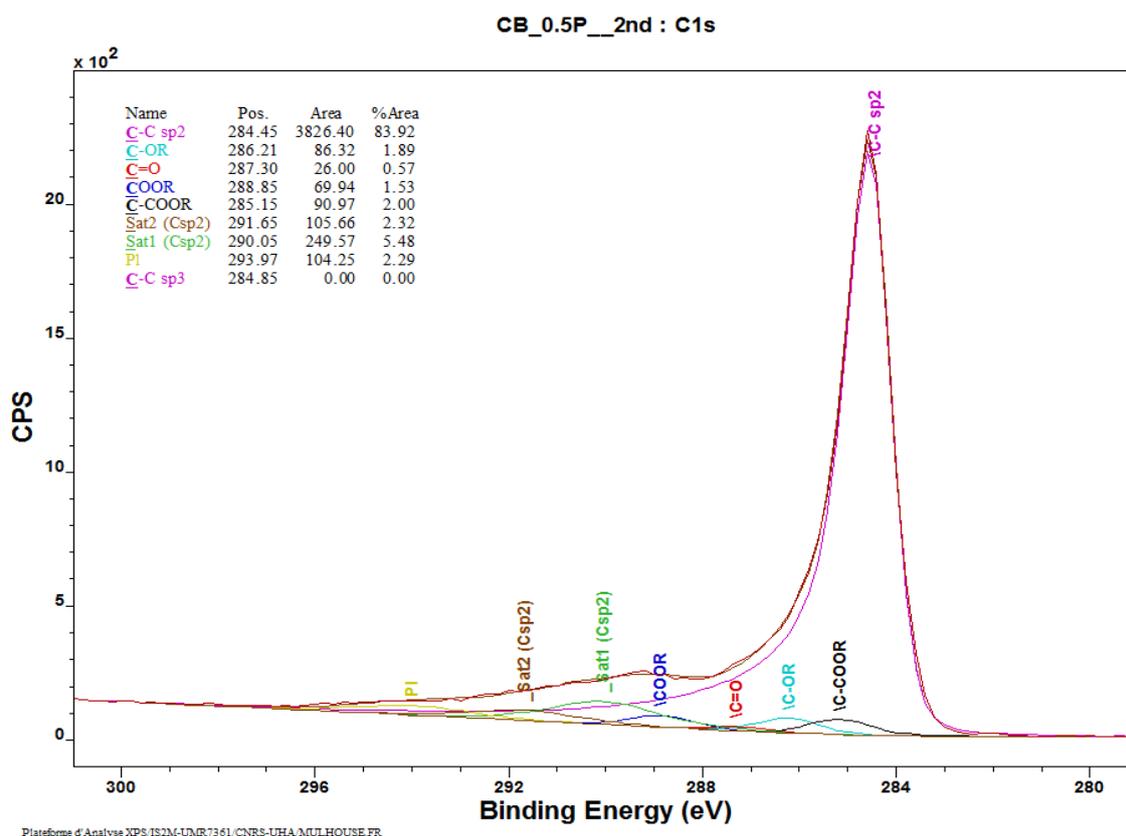


Figure III- 13 : Spectre déconvolué du carbone C1s du CB-0,5P

Spectre O1s de l'oxygène

La déconvolution des spectres O1s du CB-0,5Na et du CB-0,5P est donnée par le Tableau III- 6. La surface de l'échantillon dopé au phosphore présente une plus grande concentration en fonctions oxygénées du type carboxyle, anhydride, ester et phénol par rapport à celle du CB-0,5Na qui contient plus de fonctions de type éthers [30–33]. CB-0,5P se distingue par la présence, sur sa surface, d'oxygènes liés au phosphore par des liaisons simples (O-P, BE = 531,45 eV) et doubles (O=P, BE = 531,75 eV) [12]. Cela signifie que, lors de l'imprégnation, le phosphore a gardé une structure proche de sa forme phosphate initiale. Enfin, la surface du CB-0,5Na possède une quantité non négligeable d'oxygènes liés au soufre (SO_x, BE = 531,55 eV) [30,31,34]. Les teneurs en soufre mesurées par analyses CHONS ont mis en évidence une perte du S initialement présent (1 wt% dans CB) lors de l'étape de calcination. Pour CB-0,5Na, cette perte semble moindre par rapport au CB-0,5P. Il est probable que le soufre éliminé au four à moufle soit celui présent sous la forme de sulfate. La présence du sodium a pu empêcher le départ de ces sulfates par la formation, par exemple, de sulfate de sodium.

Groupes	CB-0,5Na		CB-0,5P	
	Energie de liaison (eV)	%at.	Energie de liaison (eV)	%at.
O=C (carboxyle, anhydride, ester)	531,90	19,60	531,99	29,67
O-C (carboxyle, anhydride, ester, phénol)	533,50	19,60	533,51	29,68
H ₂ O chimisorbée	535,00	0,00	535,15	1,45
C-O-C (éthers)	532,70	34,30	532,67	13,30
O=C (quinone, phényl, cétone)	531,20	10,26	531,10	9,96
H ₂ O physisorbée	536,50	2,77	536,35	0,67
Satellite $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=O)	537,60	2,25	537,02	1,06
Satellite $\pi \rightarrow \pi^*$ (O-C=O)	538,40	1,12	538,15	0,53
SO _x (sulfates)	531,55	10,09	531,75	1,40
O=P (phosphates)	/	/	531,45	3,07
O-P (phosphates)	/	/	532,85	9,22

Tableau III- 6 : Déconvolution du spectre O1s du CB-0,5Na et du CB-0,5P

Spectre S2p du soufre

Le soufre détecté sur la surface des noirs de carbone dopés est majoritairement lié au carbone (S-C, BE ~ 163,6 eV) comme le montre la déconvolution du spectre S2p donnée par le Tableau III- 7 [30,31,34]. Le soufre dans cette configuration est présent en plus faible quantité dans l'échantillon dopé au Na. En effet, 84 % du S se trouve en liaison S-C dans le CB-0,5P contre 65 % dans le CB-0,5Na. En accord avec la déconvolution du spectre de l'oxygène (Tableau III- 6), l'échantillon contenant du sodium possède une plus grande quantité de soufre sous la forme de sulfates, sulfonates et/ou sulfoxydes [30,31,34].

Groupes	CB-0,5Na		CB-0,5P	
	Energie de liaison (eV)	%at.	Energie de liaison (eV)	%at.
S-C	163,63	64,91	163,58	83,68
O-SO ₂ (sulfonates, sulfates)	168,63	20,72	169,22	3,53
O=S (sulfoxydes)	166,30	10,70	166,30	12,57
Satellite $\pi \rightarrow \pi^*$ (C-S)	170,43	3,67	170,38	0,22

Tableau III- 7 : Déconvolution du spectre S2p du CB-0,5Na et du CB-0,5P

Spectre Na2s du sodium

La déconvolution du spectre Na2s du sodium est donnée par le Tableau III- 8. Sur la surface du CB-0,5Na, le sodium apparaît uniquement sous la forme de sulfates et/ou sulfonates (BE = 1071,36 eV). De plus, les aires normalisées indiquent la présence de deux fois plus de sodium que de soufre sous la forme SO_x (avec x = 3 ou 4). Sa formule globale serait donc : Na₂SO_x. Cette forme est confirmée par la détection d'atomes de soufre et d'oxygène en configuration sulfate (Tableaux III-6 et III-7) [30,31,34]. Ainsi, lors de l'imprégnation du CB par 0,5 wt% de Na, il semblerait que le soufre initialement contenu dans le noir de carbone se soit lié au sodium. La plus faible perte en S observée par analyses CHONS (Tableau III- 3) serait donc associée à la formation d'un complexe Na-S.

Groupes	CB-0,5Na		CB-0,5P	
	Energie de liaison (eV)	%at.	Energie de liaison (eV)	%at.
Na ₂ SO ₄ ou Na ₂ SO ₃	1071,36	100	/	/
PO ₄ (phosphates)	/	/	133,71	100

Tableau III- 8 : Déconvolution du spectre Na1s du CB-0,5Na et du spectre P2p du CB-0,5P

Spectre P2p du phosphore

Le phosphore, détecté en surface de l'échantillon CB-0,5P, apparaît uniquement sous la forme de phosphate (BE = 133,71 eV, Tableau III- 8) [12–14]. Ceci est confirmé par le spectre O1s de l'oxygène (Tableau III- 6) où trois fois plus de liaisons simples O-P (BE = 531,45 eV) que de liaisons doubles O=P (BE = 532,85 eV) sont détectées [12]. Le spectre C1s du carbone (Tableau III- 5) ne met en évidence aucune liaison C-P [12,35,36]. Des travaux [12–15,35,36], menés sur l'étude de différents charbons activés traités par de l'acide phosphorique, ont montré que les groupes phosphorés de surface peuvent exister sous plusieurs structures mais qu'ils sont majoritairement présents sous la forme C-O-PO₃ (avec C, un atome de surface du carbone). Valero-Romero *et al.* [12] ont étudié l'évolution de ces groupes phosphorés en fonction des différents traitements thermiques oxydants et réducteurs qu'ils ont subis. Dans notre étude, le CB-0,5P a subi un traitement thermique à 350 °C sous air afin de décomposer le précurseur. Les résultats de Valero-Romero *et al.* [12] ont montré qu'un traitement thermique sous air à une température de 300 - 350 °C conduit essentiellement à la formation de phosphates liés à la surface carbonée via les oxygènes sous la forme (CO)₃-PO. Nous pouvons donc estimer que les phosphates du CB-0,5P sont probablement liés à la surface carbonée via les oxygènes sous la forme (CO)₃-PO ou C-O-PO₃. Il est à noter que l'énergie de la liaison carbone-oxygène dans le groupe C-O-P est difficilement déterminable par XPS car similaire aux énergies de liaisons des groupes alcools et éther [12–14,35]. Les auteurs [12–14] ont également montré que la présence de ces oxygènes liés à la fois à un phosphore et un carbone semble être le facteur critique maintenant l'effet inhibiteur sur l'oxydation du carbone par l'oxygène via un blocage des sites actifs. La liaison C-O-P présente de plus une forte stabilité thermique : elle ne se décompose qu'à des températures supérieures à 700 °C [12]. La désactivation du CB-0,5P observée en TPO est donc probablement également liée à une stabilisation des sites actifs de la surface carbonée via la formation de liaisons C-O-P.

II.2.3. H₂-TPR

Consommation en H₂

Les profils des Réductions en Température Programmée (TPR) sous H₂ réalisées sur les échantillons carbonés sont donnés en Figure III- 14. Le profil du CB350 montre que l'échantillon commence par émettre de l'hydrogène. Cette émission pourrait provenir d'une adsorption de H₂ à température ambiante. Un large pic de consommation de H₂ est ensuite observable à partir de 500 °C avec un maximum vers 750 °C. Au regard de l'analyse de la composition chimique de CB350 (Tableau III- 3) et par analogie avec l'environnement du C déterminés par les analyses XPS des CB dopés (Tableaux III-5 et III-6), cette consommation en hydrogène est attribuée à la réduction des groupes fonctionnels.

Le CB-0,5P présente un profil similaire à celui du CB350 mais décalé vers les hautes températures. Il a été montré qu'en présence de phosphore, le carbone devient plus résistant à l'oxydation par une stabilisation de sa surface [12–14]. Ces liaisons étant plus stables en présence de P, elles sont probablement plus difficilement réductibles.

Enfin, les deux échantillons dopés par des métaux alcalins présentent des profils similaires mais différents du CB350. En effet, la réduction de ces deux matériaux se fait en deux étapes et entraîne une consommation supplémentaire en hydrogène entre 350 et 500 °C.

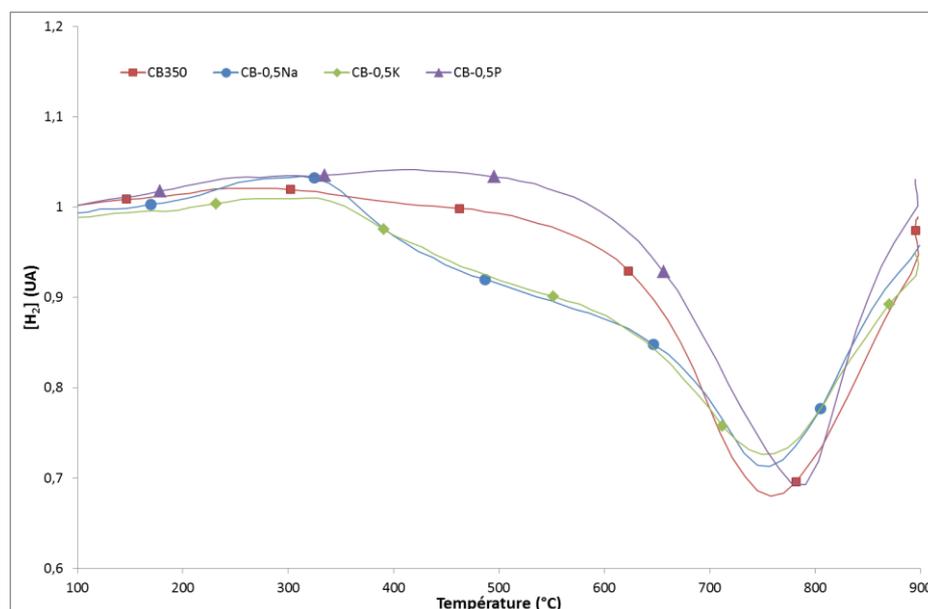


Figure III- 14 : Profils de consommation de H₂ lors des expériences en température programmée

Les quantités molaires de H₂ consommées au cours du traitement sont quantifiées dans le Tableau III- 9. En accord avec l'allure de leurs profils TPR, CB-0,5Na et CB-0,5K consomment une quantité quasi-identique de H₂. En effet, par rapport au CB non dopé, ces échantillons entraînent une consommation en H₂ environ deux fois plus importante. Les carbones imprégnés au potassium et au sodium possèdent donc des sites réductibles supplémentaires par rapport au CB350, correspondant aux complexes formés par les métaux alcalins et leurs contre-anions.

CB-0,5P possède, lui, une consommation en H₂ similaire au CB350. Cela confirme que, lors du dopage du CB par P, il n'y a pas création de nouveaux sites comme avec Na et K, mais remplacement. De par sa forme d'anion phosphate, P se lie à la surface carbonée via les sites oxygénés, comme déterminé par analyses XPS, et la stabilise.

Echantillons	H ₂ consommé par g CB (10 ⁻³ mol/g)	Différence avec CB (10 ⁻³ mol/g)
CB	2,87	/
CB-0,5Na	5,95	+ 3,08
CB-0,5K	5,24	+ 2,37
CB-0,5P	2,41	- 0,05

Tableau III- 9 : Consommation en H₂ en TPR dans échantillons dopés à 0,5 wt% en élément inorganique

Analyse des autres émissions

L'appareillage TPR a été couplé avec un spectromètre de masse permettant une analyse qualitative des autres émissions gazeuses.

La consommation d'hydrogène entre 350 et 600 °C du CB-0,5Na coïncide avec des émissions en SO₂ (masse 64 et décomposition en SO – masse 48) comme le montre la Figure III- 15. Cet échantillon présente également des émissions en molécules de masses 33 et 34 (Figure III- 16) sur cette plage de température. Ces masses vont respectivement correspondre à des émissions de HS et H₂S. Ces émissions confirment la nature de Na déterminée en XPS (Na₂SO_x, voir II.2.2).

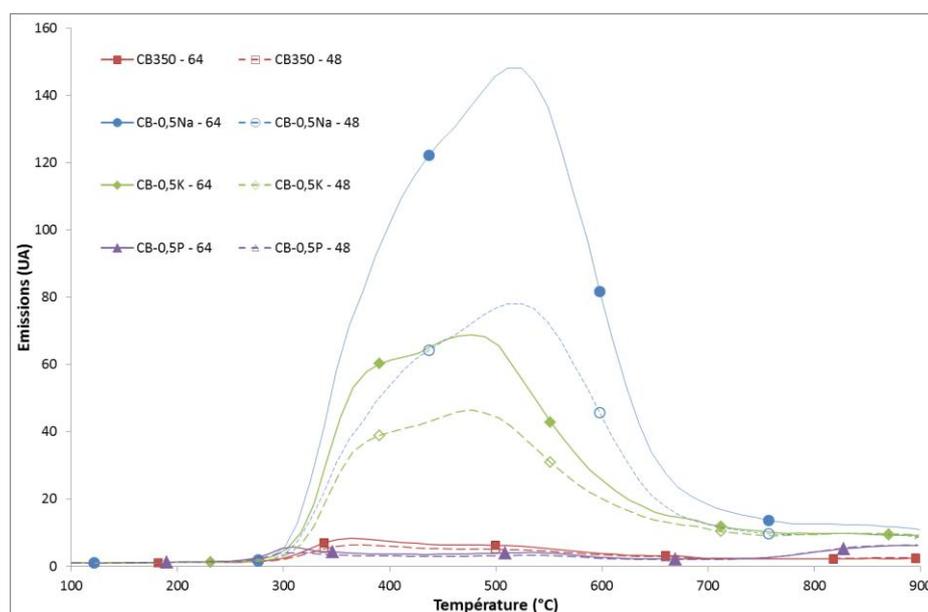


Figure III- 15 : Emissions en masse 48 et 64 (SO, SO₂) en fonction de la température

CB-0,5K présente un profil TPR similaire à celui de CB-0,5Na. Il est alors probable que K se trouve également sous une forme sulfate-sulfonate (K₂SO_x). En effet, la réduction de l'échantillon dopé au potassium entraîne également l'émission de SO₂ (Figure III- 15). En revanche, les émissions en HS et H₂S observées pour le CB-0,5Na ne sont pas retrouvées pour le CB-0,5K (Figure III- 16). Cela implique que K et Na ne doivent pas se trouver exactement sous la même forme (K₂SO₃ et Na₂SO₄ par exemple) ou qu'ils ne possèdent pas la même réductibilité.

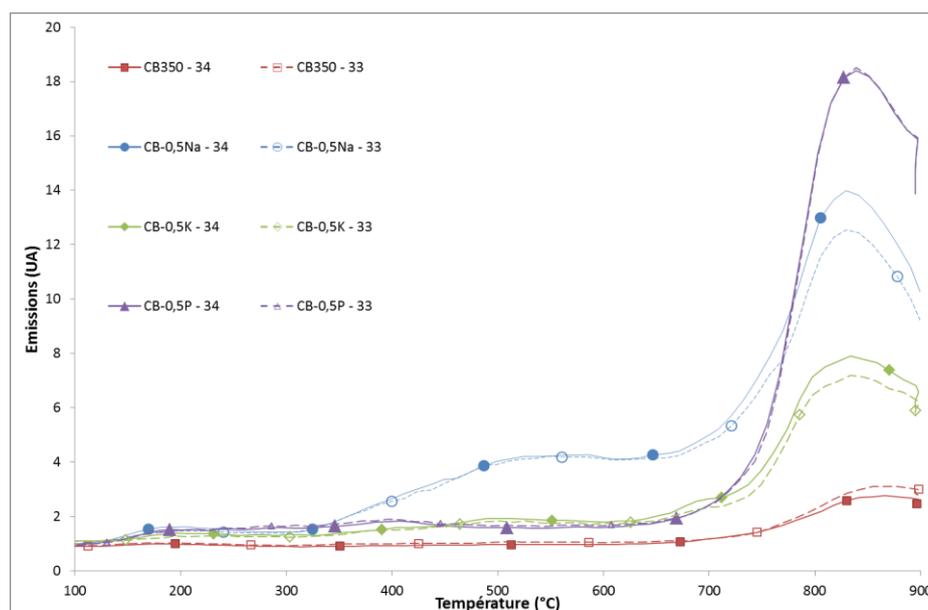
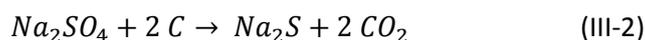


Figure III- 16 : Emissions en masse 33 et 34 (HS, H₂S ou PH₃) en fonction de la température

Le pic vers 800 °C du CB-0,5P coïncide avec des émissions en molécules de masse 33 et 34. Une légère émission est également détectée à cette température pour l'échantillon de référence CB350. Dans ce cas, ces composés soufrés pourraient provenir de la réduction des liaisons S-C détectées en XPS (Tableau III- 7). Le CB-0,5P n'étant pas l'échantillon contenant la plus grande teneur en soufre et la phosphine (PH₃) possédant une masse de 34, il est également possible qu'une partie du phosphore soit réduit à une température supérieure à 800 °C.

Des émissions en CO et CO₂ ont été mesurées pour les quatre échantillons (Figures III-17 et III-18), sur toute la plage de température, avec un maximum vers 700 °C. Ces dernières peuvent provenir de plusieurs phénomènes, combinés ou non :

- Les échantillons émettant CO et CO₂ en plus grande quantité sont CB-0,5Na et CB-0,5K. Une partie de ces métaux alcalins peuvent se trouver sous la forme de carbonate, leur décomposition entraînant un dégagement de CO et/ou CO₂.
- Plus le matériau carboné contient de l'oxygène (voir CHONS, Tableau III- 3), plus il émet des oxydes de carbone. Ces émissions pourraient découler de l'oxydation du carbone via l'oxygène qu'il contient lors de la rampe de température.
- Les émissions majoritaires en CO₂ proviennent de CB-0,5Na. Le sodium sous forme de sulfate peut réagir avec la surface pour produire du dioxyde de carbone et du sulfure de sodium selon la réaction [37] :



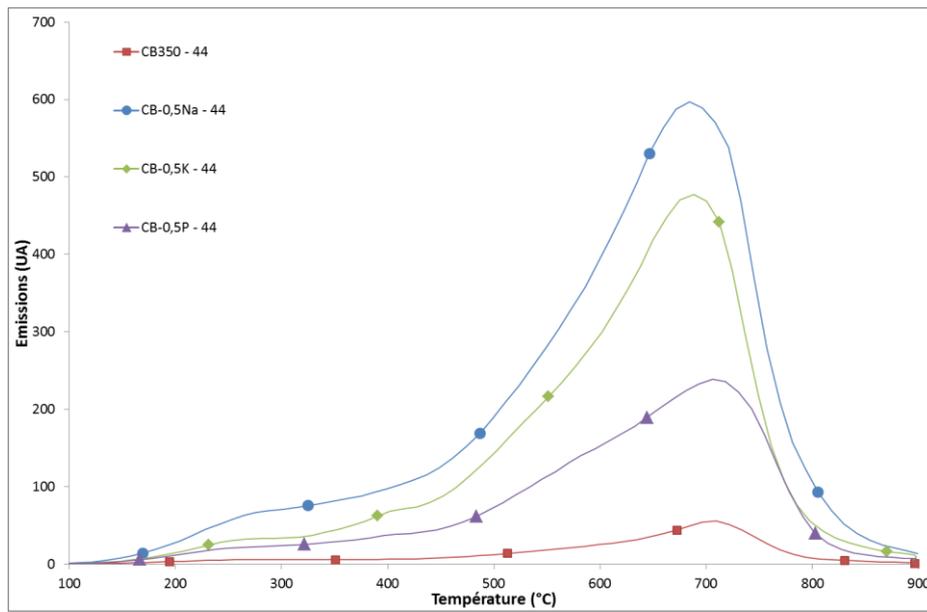


Figure III- 17 : Emissions en masse 44 (CO₂) en fonction de la température

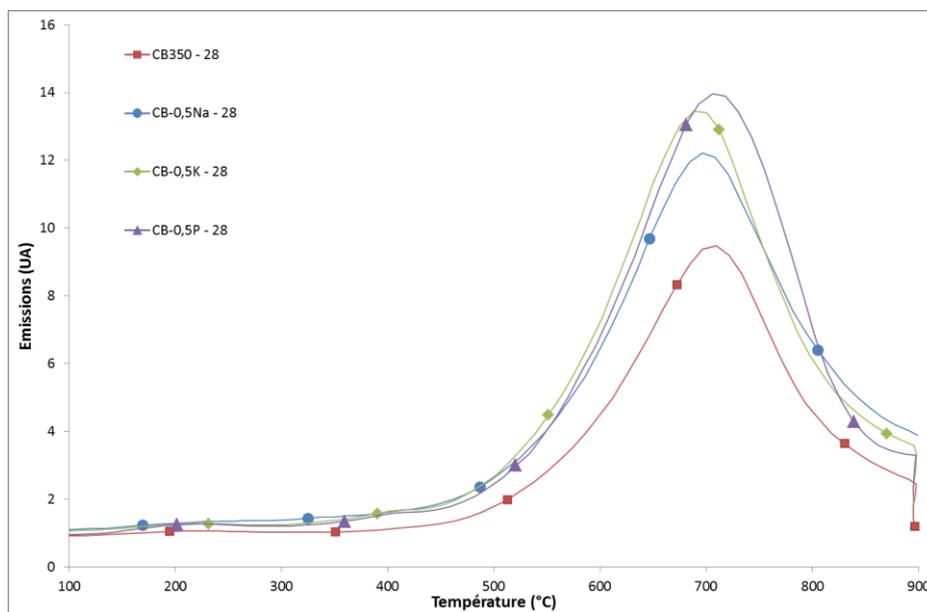


Figure III- 18 : Emissions en masse 28 (CO) en fonction de la température

II.2.4. Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux

Les masses volumiques, les surfaces spécifiques (totale et microporeuse) et les volumes microporeux mesurés pour les quatre échantillons sont donnés dans le Tableau III- 10.

Echantillon	CB350	CB-0,5Na	CB-0,5K	CB-0,5P
Masse volumique (g/cm ³)	0,367	0,338	0,348	0,363
Surface spécifique (m ² /g)	256	328	349	191
Surface spécifique microporeuse (m ² /g)	117	218	229	134
Volume microporeux (cm ³ /g)	5,10.10 ⁻²	9,13.10 ⁻²	9,56.10 ⁻²	5,47.10 ⁻²

Tableau III- 10 : Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux des échantillons dopés en éléments inorganiques

Le CB350 possède une masse volumique de 0,367 g/cm³. L'imprégnation de ce dernier par 0,5 wt% de K, Na ou P ne semble pas avoir d'impact significatif sur cette valeur.

L'imprégnation du noir de carbone par des métaux alcalins entraîne une augmentation de sa surface spécifique ainsi que de son volume microporeux (Tableau III- 10). En effet, ce dernier est presque doublé en présence de Na et K. Il a été montré en partie I, que le simple passage au four à moufle du noir de carbone entraîne une forte augmentation de sa surface spécifique. Il est possible que la présence de ces éléments amplifie l'impact de ce traitement thermique. Ainsi, la plus grande réactivité observée pour ces échantillons en ATG et TPO pourrait être liée à leur plus grande surface spécifique.

En présence de phosphore, l'effet inverse est observé. Une perte de près de 25 % de la surface spécifique apparaît après imprégnation par 0,5 wt% de phosphore. Ce dernier se trouve très probablement sous forme de phosphate, cette molécule plus volumineuse va entraîner un recouvrement de la surface carbonée et ainsi diminuer sa surface spécifique. L'inhibition de la réaction C-O₂ pourrait donc être également liée à un blocage physique de la surface carbonée [12-14].

Il est à noter qu'aucune modification significative de l'allure des isothermes d'adsorption du CB350 n'a été observée après dopage par les différents éléments inorganiques.

II.2.5. Spectroscopie Raman

Les rapports I_D/I_G déterminés d'après les spectres Raman des échantillons dopés avec 0,5 wt% d'éléments inorganiques sont donnés dans le Tableau III- 11. L'introduction de métaux alcalins dans le noir de carbone entraîne une désorganisation de sa structure. En effet, tous les rapports I_D/I_G du CB-0,5Na et du CB-0,5K sont plus élevés que ceux du CB350. Par exemple, le rapport I_{D1}/I_G est augmenté de 35 % en présence de sodium et de 47 % avec le potassium. La meilleure réactivité des échantillons dopés par Na et K peut donc également être attribuée à une plus grande désorganisation de leur structure carbonée.

Le dopage par du phosphore entraîne l'effet inverse : la structure carbonée est globalement plus ordonnée. En effet, les rapports I_{D2}/I_G et I_{D3}/I_G sont fortement abaissés en présence de P (respectivement - 30 % et - 75%). Cette meilleure organisation du carbone en présence de phosphore est en accord avec l'hypothèse de stabilisation de la surface carbonée par les phosphates. En revanche, il est à noter que le rapport I_{D4}/I_G est le plus élevé pour CB-0,5P. L'introduction d'éléments inorganiques ne modifie pas uniquement l'organisation globale de la phase carbonée mais également la répartition des défauts.

Ratio	CB350	CB-0,5Na	CB-0,5K	CB-0,5P
I_{D1}/I_G	2,30 ± 0,19	3,12 ± 0,24	3,37 ± 0,62	2,22 ± 0,23
I_{D2}/I_G	1,03 ± 0,14	1,64 ± 0,38	2,06 ± 0,49	0,72 ± 0,06
I_{D3}/I_G	0,99 ± 0,11	1,29 ± 0,04	1,16 ± 0,31	0,25 ± 0,03
I_{D4}/I_G	0,32 ± 0,03	0,44 ± 0,02	0,44 ± 0,09	0,95 ± 0,15

Tableau III- 11 : Rapports I_D/I_G des différents carbones dopés à 0,5 wt% en élément inorganique

Le Tableau III- 12 rassemble les positions ainsi que les largeurs à mi-hauteurs moyennes des pics G, D1, D2, D3 et D4 pour les différents échantillons carbonés dopés à hauteur de 0,5 wt% en éléments inorganiques. La phase carbonée ordonnée du CB350 est confirmée par l'étude de largeurs à mi-hauteurs. En effet, cet échantillon présente les plus faibles largeurs à mi-hauteur pour les pics G, D1 et D2. De même, CB-0,5K qui semble être l'échantillon le plus désordonné, possède les plus grandes largeurs à mi-hauteur pour les pics G, D2 et D4. La variabilité élevée du positionnement des pics pour les différents échantillons ne permet pas d'établir de réelles conclusions.

Pic		CB350	CB-0,5Na	CB-0,5K	CB-0,5P
G	Position (cm ⁻¹)	1581 ± 1	1582 ± 3	1580 ± 3	1582 ± 3
	FWHM (cm ⁻¹)	59 ± 2	66 ± 5	74 ± 5	71 ± 3
D1	Position (cm ⁻¹)	1351 ± 1	1355 ± 1	1352 ± 1	1350 ± 4
	FWHM (cm ⁻¹)	191 ± 3	202 ± 6	193 ± 10	190 ± 5
D2	Position (cm ⁻¹)	1609 ± 1	1610 ± 2	1605 ± 4	1608 ± 5
	FWHM (cm ⁻¹)	56 ± 2	67 ± 6	71 ± 11	64 ± 2
D3	Position (cm ⁻¹)	1541 ± 3	1544 ± 2	1531 ± 5	1534 ± 4
	FWHM (cm ⁻¹)	166 ± 2	167 ± 6	158 ± 5	159 ± 4
D4	Position (cm ⁻¹)	1177 ± 4	1166 ± 9	1155 ± 7	1163 ± 7
	FWHM (cm ⁻¹)	229 ± 13	223 ± 23	246 ± 19	204 ± 31

Tableau III- 12 : Position et largeur à mi-hauteur des différents pics des noirs de carbone dopés à 0,5 wt%

Les différents tests de réactivité ont montré que, dans le cadre de la régénération passive, la présence d'éléments inorganiques tels que le sodium et le potassium, permet une augmentation significative de la vitesse d'oxydation du carbone. A masse constante, l'effet bénéfique lié à ces éléments décroît selon l'ordre suivant : $\text{Na} > \text{K}$. Il a été proposé que ces deux éléments se trouvent sous la forme M_2SO_x (avec $\text{M} = \text{Na}$ ou K et $x = 3$ ou 4). Les métaux alcalins (K et Na) possèdent un effet bénéfique sur les deux types de régénération, mais semblent également agir sur la réactivité du carbone via :

- une augmentation de la réductibilité de la surface carbonée,
- une augmentation de la surface spécifique et en particulier de la part microporeuse,
- une plus grande désorganisation de la structure carbonée.

Les tests de réactivité ont montré que le phosphore ne possède un impact bénéfique sur la régénération passive qu'en présence d'eau. Il a de plus un effet inhibiteur sur la régénération active. Les différentes caractérisations ont permis de conclure que P se trouve sous la forme de phosphates liés à la surface carbonée via des liaisons C-O-P . La modification des caractéristiques du noir de carbone, via l'introduction du phosphore, tend plutôt à une diminution de la réactivité de l'échantillon. En effet, le dopage par P entraîne :

- une stabilisation de la surface carbonée,
- une diminution de la surface spécifique totale,
- une meilleure organisation de la structure carbonée.

L'effet bénéfique, observé en présence de phosphore dans le cas de la régénération passive (et en particulier en présence d'eau), est alors uniquement imputé à un effet catalytique lié à sa forme phosphate.

III. Impact de la concentration

A la concentration donnée de 0,5 wt%, les trois éléments inorganiques ont montré différents impacts sur la réactivité du noir de carbone. Cette partie cherche à évaluer l'influence de la concentration de ces éléments sur l'oxydation du carbone. Na et K possédant un comportement proche et le sodium ayant la meilleure activité catalytique, seul l'impact de la gamme de concentration de ce métal alcalin sera étudié. Le phosphore possédant un comportement différent vis-à-vis du carbone par rapport aux deux autres éléments inorganiques étudiés, une gamme de concentration d'imprégnation a également été testée pour P.

III.1. Cas d'un métal alcalin : le sodium

Le dopage par Na du noir de carbone a été porté de 0,25 wt% à 5 wt%. Au-delà d'une concentration de 1 wt%, le protocole d'imprégnation décrit dans le chapitre 2 a dû être modifié. En effet, lors de l'étape de décomposition du précurseur au four à moufle (traitement thermique à 350 °C) la quasi-totalité des échantillons CB-3,0Na et CB-5,0Na a été consommée. Ainsi, pour des concentrations supérieures à 1 wt%, le CB350 a directement été imprégné (noté CB350-XNa avec X la concentration en Na en wt%) et n'a pas subi de traitement thermique. Le dopage du noir de carbone par 0,5 wt% et 1 wt% de Na a été réalisé selon les deux protocoles, c'est-à-dire avec un traitement thermique à 350 °C avant ou après imprégnation, afin de permettre l'évaluation de l'impact de la méthode d'imprégnation sur la cinétique d'oxydation.

III.1.1. Oxydation du carbone sous différents mélanges gazeux

III.1.1.a. Par analyse thermogravimétrique

L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température, obtenue par analyses thermogravimétriques sous air pour les échantillons dopés au sodium, est donnée en Figure III- 19. Le Tableau III- 13 rassemble les températures de maximums de pics ainsi que celles des épaulements.

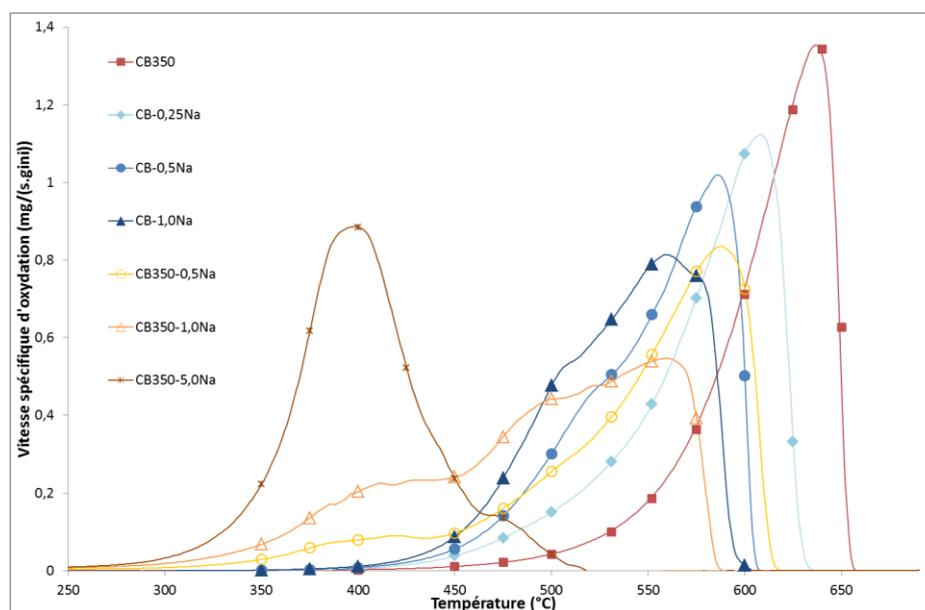


Figure III- 19 : Evolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température des échantillons dopés au sodium en ATG sous air

Echantillon	T _{pic} (°C)	T _{épaulement} ¹ (°C)	T _{épaulement} ² (°C)
CB350	637	/	/
CB-0,25Na	608	/	/
CB-0,5Na	586	520	/
CB-1,0Na	566	505	575
CB350-0,5Na	589	400	500
CB350-1,0Na	562	410	500
CB350-5,0Na	396	470	/

Tableau III- 13 : Températures moyennes des maximums de pics et des épaulements des dérivées ATG sous air des échantillons dopés en sodium

Pour les échantillons ayant été calcinés après imprégnation (CB-0,25Na, CB-0,5Na et CB-1,0Na), plus la concentration en sodium est élevée, plus l'oxydation du carbone est rapide. La courbe du CB-1,0Na présente une forme particulière : un épaulement est visible vers 500 °C (Figure III- 19). Ce dernier, se devinant déjà sur la courbe du CB-0,5Na, suggère que l'oxydation du carbone se déroule en deux phases en présence de sodium ou que plusieurs types de sites carbonés existent.

Les échantillons n'ayant pas subi de calcination (CB350-0,5Na, CB350-1,0Na et CB350-5,0Na) présentent la même tendance : plus la concentration en sodium est élevée, plus l'oxydation du carbone est favorisée. Ainsi, quelle que soit la méthode d'imprégnation, la réactivité des noirs de carbone sous air augmente avec la teneur en sodium. Les profils obtenus pour ces échantillons possèdent une allure particulière. L'épaulement vers 500 °C, observé sur CB-1,0Na se retrouve ici (Tableau III- 13 et Figure III- 19). Un deuxième épaulement apparaît également à basse température vers 400 °C.

Les noirs de carbone imprégnés après calcination (CB350-0,5Na et CB350-1,0Na), présentent, à concentration égale, des réactivités supérieures à basses températures par rapport aux noirs de carbone imprégnés avant calcination (CB-0,5Na et CB-1,0Na). Ce phénomène s'amplifie lorsque la température augmente. Dans les CB350 dopés, NaNO_3 , n'ayant pas été décomposé, peut servir d'apport en NO_2 facilitant l'oxydation du carbone à basse température. Cette étape correspond à l'épaulement vers 400 °C du CB350-0,5Na et du CB350-1,0Na (Tableau III- 13 et Figure III- 19). Dans le cas du CB350-5,0Na, l'apport en dioxyde d'azote est tel que son oxydation se fait majoritairement par NO_2 ($T_{\text{pic}} = 398$ °C, Tableau III- 13).

III.1.1.b. Par Oxydation en Température Programmée

Etude des noirs de carbone imprégnés avant le traitement thermique

La réactivité des noirs de carbone dopés puis calcinés a été étudiée en TPO sous différents mélanges gazeux. La Figure III- 20 indique à quelle température les 5 % de conversion sont atteints pour CB350, CB-0,25Na, CB-0,5Na et CB-1,0Na sous les différents mélanges oxydants. Quel que soit l'échantillon dopé au sodium, l'influence du mélange réactionnel sur l'oxydation des carbones déterminée en II.1.2. est retrouvée ici. Globalement, à faible conversion, une augmentation de la concentration en Na jusqu'à 0,5 wt% permet d'accélérer la combustion du carbone. Il semblerait qu'un seuil soit atteint au niveau de cette concentration

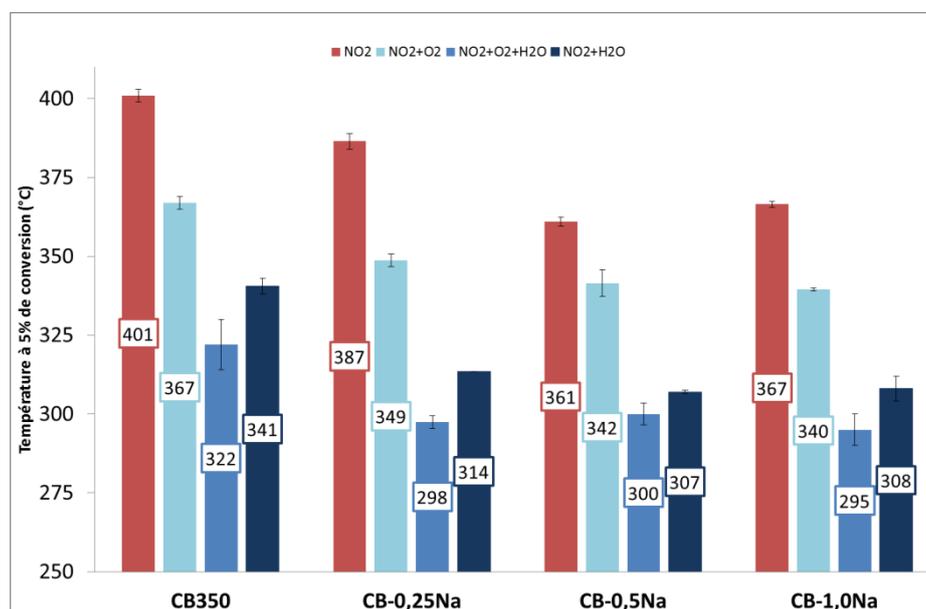


Figure III- 20 : Température à 5% de conversion des échantillons dopés au sodium sous les quatre mélanges gazeux

Les Figures III-21 à III-23 présentent l'évolution de la vitesse d'oxydation spécifique du carbone en fonction de la température pour les différents CB dopés au sodium sous, NO_2 , NO_2+O_2 et $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$, respectivement.

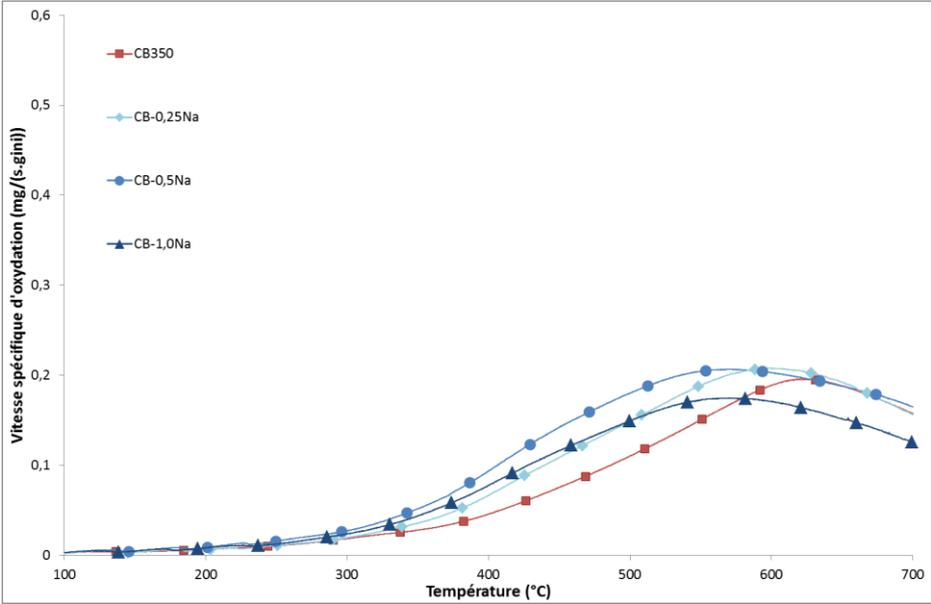


Figure III- 21 : Profils TPO sous NO₂ des échantillons dopés en sodium

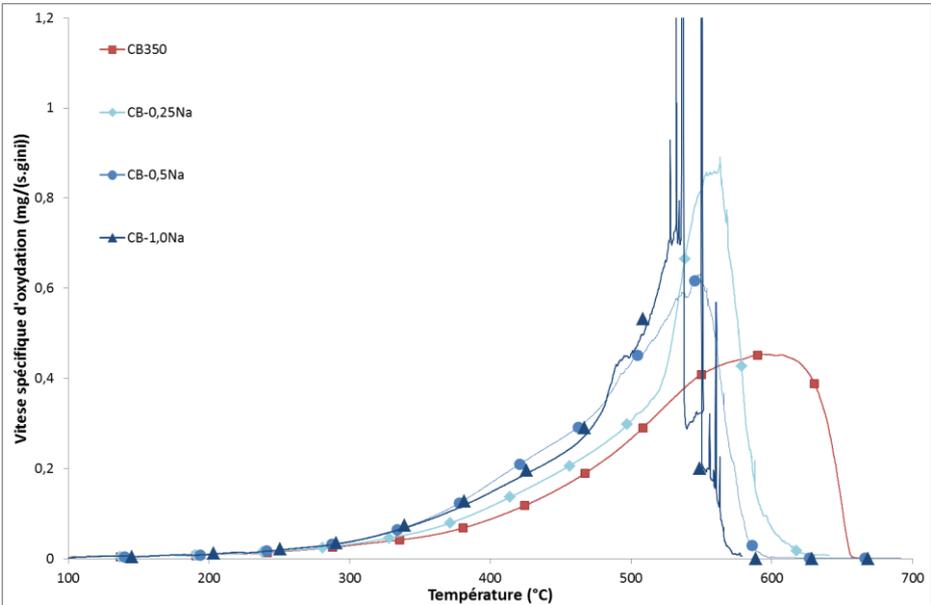


Figure III- 22 : Profils TPO sous NO₂+O₂ des échantillons dopés en sodium

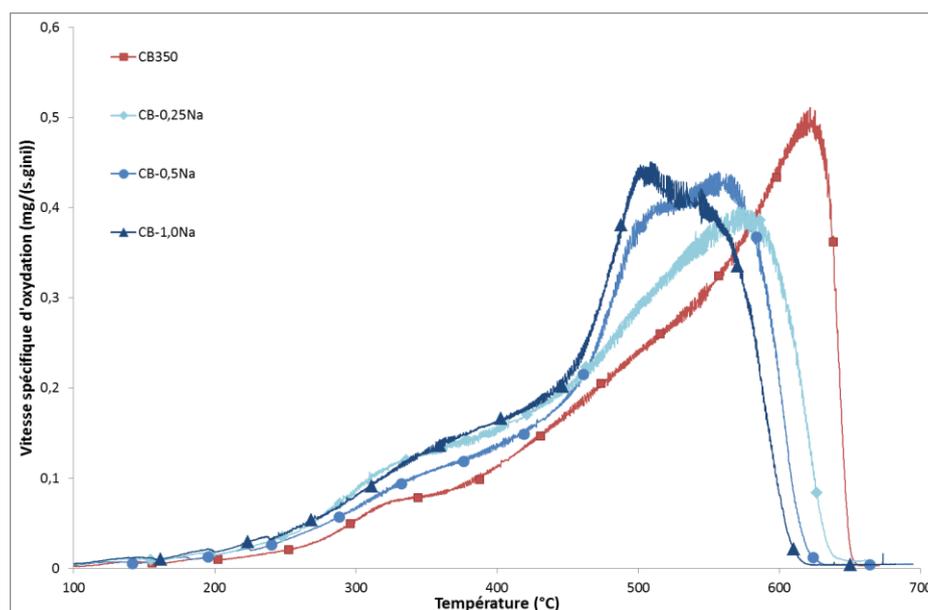


Figure III- 23 : Profils TPO sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ des échantillons dopés en sodium

L'étude des profils de vitesse sur l'ensemble de la plage de température (200 – 700 °C) confirme le fait que l'imprégnation du carbone par le sodium permet d'augmenter la vitesse de combustion pour une concentration comprise entre 0 et 0,5 wt%. Une augmentation de la teneur en Na au-delà de 0,5 wt% n'a plus d'impact significatif sur l'oxydation du carbone. En effet, quel que soit le mélange oxydant, CB-0,25Na est toujours plus réactif que CB350 et moins réactif que les deux autres carbones dopés au sodium. En revanche, les réactivités de CB-0,5Na et CB-1,0Na dépendent du mélange gazeux. Dans certains cas, CB-1,0Na présente une réactivité inférieure à CB-0,5Na.

L'épaulement à 500 °C observé en ATG pour l'échantillon dopé à hauteur de 1 wt% de sodium est également retrouvé sur les profils TPO en présence d'oxygène dans l'effluent gazeux (Figures III-22 et III-23). Globalement, l'allure des courbes de CB-0,25Na et CB-1,0Na est similaire à celle du CB-0,5Na décrit en II.1.2., à savoir :

- Un unique et large pic sous NO_2 ,
- Un pic (compris entre 525 et 575 °C) ainsi qu'un épaulement vers 425 °C sous NO_2+O_2 ,
- Un double pic (compris entre 500 et 575 °C) et un épaulement vers 320 °C sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$.

Une augmentation linéaire de la réactivité avec la teneur en sodium n'est pas retrouvée ici. En effet, si $T_{10\%}$ est tracé en fonction de la teneur en sodium pour le mélange contenant NO_2+O_2 , il est possible d'établir une concentration de dopage optimale en sodium (Figure III- 24). L'existence de cette concentration seuil avait déjà été établie dans la littérature [11,38] ; elle s'élève ici à 0,5 wt%. Au-delà de cette concentration, une augmentation de l'effet bénéfique n'est plus observée.

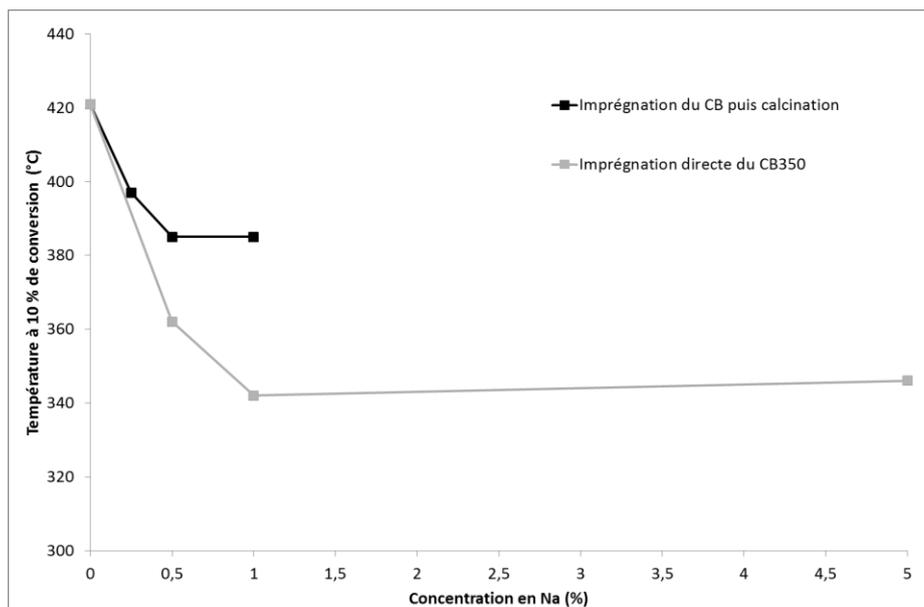


Figure III- 24 : Température à 10% de conversion sous NO_2+O_2 en fonction de la concentration en Na

Etude des noirs de carbone imprégnés après le traitement thermique

Le dopage direct du CB350 par le sodium permet de visualiser des différences de réactivité plus franches. L'évolution de la conversion du carbone en fonction de la température obtenue en TPO sous NO_2+O_2 est donnée en Figure III- 25.

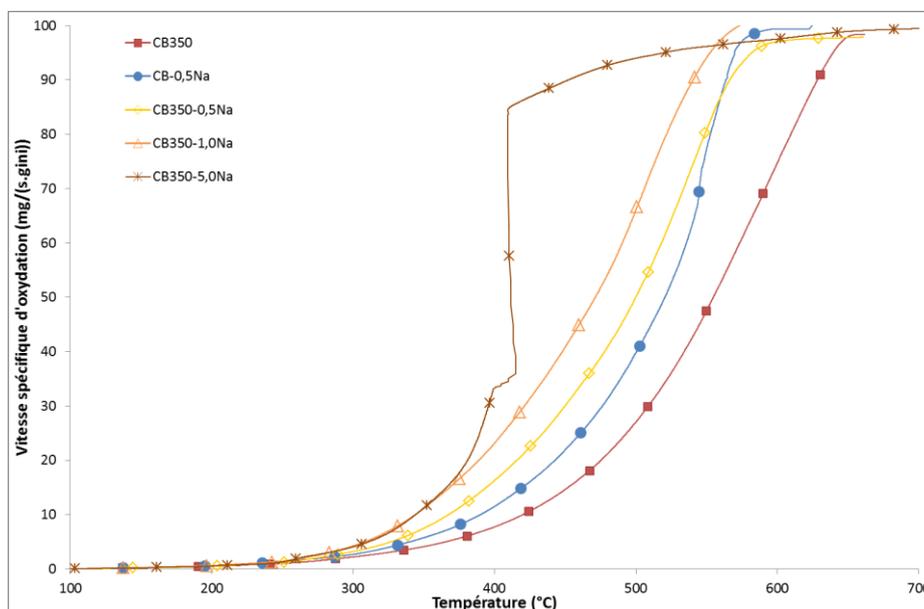


Figure III- 25 : Evolution de la conversion du carbone en fonction de la température des échantillons dopés au Na (TPO sous NO_2+O_2)

L'ordre de réactivité trouvé en TPO, en accord avec celui déterminé en ATG, suit l'augmentation de la concentration en Na pour des températures supérieures à 350 °C. En effet, en-deçà de cette température, CB350-1,0Na et CB350-5,0Na présentent une réactivité similaire. Au-dessus de 350 °C, CB350-5,0Na est tellement réactif qu'un emballement de réaction a pu être observé à 410 °C (Figure

III- 25). Durant cet emballement, le pic d'émission en CO et CO₂ était également accompagné d'un pic d'émission en NO_x attribué à la décomposition du nitrate de sodium. Il est à noter que les concentrations, mesurées à cet instant par les analyseurs, ne sont pas exploitables car dépassant fortement la gamme de détection de ces derniers.

A nouveau, le traçage de T_{10%} en fonction de la teneur en sodium (TPO sous NO₂+O₂), permet de mettre en évidence l'existence d'une concentration seuil (Figure III- 24). Le dopage direct du CB350 permet d'augmenter cette teneur. En effet, pour l'imprégnation de CB suivi d'une calcination, une concentration supérieure à 0,5 wt% ne permettait plus d'accroître significativement la réactivité. L'imprégnation directe du CB350 par Na permet d'augmenter la vitesse d'oxydation du carbone avec la teneur en sodium jusqu'à une concentration seuil de 1 wt%.

A concentration égale, comme observé en ATG, une meilleure réactivité pour le dopage direct du CB350 par Na est trouvée : les 10 % de conversion du carbone sont atteints dès 362 °C pour le CB350-0,5Na contre 385 °C pour le CB-0,5Na (Figures III-24 et III-25). A partir de 560 °C cet ordre de réactivité s'inverse. Malgré la présence de NO₂ en quantité non négligeable dans l'effluent gazeux (400 ppm), la forme nitrate de Na reste la plus réactive vis-à-vis de l'oxydation du carbone. De par l'étude de l'influence de la nature du précurseur, l'impact bénéfique plus important lié à la forme nitrate a également été mise en évidence par différents auteurs [39,40].

L'étude de l'oxydation, sous différents mélanges réactionnels, de noirs de carbone dopés par Na à différentes teneurs et selon deux protocoles distincts, a montré que :

- L'augmentation de la teneur en sodium permet d'accroître la vitesse d'oxydation du carbone jusqu'à une concentration seuil en Na. Lorsque les noirs de carbone subissent une calcination après l'imprégnation (CB-XNa), cette valeur seuil est égale à 0,5 wt%. Le dopage de noir de carbone préalablement calciné (CB350-XNa) permet de monter la concentration seuil à 1,0 wt%.
- Ne pas calciner le précurseur NaNO₃ après l'étape d'imprégnation permet d'obtenir des noirs de carbone plus réactifs. En effet, le nitrate peut se décomposer au cours de la TPO et ainsi fournir du NO₂ capable d'oxyder le carbone à basse température.

III.1.2. Caractérisation

III.1.2.a. Analyses Élémentaires

Le Tableau III- 14 rassemble les concentrations en sodium mesurées par Absorption Atomique dans les différents échantillons.

Pour des concentrations inférieures ou égales à 0,5 wt% la concentration théorique d'imprégnation est atteinte lorsque que les noirs de carbone subissent une calcination après imprégnation. Pour CB-1,0Na, une concentration égale à 0,77 wt% de Na est mesurée. Cette plus faible valeur peut-être liée soit à la volatilisation du sodium pendant l'étape de calcination, soit à une saturation de la surface carbonée.

Echantillon	Na (wt%)
CB350	0,01
CB-0,25Na	0,26
CB-0,5Na	0,55
CB-1,0Na	0,77
CB350-0,5Na	0,38
CB350-1,0Na	0,84
CB350-5,0Na	2,9

Tableau III- 14 : Concentration en Na des échantillons dopés en sodium

Lorsque les échantillons carbonés ont subi une calcination avant l'imprégnation, des teneurs en sodium inférieures aux valeurs théoriques attendues sont obtenues. En effet, CB350-0,5Na ne contient que 0,38 wt% de Na, CB350-1,0Na contient 0,84 wt% et CB350-5,0Na seulement 2,9 wt%. Il est possible qu'avec cette méthode d'imprégnation la saturation de la surface soit atteinte plus rapidement. De plus, il a été montré lors de la caractérisation du CB-0,5Na que le sodium se trouve sous la forme de sulfate. Il est possible que la calcination au four à moufle aide la formation de ce complexe qui permet de fixer une plus grande quantité de Na dans l'échantillon.

III.1.2.b. Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux

Le Tableau III- 15 rassemble les masses volumiques, les surfaces spécifiques et les volumes microporeux mesurés pour les différents échantillons dopés au sodium.

Echantillon	Masse volumique (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g)	Surface spécifique microporeuse (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)
CB350	0,367	256	117	5,1.10 ⁻²
CB-0,25Na	0,320	245	158	6,46.10 ⁻²
CB-0,5Na	0,338	328	218	9,13.10 ⁻²
CB-1,0Na	0,273	400	138	6,24.10 ⁻²
CB350-0,5Na	0,328	180	120	4,79.10 ⁻²
CB350-1,0Na	0,326	186	143	5,52.10 ⁻²
CB350-5,0Na	0,332	151	/	/

Tableau III- 15 : Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux des échantillons dopés au sodium

Pour les noirs de carbone dopés avant le traitement thermique, l'imprégnation par 0,5 wt% ou moins d'un élément inorganique, n'a pas d'impact significatif sur sa masse volumique. En revanche, lorsque cette concentration est portée à 1 wt%, une diminution de 25 % de la masse volumique est observée.

Enfin, quelle que soit la concentration d'imprégnation, le dopage direct du CB350 par du sodium n'entraîne pas de modification significative de la masse volumique.

L'imprégnation de sodium à hauteur de 0,25 wt% n'a pas d'impact significatif sur la surface spécifique de l'échantillon (Tableau III- 15). Comme mentionné précédemment (voir II.2.4), le dopage

du carbone par 0,5 wt% de Na entraîne une augmentation de sa surface spécifique, le sodium amplifiant l'impact du traitement thermique à 350 °C sur la texture du noir de carbone.

Le CB-1,0Na se distingue des autres échantillons par sa surface spécifique très élevée. Une surface spécifique similaire a été obtenue pour le CB350 à 10 % de conversion (Tableau III- 2). De plus, la surface spécifique microporeuse du CB-1,0Na ne représente plus que 35 % de la surface spécifique totale contre 66 % pour le CB-0,5Na. Le CB-1,0Na est également l'échantillon présentant la plus faible masse volumique. Au vu de ces caractéristiques, il est probable que, lors du traitement thermique à 350 °C, l'oxydation partielle de cet échantillon a eu lieu, entraînant une graphitisation de la structure carbonée. L'ouverture des micropores est telle qu'ils sont devenus des mésopores. Ce phénomène pourrait expliquer la limitation de l'effet bénéfique lié au sodium au-delà de 0,5 wt% pour les carbones préparés selon le protocole initial.

Lors de l'imprégnation directe du CB350 par le sodium, une diminution de la surface spécifique est observée. En effet, les trois échantillons possèdent une surface spécifique inférieure à 200 m²/g. Le dépôt de Na sous forme de nitrate couvre la surface du noir de carbone, gênant ainsi l'accès aux pores. Pour le CB350-5,0Na, ce recouvrement est tel, qu'une structure microporeuse n'est plus détectée. Dans le cas de l'imprégnation directe du CB350, l'existence d'une concentration seuil est ainsi liée à une compétition entre l'effet bénéfique du sodium sur l'oxydation du carbone et le recouvrement de la surface bloquant l'accès aux sites. Ce phénomène a déjà été décrit dans la littérature [11,38].

III.1.2.c. Spectroscopie Raman

Les rapports I_D/I_G déterminés en spectroscopie Raman pour les échantillons dopés au sodium sont donnés dans le Tableau III- 16. Comme déjà déterminé auparavant (voir II.2.5.), l'imprégnation du CB par 0,5 wt% de sodium entraîne une plus grande désorganisation de la structure carbonée. Quand cette concentration est poussée à 1,0 wt%, une désorganisation supplémentaire n'est pas observée. En effet, CB-1,0Na possède des rapports I_D/I_G supérieurs à CB350 (+ 23 % pour I_{D1}/I_G par exemple, Tableau III- 16) mais inférieurs à CB-0,5Na. L'organisation plus graphitique du CB-1,0Na par rapport au CB-0,5Na est en accord avec l'hypothèse établie précédemment : le traitement thermique à 350 °C a entraîné une oxydation partielle du CB-1,0Na.

Ratio	CB350	CB-0,5Na	CB-1,0Na	CB350-5,0Na
I_{D1}/I_G	2,30 ± 0,19	3,12 ± 0,24	2,83 ± 0,26	2,54 ± 0,60
I_{D2}/I_G	1,03 ± 0,14	1,64 ± 0,38	1,34 ± 0,21	1,04 ± 0,48
I_{D3}/I_G	0,99 ± 0,11	1,29 ± 0,04	1,33 ± 0,09	1,09 ± 0,28
I_{D4}/I_G	0,32 ± 0,03	0,44 ± 0,02	0,43 ± 0,03	0,36 ± 0,12

Tableau III- 16 : Rapports I_D/I_G des échantillons dopés au sodium

La position des pics G, D1, D2, D3 et D4 ainsi que leur largeur à mi-hauteur sont données dans le Tableau III- 17. CB-1,0Na présente des largeurs à mi-hauteurs de pics pour G, D1 et D2 proches de celles du CB350. L'organisation plus graphitique du CB-1,0Na par rapport au CB-0,5Na est ainsi confirmée. A nouveau la variabilité des valeurs obtenues pour les positions des pics ne permet pas d'établir une quelconque relation avec la concentration en sodium.

	Pic	CB350	CB-0,5Na	CB-1,0Na	CB350-5,0Na
G	Position (cm ⁻¹)	1581 ± 1	1582 ± 3	1580 ± 3	1582 ± 5
	FWHM (cm ⁻¹)	59 ± 2	66 ± 5	58 ± 1	68 ± 5
D1	Position (cm ⁻¹)	1351 ± 1	1355 ± 1	1353 ± 2	1356 ± 2
	FWHM (cm ⁻¹)	191 ± 3	202 ± 6	193 ± 6	212 ± 6
D2	Position (cm ⁻¹)	1609 ± 1	1610 ± 2	1609 ± 3	1611 ± 4
	FWHM (cm ⁻¹)	56 ± 2	67 ± 6	60 ± 3	70 ± 4
D3	Position (cm ⁻¹)	1541 ± 3	1544 ± 2	1544 ± 4	1544 ± 5
	FWHM (cm ⁻¹)	166 ± 2	167 ± 6	175 ± 4	171 ± 5
D4	Position (cm ⁻¹)	1177 ± 4	1166 ± 9	1176 ± 11	1154 ± 5
	FWHM (cm ⁻¹)	229 ± 13	223 ± 23	253 ± 31	204 ± 11

Tableau III- 17 : Position largeur à mi-hauteur des différents pics des noirs de carbone dopés au sodium

L'empoisonnement direct du CB350 par 5 wt% de Na n'entraîne pas de modification significative de la structure interne du carbone. En effet, les écart-types plus élevés obtenus pour cet échantillon ne permettent pas d'apprécier clairement une augmentation des rapports I_D/I_G (Tableau III- 16). Ce faible impact du sodium, malgré une concentration élevée, est lié à la différence de protocole d'empoisonnement : la désorganisation de la structure du CB par les métaux alcalins semble avoir lieu durant l'étape de calcination. Il est également à noter que le sodium ne se trouve pas sous la même forme dans les deux échantillons. En effet, dans la méthode d'imprégnation initiale, le sodium se lie au soufre présent dans la composition du carbone modifiant ainsi sa structure interne initiale.

L'étude de la réactivité des noirs de carbone dopés par différentes concentrations en Na, a montré que l'augmentation de la teneur en sodium permet d'accroître la vitesse spécifique d'oxydation jusqu'à une certaine concentration seuil. Le protocole de préparation des échantillons (décomposition ou non du précurseur) impacte également la réactivité des échantillons carbonés.

Dans le cas des noirs de carbone imprégnés avant calcination, un effet bénéfique supplémentaire n'est plus observé au-delà de 0,5 wt%. Cette limitation semble être liée au protocole de préparation des échantillons. En effet, au-delà de 0,5 wt%, les échantillons préparés sont si réactifs qu'ils commencent à s'oxyder au cours du traitement thermique dans le four à moufle, conduisant à l'obtention de noirs de carbone plus graphitiques et donc plus difficilement oxydables.

Concernant les noirs de carbone dopés après le traitement thermique, un effet bénéfique est observé jusqu'à 1 wt%. Passée cette teneur, il semblerait qu'une compétition entre l'impact bénéfique du sodium et la diminution de la surface spécifique (recouvrement de la surface carbonée par NaNO_3) ait lieu.

A une concentration donnée, la différence de réactivité observée, liée aux protocoles d'imprégnation, semble être principalement associée à la forme sous laquelle se trouve Na dans l'échantillon. En effet, bien que les noirs de carbone n'ayant pas subi de calcination après imprégnation présentent des surfaces spécifiques plus faibles et des structures carbonées globalement plus ordonnées, ils possèdent une meilleure réactivité. La forme NaNO_3 , par son apport en NO_2 au cours de la réaction, est plus réactive que Na_2SO_x vis-à-vis de l'oxydation du carbone.

III.2. Cas du phosphore

Le dopage du noir de carbone par P a été porté de 0,5 wt% à 5 wt%. Le phosphore gênant l'oxydation du carbone par l'oxygène, le protocole initial d'imprégnation a pu être conservé pour cet élément et ce, même à des concentrations élevées.

III.2.1. Oxydation du carbone sous différents mélanges gazeux

III.2.1.a. Par analyse thermogravimétrique

L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température, obtenue par analyses thermogravimétrique sous air pour les échantillons dopés au phosphore, est donnée en Figure III- 26.

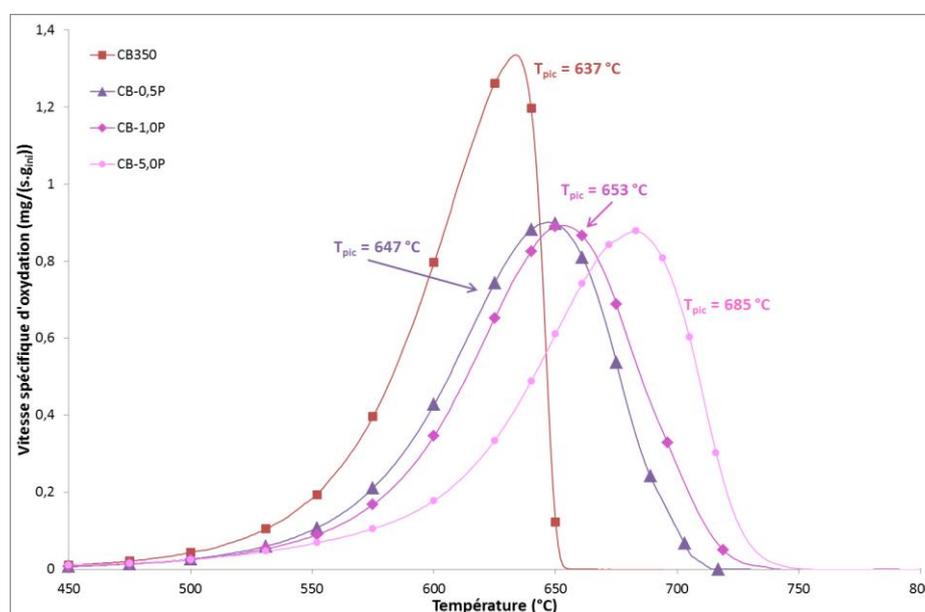


Figure III- 26 : Evolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température des échantillons dopés au phosphore en ATG sous air

L'augmentation de la concentration en phosphore ne modifie pas l'allure de la courbe de l'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température. En effet, quelle que soit la concentration en P, les trois noirs de carbone dopés par cet élément présentent un seul et unique large pic dans les hautes températures (Figure III- 26). L'inhibition du phosphore sur la réaction C-O₂ observée pour le CB-0,5P est naturellement retrouvée et, de manière plus marquée, pour le CB-1,0P et le CB-5,0P. La température maximale du pic du noir de carbone est déplacée de 16 °C vers les hautes températures en présence de 1,0 % de P et de 48 °C, quand la concentration en P atteint les 5,0 % (Figure III- 26).

III.2.1.b. Par oxydation en température programmée

L'oxydation des noirs de carbone dopés par différentes concentrations en phosphore a été menée dans le réacteur à lit fixe traversé en rampe de température sous $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Les profils de vitesses mesurés pour chacun des échantillons sont donnés en Figure III- 27.

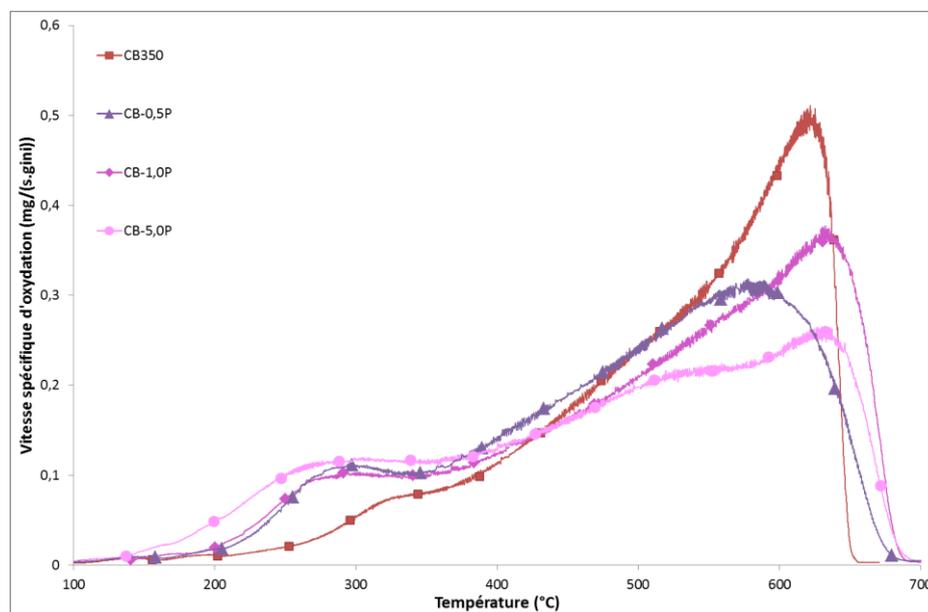


Figure III- 27 : Profils TPO sous $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ des échantillons dopés en phosphore

L'épaulement visible vers 280 °C sur le CB-0,5P sous $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ est retrouvé sur les deux autres échantillons carbonés dopés au phosphore. CB-1,0P et CB-0,5P possèdent des réactivités similaires en dessous de 350 °C. Le CB-5,0P montre une réactivité plus importante. En effet, l'épaulement est décalé vers les basses températures et l'ignition de la suie apparaît dès 150 °C, soit 50 °C avant les autres échantillons. La présence de 5,0 wt% de phosphore dans la composition du noir de carbone catalyse fortement la réaction $\text{C} - \text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

L'inhibition du phosphore sur la réaction $\text{C} - \text{O}_2$ est également retrouvée à hautes températures. En effet, les trois échantillons contenant du phosphore atteignent leur combustion totale après le CB350. Contrairement au CB-0,5P et au CB-1,0P, l'échantillon contenant 5,0 wt% de phosphore présentent deux pics aux hautes températures. Le premier pic vers 530 °C correspond à la combustion du carbone par NO_2 et le second vers 632 °C à celle par O_2 .

Enfin, comme étudié précédemment pour Na, l'existence d'une concentration seuil en P a été recherchée. Le traçage de $T_{10\%}$ en fonction de la concentration en phosphore est donné en Figure III- 28. Le gain d'activité obtenu grâce à P est très élevé pour une concentration comprise entre 0 et 0,5 wt%. Accroître la concentration de 0,5 et 1,0 wt% n'entraîne pas de grande modification de la réactivité de l'échantillon. En revanche, au-delà de 1,0 wt%, l'augmentation de la teneur en phosphore, jusqu'à 5,0 wt%, permet à nouveau un gain de réactivité. Pour cet élément, il ne semble pas exister de concentration seuil ou alors cette dernière est supérieure à 5,0 wt%.

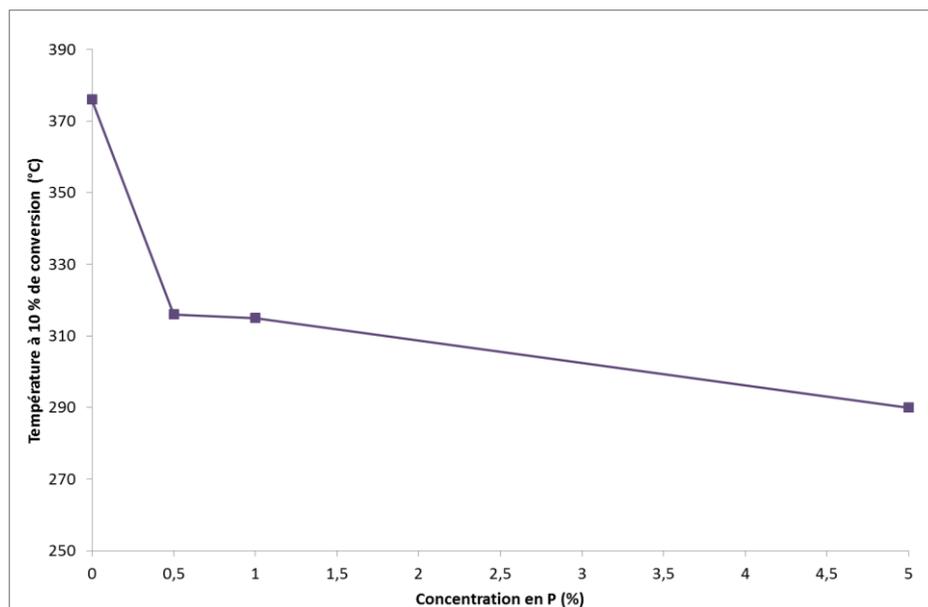


Figure III- 28 : Température à 10% de conversion sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la concentration en P

L'étude de l'oxydation de noirs de carbone dopés par une gamme de concentration en phosphore a montré que :

- L'augmentation de la concentration en phosphore entraîne une augmentation de l'inhibition de l'oxydation du carbone par O_2 sous air.
- L'accroissement de la teneur en phosphore permet d'obtenir de plus grandes vitesses d'oxydation en-dessous de 350 °C en présence d'eau et de dioxyde de carbone dans l'effluent gazeux.

III.2.2. Caractérisation

III.2.2.a. Analyses Élémentaires

Les teneurs en phosphore des différents échantillons, déterminées par ICP-OES, sont données dans le Tableau III- 18.

Echantillon	P (wt%)
CB-0,5P	0,38
CB-1,0P	0,61
CB-5,0P	3,38

Tableau III- 18 : Concentration en P des noirs de carbone dopés au phosphore

Comme observé sur CB-0,5P, les échantillons dopés à 1,0 et 5,0 wt% en phosphore présentent des teneurs en P inférieures à la concentration théorique. En effet, CB-1,0P ne contient que 0,61 wt% de phosphore et CB-5,0P, 3,38 wt%. Cela confirme que la méthode d'imprégnation employée ici ne semble pas optimale pour le phosphore.

III.2.2.b. Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux

Les masses volumiques, les surfaces spécifiques et les volumes microporeux mesurés pour chacun des noirs de carbone dopés par du phosphore sont donnés par le Tableau III- 19.

Echantillon	Masse volumique (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g)	Surface spécifique microporeuse (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)
CB350	0,367	256	117	5,10.10 ⁻²
CB-0,5P	0,363	191	134	5,47.10 ⁻²
CB-1,0P	0,382	164	/	/
CB-5,0P	0,356	73	/	/

Tableau III- 19 : Masse volumique, surfaces spécifiques et volume microporeux des échantillons dopés au phosphore

Quelle que soit la concentration en P, le dopage par cet élément n'entraîne pas de modification significative de la masse volumique des échantillons.

Lorsque la concentration en phosphore augmente la surface spécifique des carbones diminuent (Tableau III- 19). En effet, la surface spécifique de CB-5,0P n'est plus que de 73 m²/g contre 256 m²/g pour CB350. En présence d'une concentration en P supérieure ou égale à 1 wt% plus aucune surface spécifique microporeuse n'est détectée. Cela est en accord avec l'hypothèse de recouvrement de la surface par les phosphates, plus ces derniers sont nombreux, moins la surface sera accessible.

III.2.2.c. Spectroscopie Raman

Les rapports I_D/I_G déterminés à partir des spectres Raman des noirs de carbone dopés au phosphore sont donnés dans le Tableau III- 20. Le dopage par 1,0 wt% de phosphore a globalement le même impact sur la structure carbonée qu'un dopage par 0,5 wt%. En revanche, l'imprégnation de noir de carbone par 5,0 wt% de P augmente fortement l'organisation de sa structure carbonée. En effet, CB-5,0P possède un rapport I_{D1}/I_G égale à 1,92 soit une diminution de 17 % par rapport au CB350. La présence de phosphore en grande quantité stabilise ainsi fortement la structure carbonée des suies diesel modèles via la formation de liaisons C-O-P.

Ratio	CB350	CB-0,5P	CB-1,0P	CB-5,0P
I _{D1} /I _G	2,30 ± 0,19	2,27 ± 0,19	2,26 ± 0,17	1,92 ± 0,11
I _{D2} /I _G	1,03 ± 0,14	0,74 ± 0,08	1,25 ± 0,11	0,78 ± 0,08
I _{D3} /I _G	0,99 ± 0,11	0,28 ± 0,02	0,77 ± 0,05	0,73 ± 0,05
I _{D4} /I _G	0,32 ± 0,03	1,07 ± 0,17	0,27 ± 0,03	0,23 ± 0,03

Tableau III- 20 : Rapports I_D/I_G des noirs de carbone dopés au phosphore

Les fortes incertitudes sur les positions et les largeurs à mi-hauteur des différents pics obtenus pour les échantillons dopés au phosphore ne permettent pas de tirer de conclusions supplémentaires de ces valeurs (Tableau III- 21).

	Pic	CB350	CB-0,5P	CB-1,0P	CB-5,0P
G	Position (cm ⁻¹)	1582 ± 3	1582 ± 3	1578 ± 5	1587 ± 5
	FWHM (cm ⁻¹)	71 ± 3	71 ± 3	72 ± 3	69 ± 4
D1	Position (cm ⁻¹)	1350 ± 4	1350 ± 4	1348 ± 4	1354 ± 7
	FWHM (cm ⁻¹)	190 ± 5	190 ± 5	197 ± 7	205 ± 1
D2	Position (cm ⁻¹)	1608 ± 5	1608 ± 5	1603 ± 6	1614 ± 5
	FWHM (cm ⁻¹)	64 ± 2	64 ± 2	68 ± 4	57 ± 2
D3	Position (cm ⁻¹)	1534 ± 4	1534 ± 4	1532 ± 6	1536 ± 17
	FWHM (cm ⁻¹)	159 ± 4	159 ± 4	155 ± 2	154 ± 8
D4	Position (cm ⁻¹)	1163 ± 7	1163 ± 7	1159 ± 3	1166 ± 16
	FWHM (cm ⁻¹)	204 ± 31	204 ± 31	205 ± 7	215 ± 19

Tableau III- 21: Position largeur à mi-hauteur des différents pics des noirs de carbone dopés au phosphore

L'étude de l'oxydation de noirs de carbone dopés par une gamme de concentration en phosphore a montré que l'augmentation de la teneur en phosphore entraîne :

- Une diminution de la surface spécifique liée au blocage physique des pores par la forme phosphate du phosphore.
- Une meilleure organisation de la structure carbonée de l'échantillon attribuée la formation de liaisons C-O-P.
- Une augmentation de l'inhibition de l'oxydation du carbone par O₂ sous air.
- L'obtention de plus grandes vitesses d'oxydation en-dessous de 350 °C en présence d'eau et de dioxyde de carbone dans l'effluent gazeux.

IV. Impact de la présence multiple d'éléments inorganiques

Dans les échappements moteurs, les suies ne contiendront jamais un unique élément inorganique. Afin de déterminer s'il existe des interactions entre ces différents éléments, le dopage de noirs de carbone par différentes combinaisons de Na, K et/ou P a été réalisé. Dans tous les cas, une concentration totale en éléments inorganiques égale à 0,5 wt% a été conservée. Toutefois l'imprégnation simultanée par des métaux alcalins et du phosphore n'a pas pu être menée. En effet, compte tenu de sa forme d'anion phosphate, P réagit en solution aqueuse avec les cations K^+ ou Na^+ . Les carbones ont dans un premier temps été imprégnés par un des métaux alcalins et après séchage à l'étuve, l'imprégnation par le phosphore a été réalisée. Les carbones ainsi obtenus sont notés CB-0,25X-0,25Y, avec X le premier élément imprégné et Y le second. Il a été vérifié par la préparation de CB-0,25Na-0,25P et CB-0,25P-0,25Na que l'ordre d'imprégnation n'a pas d'impact sur la réactivité (par ATG) et la texture (S_{BET}) des échantillons. Enfin par le dopage simultané et en deux étapes de CB-0,25Na-0,25K, il a été validé que la deuxième étape d'imprégnation n'a également pas d'impact sur la réactivité et la texture. Les échantillons carbonés ainsi obtenus pourront ainsi être comparés aux précédents noirs de carbone.

IV.1. Oxydation du carbone sous différents mélanges gazeux

IV.1.1. Par analyses thermogravimétriques

L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température obtenue par analyse thermogravimétrique sous air pour les noirs de carbone dopés par plusieurs éléments est donnée en Figure III- 29.

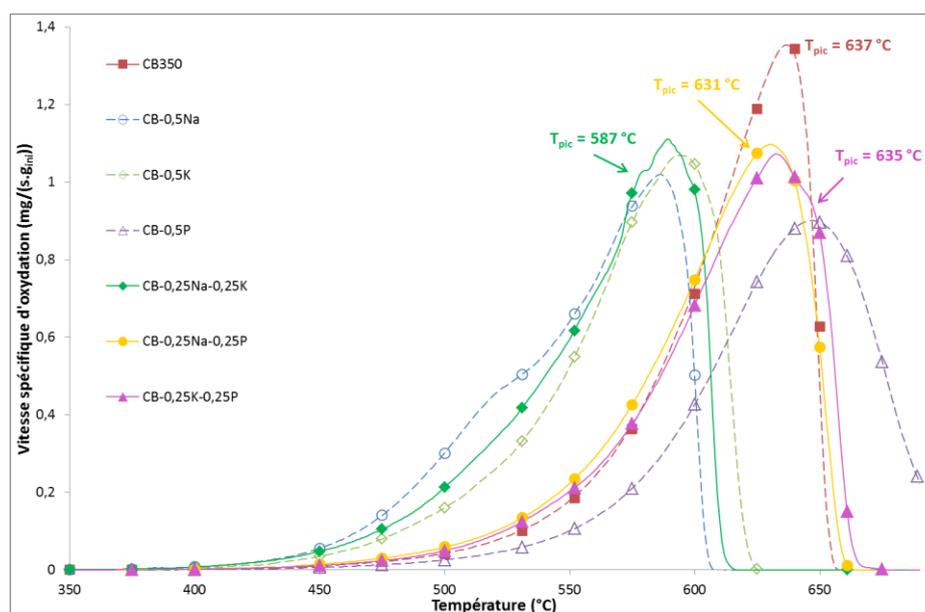


Figure III- 29 : Dérivées ATG sous air en fonction de la température des échantillons dopés par plusieurs éléments

Les courbes obtenues en ATG pour les trois noirs de carbone dopés par deux éléments inorganiques, présentent un seul et large pic. Le dopage par deux métaux alcalins permet d'abaisser significativement la température d'oxydation du noir de carbone : $T_{pic} = 587 \text{ °C}$ pour le CB-0,25Na-0,25K contre 637 °C pour le CB350. De plus, la réactivité de CB-0,25Na-0,25K est similaire à celle de CB-0,5K et CB-0,5Na.

Le dopage par un métal alcalin et du phosphore déplace la température maximale du pic d'environ 10 °C vers les hautes températures. L'ajout d'un métal alcalin ne semble donc pas permettre de contrer totalement l'effet inhibiteur du phosphore sur la réaction C-O₂.

IV.1.2. Par Oxydation à Température Programmée

La réactivité des noirs de carbone dopés par plusieurs éléments a également été évaluée en TPO sous NO₂+O₂. L'évolution des vitesses spécifiques d'oxydation en fonction de la température des différents échantillons est donnée en Figure III- 30.

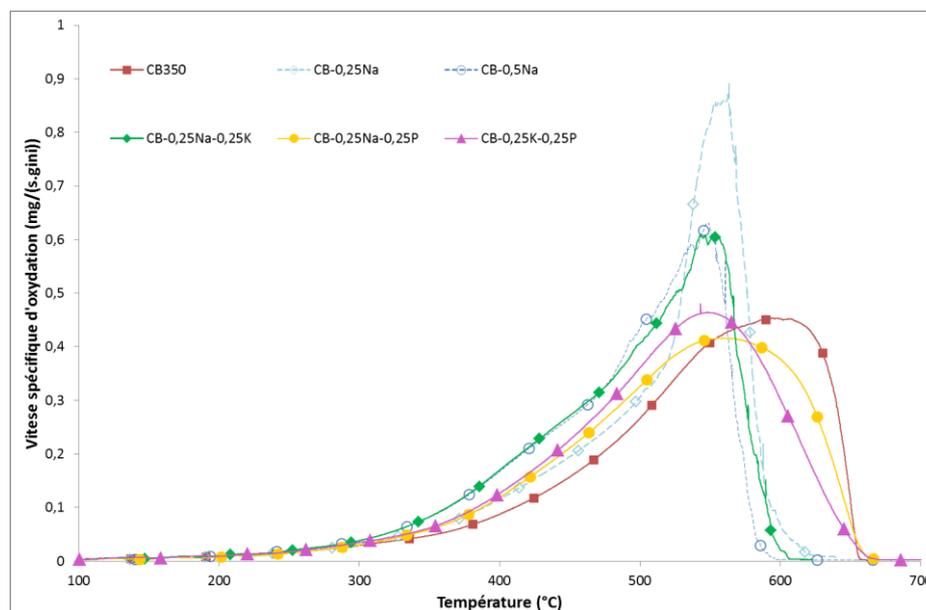


Figure III- 30 : Profils TPO sous NO₂+O₂ des CB dopés par plusieurs éléments inorganiques

Comme observé en ATG, le CB-0,25Na-0,25K et le CB-0,5Na présentent des vitesses d'oxydation similaires. L'épaule vers 400 °C observé pour CB-0,5Na et CB-0,5K se retrouve également sur le profil du noir de carbone contenant Na et K. Cela signifie que, lors du dopage simultané de la surface du carbone par deux métaux alcalins, une additivité des effets bénéfiques a lieu.

Les échantillons contenant un alcalin et du phosphore (CB-0,25Na-0,25P et CB-0,25K-0,25P) présentent une réactivité proche, voire légèrement supérieure, de celle du CB-0,25Na pour des températures inférieures à 500 °C . A hautes températures, CB-0,25Na-0,25P et CB-0,25K-0,25P s'oxydent moins facilement que le CB350, compte tenu de la présence de phosphore. L'allure des courbes obtenues pour ces deux échantillons est la même que celle de CB-0,5P : un unique et large pic. Il ne semble pas y avoir d'interactions entre P et les métaux alcalins. Une additivité des effets de

K ou Na et P semble donc également avoir lieu lors de leur dopage simultané. Cela implique que le phosphore ne semble pas avoir créé de liaisons avec Na et K (formation de Na_3PO_4 ou K_3PO_4 par exemple). Wu *et al.* [14] ont observé pour des matériaux carbonés fortement chargés en P (jusqu'à 3 wt%) et en Ca ou K (jusqu'à 4 wt%), une inhibition partielle voire totale de l'effet catalytique des métaux alcalins sur l'oxydation du carbone en présence de phosphore. Compte tenu de sa forte mobilité, l'inhibition totale de l'impact de potassium n'a pas été atteinte. Na et K possédant tous deux une bonne mobilité, P n'est pas capable d'inhiber leur effet catalytique dans CB-0,25Na-0,25P et CB-0,25K-0,25P.

Le dopage par plusieurs éléments du noir de carbone permet donc d'ajouter leurs effets bénéfiques ou négatifs sur l'oxydation de ce dernier sans que les éléments ne se gênent entre eux.

IV.2. Caractérisation

IV.2.1. Analyses élémentaires

Les concentrations en Na, K et P mesurées par AA ou ICP-OES pour les échantillons contenant deux éléments inorganiques sont données dans le Tableau III- 22.

Echantillon	Na (wt%) ¹	K (wt%) ¹	P (wt%) ²
CB-0,25Na-0,25P	0,26	/	0,22
CB-0,25K-0,25P	/	0,32	0,18

Tableau III- 22 : Composition élémentaires des noirs de carbone dopés par plusieurs éléments inorganiques (¹ AA, ² ICP)

Les échantillons CB-0,25Na-0,25P et CB-0,25K-0,5P affichent des concentrations mesurées proches des concentrations théoriques (0,25 wt%). En effet, CB-0,25Na-0,25P contient 0,26 wt% de Na et 0,22 wt% de P et CB-0,25K-0,25P contient 0,32 wt% de potassium et 0,18 wt% de phosphore.

La mesure des concentrations en Na et K de l'échantillon CB-0,25Na-0,25K n'a malheureusement pas pu être réalisée. En effet, l'analyse AA de cet échantillon fournissait des valeurs aberrantes. De plus, l'utilisation de la méthode des ajouts dosés n'a pas permis d'obtenir des valeurs plus cohérentes. Il semble que cette méthode d'analyse ne soit pas adaptée à ce type d'échantillon. Toutefois, les masses engagées au moment de l'imprégnation du CB-0,25Na-0,25K étant similaires à celles du CB-0,25Na-0,25P et du CB-0,25K-0,5P et sa réactivité étant proche de celle du CB-0,5Na et du CB-0,5K, il sera considéré par la suite que cet échantillon contient bien environs 0,25 wt% de Na et de K.

IV.2.2. Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux

Les masses volumiques, les surfaces spécifiques ainsi que les volumes microporeux mesurés pour CB-0,25Na-0,25K, CB-0,25Na-0,25P et CB-0,25K-0,25P sont donnés dans le Tableau III- 23.

Echantillon	Masse volumique (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g)	Surface spécifique microporeuse (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)
CB350	0,367	256	117	5,10.10 ⁻²
CB-0,25Na-0,25K	0,349	302	97	4,50.10 ⁻²
CB-0,25Na-0,25P	0,362	218	80	3,60.10 ⁻²
CB-0,25K-0,25P	0,347	253	182	7,18.10 ⁻²

Tableau III- 23 : Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux des échantillons dopés par plusieurs éléments

Les valeurs montrent que, quelle que soit la combinaison d'éléments, le dopage par une concentration totale de 0,5 wt% n'entraîne pas de modification significative de la masse volumique.

A l'instar des noirs de carbone dopés avec 0,5 wt% d'un unique élément alcalin, CB-0,25Na-0,25K présente une surface spécifique plus grande que le CB350 (Tableau III- 23). En effet, la surface spécifique de CB-0,25Na-0,25K s'élève à 302 m²/g contre 256 m²/g pour le CB350. Cette augmentation est liée à l'accroissement de l'impact du traitement thermique par les métaux alcalins sur la texture du carbone, comme observée pour CB-0,5Na et CB-0,5K.

CB-0,25Na-0,25P possède une surface spécifique plus faible que l'échantillon de référence. Une perte d'environ 15 % est mesurée. Comme précédemment établie pour le CB-0,5P, cette diminution est liée à un recouvrement de la surface carbonée par la forme phosphate de P.

Etonnamment, le dopage par K et P n'entraîne pas de modification significative de la surface spécifique totale du carbone. Il est possible que, dans le cas de cet échantillon, une compensation entre l'ouverture des pores lors du traitement thermique et le recouvrement de ces derniers par le phosphore ait eu lieu, conduisant à une surface spécifique finale quasi similaire à celle du CB350 ($S_{\text{BET}} = 253 \text{ m}^2/\text{g}$).

L'étude des noirs de carbone dopés par deux éléments inorganiques a permis de mettre en évidence une additivité des effets sur l'oxydation du carbone. Globalement, l'échantillon imprégné par Na et K présente des caractéristiques proches des noirs de carbone dopés par un seul métal alcalin, alors que ceux imprégnés par Na ou K et P ont des caractéristiques plus proches de CB-0,5P.

V. Mécanismes d'oxydation du carbone en présence d'éléments inorganiques

La présence d'au moins un élément inorganique dans la composition de noir de carbone modifie sa vitesse d'oxydation. Le sodium et le potassium présentent un effet bénéfique sur les réactions C-NO₂ et C-O₂. Le phosphore possède un effet catalytique sur la réaction C-NO₂ en présence d'eau, mais également un effet inhibiteur sur la réaction C-O₂. Leur impact sur le mécanisme d'oxydation du carbone est recherché dans cette partie.

V.1. Impact des éléments inorganiques sur la réaction C-O₂

Effet catalytique des métaux alcalins

Des mécanismes impliquant K et Na dans l'oxydation du carbone par O₂ ont déjà été proposés par plusieurs auteurs [9,11,38,39,41–43]. Globalement, l'ajout de ces éléments facilite le transfert ou la formation d'oxygènes actifs.

Effet inhibiteur du phosphore

L'effet inhibiteur sur l'oxydation du carbone observé en présence de phosphore peut s'expliquer par plusieurs phénomènes.

Tout d'abord, P peut inhiber cette réaction via un mécanisme d'empoisonnement des sites actifs. En effet, au-delà de 500 °C, l'oxygène est l'agent oxydant prédominant. Les mécanismes réactionnels pour la réaction C-O₂ mettent en jeu des sites de carbone libres [44,45]. En présence de phosphore, ce dernier ayant formé des liaisons avec la surface carbonée (Figure III- 31), ces sites de carbone libres sont présents en moins grande quantité. La littérature a également mis en évidence que la présence de ces liaisons C-O-P sur la surface du carbone entraîne sa stabilisation et la rend ainsi plus difficilement oxydable [12–14].

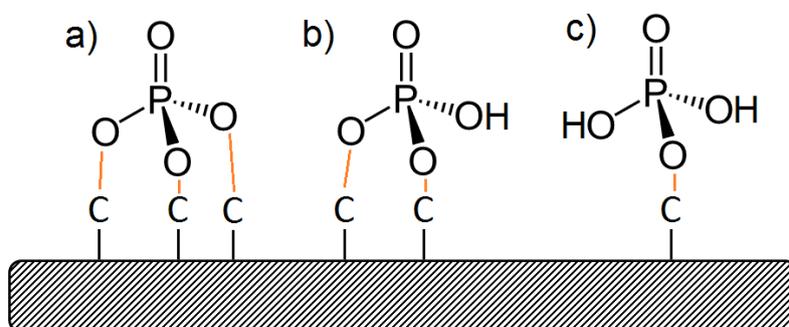


Figure III- 31 : Formes possibles du phosphore sur la surface carbonée

Il a également été montré que l'oxydation du carbone par l'oxygène se fait préférentiellement via une combustion interne des cristallites de carbone [46]. Les phosphates, par création d'une couche sur la surface carbonée, vont gêner l'accès à l'oxygène au noyau carboné (blocage par barrière physique) [12–14]. La diminution de la surface spécifique observée pour les échantillons dopés au phosphore confirme cette hypothèse.

V.2. Impact des éléments inorganiques sur les réactions directes et coopératives

Sous un effluent contenant uniquement NO₂, l'oxydation du carbone va se dérouler selon la réaction directe C-NO₂ (réactions (III-3)).



En l'absence d'un autre mécanisme d'oxydation, le rapport Q, calculé selon la formule (III-4),

$$Q = \frac{2[CO_2] + [CO]}{[NO]} \quad (III-4)$$

doit être égal à 1. Jacquot *et al.* [17], ainsi que Jeguirim [18], ont mesuré expérimentalement, pour l'oxydation de noir de carbone en isotherme, entre 300 et 400 °C et sous 400 ppm de NO₂, des rapports Q compris entre 0,9 et 1,1.

Le Tableau III- 24 rassemble les valeurs du rapport Q déterminées pour chacun des échantillons dopés à hauteur de 0,5 wt% d'un élément inorganique. Le rapport a été calculé à partir des émissions en CO₂, CO et NO mesurées au cours des oxydations en températures programmées réalisées dans le réacteur à lit fixe traversé sous un flux contenant 400 ppm de NO₂ dans N₂. Les valeurs du rapport Q ont été relevées entre 250 et 450 °C qui correspond à la plage de température à laquelle se déroule la régénération passive.

Echantillon	T = 250 °C	T = 300 °C	T = 350 °C	T = 400 °C	T = 450 °C
CB350	0,8	0,9	1,0	1,0	1,1
CB-0,5Na	0,9	0,9	1,0	1,1	1,1
CB-0,5K	0,8	1,0	1,0	1,1	1,1
CB-0,5P	0,8	1,0	1,0	1,1	1,1

Tableau III- 24 : Valeur du rapport Q à différentes températures sous NO₂ pour les carbones dopés

Durant l'oxydation du CB350 entre 300 et 450 °C, le rapport Q est compris entre 0,9 et 1,1 (Tableau III- 24). L'oxydation du CB350 en présence de 400 ppm de NO₂ se déroule donc bien selon la réaction directe C-NO₂. Lorsque le noir de carbone est dopé par un élément inorganique, aucune modification significative de ces rapports n'est observée. Ainsi, le mécanisme réactionnel ne semble pas modifié en présence de Na, K ou P.

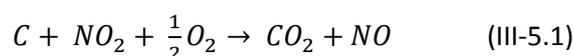
Le Tableau III- 25 rassemble les valeurs du rapport Q pour l'oxydation de chacun des échantillons sous NO₂+H₂O.

Echantillon	T = 250 °C	T = 300 °C	T = 350 °C	T = 400 °C	T = 450 °C
CB350	0,7	0,9	1,0	1,0	1,1
CB-0,5Na	0,8	1,0	1,0	1,1	1,1
CB-0,5K	0,7	0,9	1,00	1,1	1,1
CB-0,5P	0,9	1,0	1,00	1,1	1,1

 Tableau III- 25 : Valeur du rapport Q à différentes températures sous NO₂+H₂O pour les carbones dopés

Il est à noter qu'en présence d'eau dans l'effluent, les concentrations mesurées en NO sont probablement amoindries, modifiant légèrement la valeur réelle du rapport Q. En effet, lors du piégeage de l'eau dans le condensateur à effet Peltier, une partie des NO_x est également piégée sous forme d'acide nitrique. Quel que soit l'échantillon carboné, l'ajout d'eau dans l'effluent gazeux ne modifie pas significativement la valeur des rapports Q. Cela confirme le fait que l'eau n'entre pas directement dans le mécanisme d'oxydation des suies et n'a qu'un effet catalytique [18,19]. Les rapports Q proches de 1, calculés pour le CB-0,5P entre 250 et 450 °C, montre également que la forte augmentation de la vitesse d'oxydation du carbone en présence de P sous NO₂+H₂O est liée à un effet catalytique du phosphore et n'implique pas d'autres mécanismes d'oxydation.

Lorsque de l'oxygène est ajouté en excès à un effluent gazeux contenant NO₂, l'oxydation du carbone peut se dérouler selon la réaction coopérative (réactions (III-5)) pour des températures inférieures à 450 °C [18].



Cette réaction se déroule en parallèle de la réaction directe d'oxydation du carbone par NO₂, impliquant une modification du rapport [CO₂]/[NO]. En effet, lorsque la réaction directe prédomine (réaction (3)), le rapport des concentrations en CO₂ et NO est proche de 0,5. En revanche, lorsque la réaction coopérative est majoritaire, [CO₂]/[NO] tend vers 1 [18,20]. Le Tableau III- 26 rassemble les valeurs du rapport [CO₂]/[NO] calculé pour différentes températures pour les quatre noirs de carbone dopés à partir des émissions mesurées en TPO sous NO₂+O₂.

Echantillon	T = 300 °C	T = 350 °C	T = 400 °C	T = 450 °C
CB350	0,49	0,55	0,62	0,70
CB-0,5Na	0,53	0,59	0,68	0,77
CB-0,5K	0,54	0,60	0,68	0,76
CB-0,5P	0,47	0,51	0,56	0,61

 Tableau III- 26 : Valeur du rapport [CO₂]/[NO] à différentes températures sous NO₂+O₂ pour les carbones dopés

Sous NO₂+O₂, quel que soit l'échantillon carboné, les valeurs expérimentales obtenues sont proches de 0,5 à 300 °C. Un rapport de 0,5 implique que seule la réaction directe d'oxydation par NO₂ a lieu à cette température. Lorsque cette dernière augmente, les rapports [CO₂]/[NO] augmentent également progressivement jusqu'à atteindre une valeur maximale de 0,77. Ainsi, pour T > 300 °C, les deux types de mécanismes sont impliqués dans l'oxydation du carbone avec une participation croissante de la réaction C-NO₂-O₂.

En présence de métaux alcalins, des rapports $[CO_2]/[NO]$ légèrement supérieurs sont obtenus. Ces rapports plus élevés indiquent que la réaction C-NO₂-O₂ est favorisée en présence de Na ou K.

Les rapports $[CO_2]/[NO]$ ne sont pas significativement modifiés en présence de phosphore. Ainsi il semble que cet élément catalyse de manière égale les deux types de réactions.

De façon similaire, les rapports $[CO_2]/[NO]$ ont été calculés pour les différents échantillons à partir des émissions mesurées au cours des TPO sous NO₂+O₂+H₂O. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau III- 27.

Echantillon	T = 300 °C	T = 350 °C	T = 400 °C	T = 450 °C
CB350	0,49	0,54	0,61	0,61
CB-0,5Na	0,52	0,57	0,61	0,70
CB-0,5K	0,54	0,57	0,60	0,67
CB-0,5P	0,51	0,55	0,61	0,64

Tableau III- 27 : Valeur du rapport $[CO_2]/[NO]$ à différentes températures sous NO₂+O₂+H₂O pour les carbones dopés

L'ajout d'eau à NO₂+O₂ ne modifie pas les comportements observés sous cet effluent gazeux. En effet, la réaction directe prédomine toujours à 300 °C et, plus la température augmente, plus la participation de la réaction coopérative devient importante.

Effet catalytique des métaux alcalins

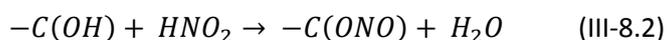
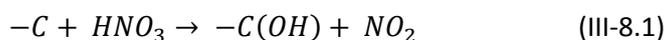
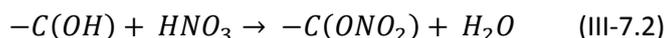
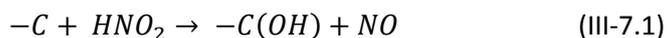
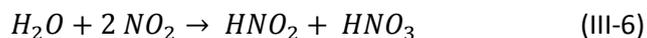
Le rôle des métaux alcalins dans le mécanisme d'oxydation du carbone par NO₂ n'a pour l'instant pas été clairement déterminé. Il est probable que leur effet bénéfique sur la réaction C-O₂ s'applique également à la réaction C-NO₂, à savoir une aide au transfert ou à la formation d'oxygènes actifs.

Au cours de l'oxydation sous un effluent gazeux contenant du dioxyde d'azote, il est également probable que les métaux alcalins captent des molécules de NO₂ gazeuses pour former un nitrate. En effet, les métaux alcalins sont utilisés dans certains catalyseurs pour permettre le stockage des NOx [47]. La molécule ainsi piégée à proximité de la surface carbonée peut ensuite réagir avec cette dernière. De plus, compte tenu de leur grande mobilité, les métaux alcalins pourraient servir de « transporteur » à NO₂ sur la surface carbonée.

L'étude des rapports $[CO_2]/[NO]$ a montré que la présence de métaux alcalins dans la composition des noirs de carbone favorise leur oxydation via la réaction C-NO₂-O₂. Ceci pourrait être lié à une augmentation du nombre de complexes oxygénés sur la surface du carbone, ces derniers étant connus pour être des intermédiaires de réaction pouvant réagir avec NO₂. En effet, les analyses élémentaires ont montré une plus grande teneur en oxygène dans ces échantillons. De plus, la comparaison des spectres XP O1s de CB-0,5Na et CB-0,5P (Tableau III- 6) montre que, dans l'échantillon contenant le métal alcalin, l'état d'oxydation principal de l'oxygène est C-OC alors que ceux dominants dans CB-0,5P sont C=O et C-O.

Effet catalytique du phosphore

L'effet catalytique de l'eau sur la réaction C-NO₂ a été attribué à sa capacité à former les acides nitrique (HNO₃) et nitreux (HNO₂) par réaction avec NO₂ selon la réaction (III-6) [17,18,48]. Les acides ainsi formés vont pouvoir réagir avec la surface carbonée, l'enrichissant en complexes -C(ONO₂) et -C(ONO) et conduisant à la formation de CO₂ (réactions (III-7)) et de CO (réactions (III-8)) [18].



Le phosphore a montré un effet catalytique sur l'oxydation du carbone en la présence simultanée de NO₂ et H₂O dans l'effluent gazeux. Les différentes caractérisations réalisées sur le CB-0,5P ont montré que le phosphore se trouve sous la forme de phosphates liés à la surface carbonée via les oxygènes selon l'une des trois formes décrites en Figure III- 31. En présence d'eau dans l'effluent, il est possible que cette dernière réagisse avec les phosphates de CB-0,5P afin de former de l'acide phosphorique. La création des sites -C(OH) (réactions (III-7.1) et (III-8.1)) pourrait alors se faire par réaction entre la surface carbonée et l'acide phosphorique aidant ainsi la réaction C-NO₂ catalysée par l'eau.

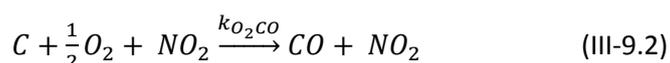
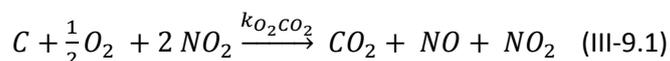
VI. Modélisation

VI.1. Explication du modèle

Le modèle utilisé pour simuler l'oxydation du carbone au sein du réacteur à lit fixe traversé se base sur un modèle préalablement développé au Laboratoire Gestion des Risques et Environnement au cours de précédents travaux portant sur l'oxydation de suies modèles ou réelles en conditions isothermes [17,18,49]. Dans cette thèse, l'adaptation du modèle pour la simulation de l'oxydation de suies en rampe de température sera recherchée. Les hypothèses suivantes ont été posées :

- Un régime quasi-stationnaire est considéré,
- Le débit de gaz est uniforme sur la surface du lit de suies,
- Le transport des espèces gazeuses au sein du lit de suies se fait uniquement par convection,
- Les fractions molaires en oxygène et eau sont considérées comme constantes dans l'effluent gazeux sur toute l'épaisseur du lit de suies,
- La conversion de NO_2 en NO étant supérieure à 25 %, le lit de suie sera considéré comme différentiel,
- La consommation de carbone se fait à volume constant, la masse volumique de l'échantillon varie donc au cours de l'oxydation,
- L'exothermicité de la réaction, ainsi que les échanges thermiques convectifs entre les phases gazeuses et solides, ne sont pas pris en compte.

Le modèle se focalise sur la régénération passive de la suie. La simulation est donc restreinte aux températures inférieures à 450 °C. L'oxydation directe du carbone par NO_2 est prise en compte (réactions (III-3)), ainsi que la réaction coopérative mettant en jeu NO_2 et O_2 (réaction (III-9)). Les constantes k_{CO_2} , k_{CO} , $k_{\text{O}_2\text{CO}_2}$ et $k_{\text{O}_2\text{CO}}$ correspondent, respectivement, aux constantes de vitesses des réactions (III-3.1), (III-3.2), (III-9.1) et (III-9.2) et sont exprimées en $\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Il a de plus été vérifié par expérience qu'en-deçà d'une température de 500 °C, NO_2 n'est pas converti spontanément en NO et donc qu'aucune limitation thermodynamique n'apparaît.



Les hypothèses considèrent le lit de suie comme étant un lit différentiel (Figure III- 32). En effet, les carbones se situant en entrée du lit ne sont pas exposés à la même concentration en NO_2 que ceux se trouvant proche de la sortie du lit. Un gradient de concentration pour NO_2 est donc introduit le long de l'épaisseur du lit. Ce dernier, de masse initiale m_0 , est découpé en N_z tranches de hauteur dz . Dans chacune de ces tranches, les concentrations en gaz et donc la vitesse d'oxydation sont considérées comme constantes.

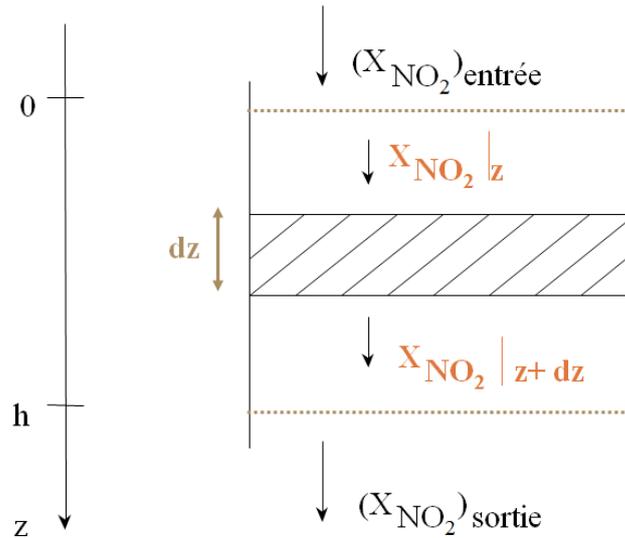


Figure III- 32 : Schéma du réacteur différentiel

Un bilan matière est effectué dans chacune des tranches du lit pour les quatre émissions gazeuses (CO, CO₂, NO et NO₂) et pour le carbone. Les précédents travaux ont montré que l'ordre de réaction par rapport à NO₂ est égal à 1 et celui par rapport à O₂ à 0,3 [17,18,49]. Le système global suivant est alors obtenu :

$$\begin{cases} \frac{\partial X_{NO_2}}{\partial z}(z, t) = -\frac{V_m}{D_v}(T) \frac{2r_1 + r_2 + r_3 + r_4}{M_c \cdot dz} X_{NO_2}(z, t)m(z, t) \\ \frac{\partial X_{NO}}{\partial z}(z, t) = \frac{V_m}{D_v}(T) \frac{2r_1 + r_2 + r_3}{M_c \cdot dz} X_{NO_2}(z, t)m(z, t) \\ \frac{\partial X_{CO_2}}{\partial z}(z, t) = \frac{V_m}{D_v}(T) \frac{r_1 + r_3}{M_c \cdot dz} X_{NO_2}(z, t)m(z, t) \\ \frac{\partial X_{CO}}{\partial z}(z, t) = \frac{V_m}{D_v}(T) \frac{r_2 + r_4}{M_c \cdot dz} X_{NO_2}(z, t)m(z, t) \\ \frac{\partial m}{\partial z}(z, t) = -(r_1 + r_2 + r_3 + r_4)X_{NO_2}(z, t)m(z, t) \end{cases}$$

Avec :

$$\begin{aligned} r_1 &= k_{CO_2} P_{tot} (1 + aX_{H_2O}^q) \\ r_2 &= k_{CO} P_{tot} (1 + bX_{H_2O}^\mu) \\ r_3 &= k_{O_2CO_2} P_{tot} X_{O_2}^{0,3} (1 + cX_{H_2O}^q) \\ r_4 &= k_{O_2CO} P_{tot} X_{O_2}^{0,3} (1 + aX_{H_2O}^q) \end{aligned}$$

Les facteurs r sont exprimés en s⁻¹. Les termes en X_{H₂O} permettent de traduire l'effet catalytique de l'eau sur l'oxydation du carbone. γ, q, μ correspondent à des ordres de réaction et a, b et c, à des coefficients de réactions.

Les conditions initiales sont définies comme telles :

$$\begin{cases} X_{NO_2}(z, 0) = 0,0 \\ X_{NO}(z, 0) = 0,0 \\ X_{CO_2}(z, 0) = 0,0 \\ X_{CO}(z, 0) = 0,0 \\ m(z, 0) = \frac{m_0}{N_z} \end{cases}$$

Et les conditions aux limites :

$$\begin{cases} X_{NO_2}(0, t) = X_{NO_2}^{injecté} \\ X_{NO}(0, t) = 0,0 \\ X_{CO_2}(0, t) = 0,0 \\ X_{CO}(0, t) = 0,0 \end{cases}$$

Le système est résolu numériquement grâce à la méthode d'Euler découplée. Pour un pas de temps donné dt, les concentrations gazeuses et la masse sont calculées pour chaque tranche en prenant comme valeurs initiales celles déterminées en sortie de la tranche supérieure. L'étape est ensuite répétée pour les pas de temps suivants.

Une procédure d'optimisation est enfin appliquée afin de déterminer les valeurs optimales des constantes de cinétiques minimisant les écarts entre les valeurs simulées et expérimentales pour les différents gaz et la masse de carbone restante. Par exemple, sous un effluent gazeux contenant uniquement NO₂, l'erreur est calculée selon la formule III-10 :

$$erreur = \sup_j \left(\begin{array}{l} |(X_{NO_2})_{exp}(t_j) - (X_{NO_2})_{sim}(t_j)|^2 \\ + |(X_{CO_2})_{exp}(t_j) - (X_{CO_2})_{sim}(t_j)|^2 \\ + |m_{exp}(t_j) - m_{sim}(t_j)|^2 \end{array} \right) \quad (III-10)$$

Les constantes cinétiques sont alors obtenues, exprimées selon la forme d'Arrhenius (formule III-11), pour chacune des réactions III-3.1, III-3.2, III-9.1 et III-9.2 :

$$k_X = A_X e^{\frac{-E_{aX}}{RT}} \quad (III-11)$$

Avec A : le facteur pré-exponentiel lié au nombre et à la nature de sites actifs présents, en Pa⁻¹.s⁻¹
 Ea : l'énergie d'activation, en kJ/mol
 R : la constante universelle des gaz parfaits, R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹
 T : la température, en K

VI.2. Application aux noirs de carbone dopés par 0,5 wt% d'un élément inorganique

Cette modélisation a été appliquée aux TPO réalisées sur les noirs de carbone dopés par 0,5 wt% d'éléments inorganiques. Les Figures III-33 à III-35 montrent respectivement l'évolution de la masse et des émissions en CO₂ et NO₂, expérimentales (courbes bleues en trait plein) et simulées (courbes oranges en pointillé) des échantillons dopés à hauteur de 0,5 wt% au cours de leur oxydation en rampe de température sous NO₂. Une bonne corrélation entre résultats expérimentaux et simulés est observée pour les masses et les émissions gazeuses pour chacun des échantillons. Le modèle décrit ainsi de manière satisfaisante l'oxydation du carbone en rampe de température ainsi qu'en présence d'éléments inorganiques.

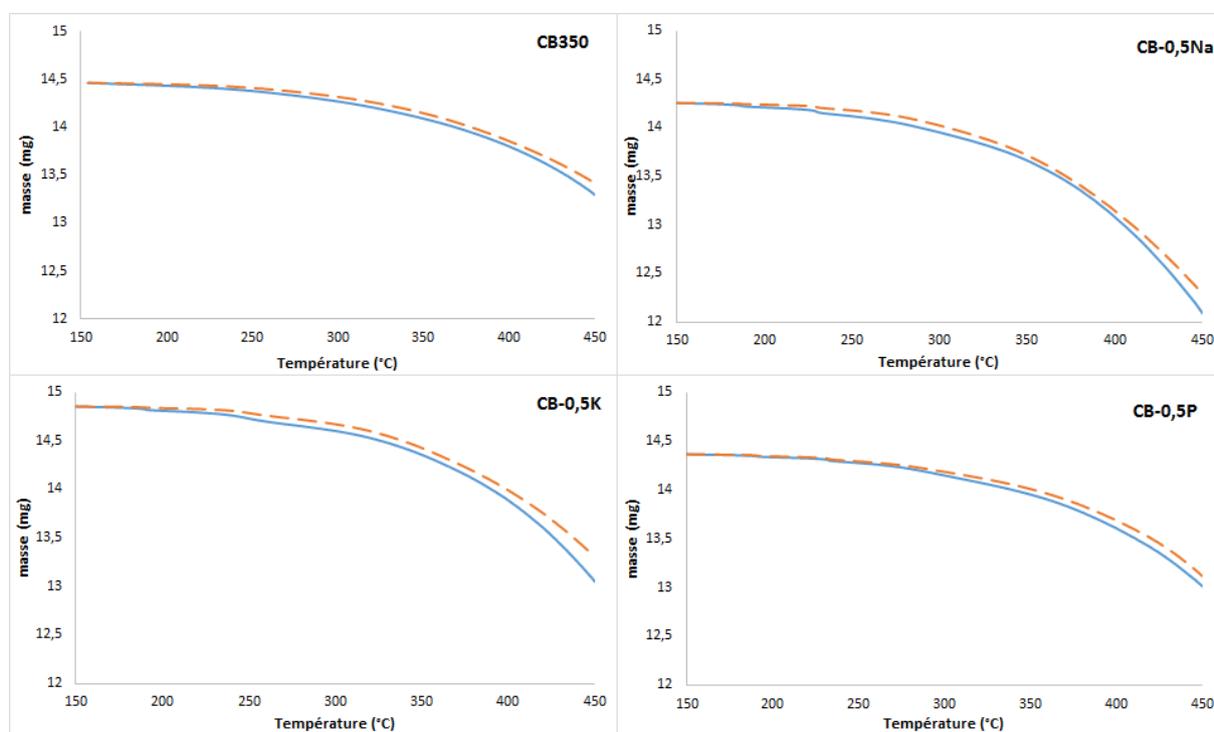


Figure III- 33 : Evolution de la perte en masse en fonction de la température durant la TPO sous NO₂ des noirs de carbone dopés : courbe expérimentale – trait plein / courbe simulée – pointillé

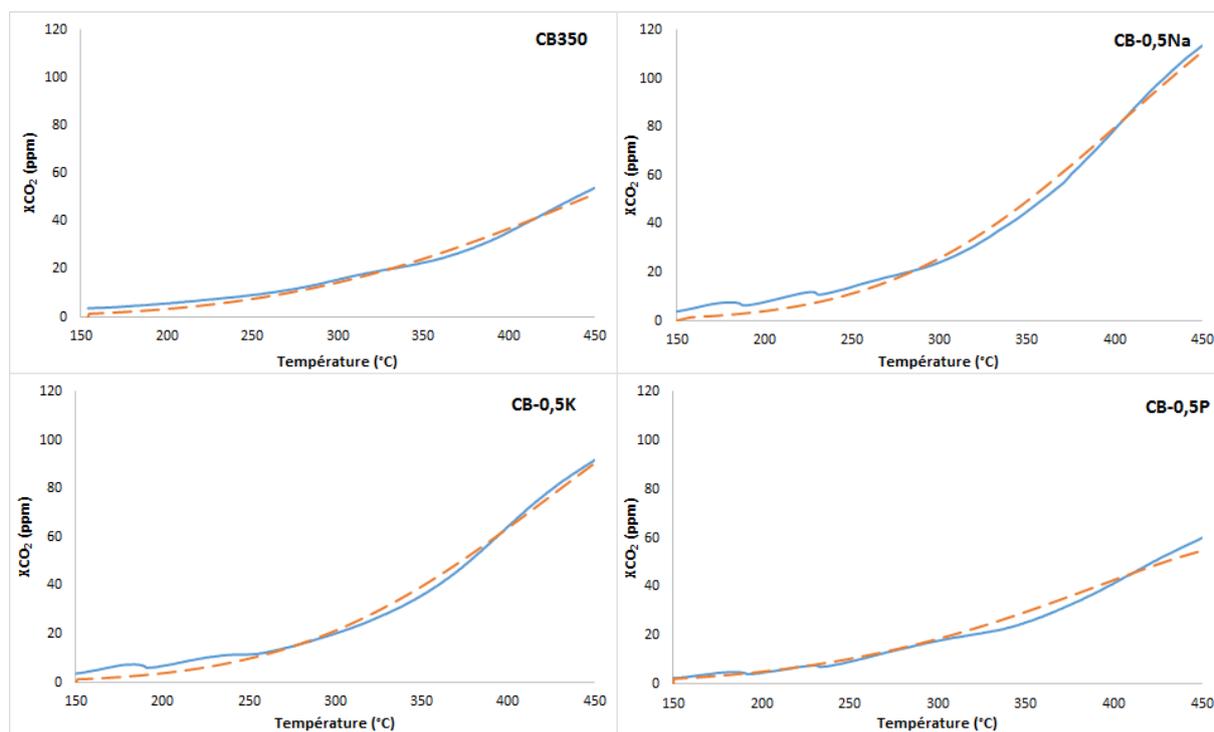


Figure III- 34 : Evolution des émissions en CO_2 en fonction de la température durant la TPO sous NO_2 des noirs de carbone dopés : courbe expérimentale - trait plein / courbe simulée – pointillé

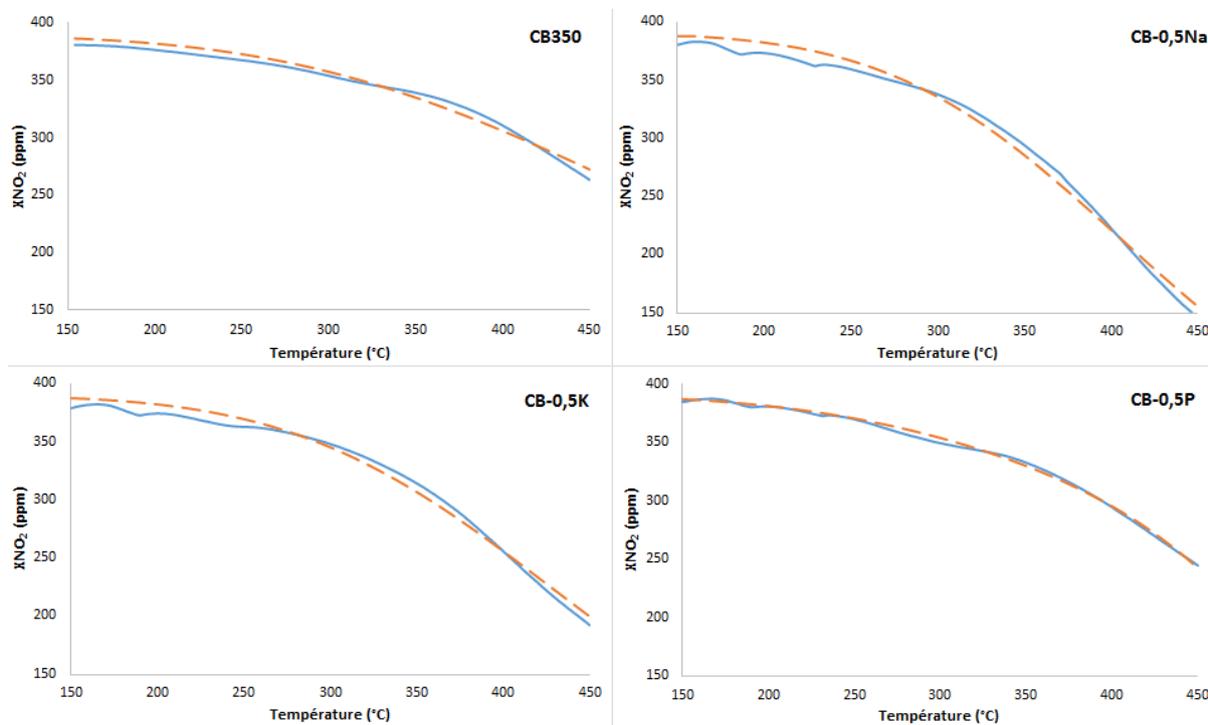


Figure III- 35 : Evolution des émissions en NO_2 en fonction de la température durant la TPO sous NO_2 des noirs de carbone dopés : courbe expérimentale – trait plein / courbe simulée – pointillé

Les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation, calculés pour la réaction C-NO₂, des différents échantillons carbonés dopés, pour les TPO sous NO₂, sont donnés dans le Tableau III- 28.

	CB350	CB-0,5Na	CB-0,5K	CB-0,5P
$A_{CO_2} (Pa^{-1}.s^{-1})$	$3.39.10^{-4}$	$6.84.10^{-3}$	$2.65.10^{-3}$	$5.61.10^{-4}$
$Ea_{CO_2} (kJ/mol)$	33	45	41	35
$k_{CO_2}^{400} (Pa^{-1}.s^{-1})$	$8.94.10^{-7}$	$2.36.10^{-6}$	$1.64.10^{-6}$	$1.04.10^{-6}$
$A_{CO} (Pa^{-1}.s^{-1})$	$3.75.10^{-4}$	$5.66.10^{-4}$	$2.98.10^{-4}$	$5.65.10^{-4}$
$Ea_{CO} (kJ/mol)$	42	42	42	41
$k_{CO}^{400} (Pa^{-1}.s^{-1})$	$2.23.10^{-7}$	$2.94.10^{-7}$	$1.71.10^{-7}$	$3.75.10^{-7}$

Tableau III- 28 : Constantes cinétiques déterminées par le modèle pour les échantillons dopés à hauteur de 0,5 wt% en éléments inorganiques à partir des TPO sous NO₂

Les énergies d'activation (Ea_{CO} et Ea_{CO_2}) des différents échantillons, calculées pour la réaction C-NO₂, sont du même ordre de grandeur que celles généralement reportées dans la littérature [17,19,49,50]. Ces énergies sont beaucoup plus faibles que celles décrites pour la réaction C-O₂ qui sont de l'ordre de 160 - 200 kJ/mol [18].

Le Tableau III- 28 montre que, pour un effluent gazeux contenant uniquement NO₂ comme agent oxydant, l'imprégnation du noir de carbone par Na, K ou P ne semble pas modifier significativement les énergies d'activation. En effet, les quatre échantillons possèdent une énergie d'activation du même ordre de grandeur pour la réaction prédominante formant CO₂ mais également pour celle produisant CO. Le dopage du noir de carbone par des éléments inorganiques conduit en revanche à une augmentation du facteur pré-exponentiel. Cet effet est particulièrement important pour la réaction III-3.1 formant CO₂ (A_{CO_2}) et en présence de métaux alcalins. En effet, par rapport au CB350, A_{CO_2} est multiplié par 8 pour le CB-0,5K et par 20 pour le CB-0,5Na alors qu'en présence de phosphore, seul un facteur 1,7 est observé. L'augmentation de la vitesse spécifique d'oxydation observée expérimentalement pour CB-0,5Na, CB-0,5K et, dans une moindre mesure, pour CB-0,5P, semble liée à la présence d'un plus grand nombre de sites actifs. De plus, la détermination des constantes cinétiques montrent que les métaux alcalins ont un effet sur les deux réactions directes (réactions III-3.1 et III-3.2) alors que le phosphore semble n'impacter que la réaction conduisant à la formation de CO.

Les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation calculés pour la réaction d'oxydation coopérative C-NO₂-O₂ des différents échantillons carbonés dopés, pour les TPO sous NO₂+O₂, sont donnés dans le Tableau III- 29.

	CB350	CB-0,5Na	CB-0,5K	CB-0,5P
$A_{O_2CO_2} (Pa^{-1}.s^{-1})$	$3.80.10^{-1}$	$2.28.10^3$	$2.21.10^1$	$2.62.10^{-2}$
$Ea_{O_2CO_2} (kJ/mol)$	71	113	86	51
$k_{O_2CO_2}^{400} (Pa^{-1}.s^{-1})$	$1.10.10^{-6}$	$4.13.10^{-6}$	$4.99.10^{-6}$	$3.06.10^{-6}$
$A_{O_2CO} (Pa^{-1}.s^{-1})$	$5.63.10^{-1}$	7.45	1.44	6.72
$Ea_{O_2CO} (kJ/mol)$	75	84	74	88
$k_{O_2CO}^{400} (Pa^{-1}.s^{-1})$	$8.06.10^{-7}$	$2.28.10^{-6}$	$2.29.10^{-6}$	$1.06.10^{-6}$

Tableau III- 29 : Constantes cinétiques déterminées par le modèle pour les échantillons dopés à hauteur de 0,5 wt% en éléments inorganiques à partir des TPO sous NO₂+O₂

Les énergies d'activation ($E_{a_{O_2CO}}$ et $E_{a_{O_2CO_2}}$) obtenues pour la réaction C-NO₂-O₂ sont du même ordre de grandeur que celles présentées par Jacquot *et al.* [17]. Comme pour la réaction C-NO₂, le dopage du noir de carbone par des métaux alcalins semble favoriser la réaction prépondérante (réaction III-5.1). En effet, une augmentation significative du facteur pré-exponentiel $A_{O_2CO_2}$ est obtenue en présence de Na et K. Dans le cas de l'échantillon dopé au sodium, ce terme est particulièrement important (multiplication par un facteur 6000 par rapport au CB350) et permet de contrer l'augmentation significative de l'énergie d'activation $E_{a_{O_2CO_2}}$. L'imprégnation du noir de carbone par P conduit à la diminution des deux constantes cinétiques liées à la réaction prépondérante ($E_{a_{O_2CO_2}}$ et $A_{O_2CO_2}$). Globalement, le dopage par des éléments inorganiques entraîne une augmentation du taux de formation de CO₂ via la réaction coopérative (réaction III-5.1) sur la plage de température 150 - 450 °C. Ce comportement est plus marqué dans le cas des métaux alcalins et est attribué à la présence d'un plus grand nombre de sites actifs. Quand O₂ est présent dans l'effluent gazeux, l'énergie d'activation ($E_{a_{O_2CO}}$) de la réaction produisant CO n'est pas significativement modifiée en présence de Na, K ou P alors que le facteur pré-exponentiel (A_{O_2CO}), lui, augmente quel que soit l'échantillon. Comme observé pour CO₂, le taux de formation de CO est amélioré en présence d'éléments inorganiques.

Ainsi, d'un point de vue cinétique, la meilleure réactivité, observée en TPO sous NO₂ et NO₂+O₂, des noirs de carbone dopés par des métaux alcalins semble liée à une augmentation du nombre de sites actifs pour les réactions C-NO₂ et C-NO₂-O₂. En accord avec les faibles différences de réactivité entre le CB350 et le CB-0,5P, observées en TPO sous NO₂ et NO₂+O₂, pour une température inférieure à 400 °C, le dopage par P entraîne peu de modifications des constantes cinétiques des réactions C-NO₂ et C-NO₂-O₂.

Conclusion

Les différents tests de réactivité ont montré que, dans le cadre de la régénération passive, la présence d'éléments inorganiques tels que le sodium et le potassium, permet une augmentation significative de la vitesse d'oxydation du carbone. A masse constante, l'effet bénéfique lié à ces éléments décroît selon l'ordre suivant : Na > K. Il a été proposé que ces deux éléments se trouvent sous la forme M_2SO_x (avec M = Na ou K et x = 3 ou 4). Les métaux alcalins (K et Na) possèdent un effet bénéfique sur les deux types de régénération, mais semblent également agir sur la réactivité du carbone via :

- une augmentation de la réductibilité de la surface carbonée,
- une augmentation de la surface spécifique et en particulier de la part microporeuse,
- une plus grande désorganisation de la structure carbonée.

Lorsque la concentration en métaux alcalins (Na) augmente, la vitesse spécifique d'oxydation croît jusqu'à une certaine concentration seuil. D'un point de vue cinétique, la meilleure réactivité, observée en TPO sous NO_2 et NO_2+O_2 , des noirs de carbone dopés par des métaux alcalins semble liée à une augmentation du nombre de sites actifs vis-à-vis des réactions C- NO_2 et C- NO_2-O_2 . Il a été proposé que les métaux alcalins catalysent la réaction C- NO_2 en jouant un rôle de « transporteur » de nitrates sur la surface carbonée.

Les tests de réactivité ont montré que le phosphore ne possède un impact bénéfique sur la régénération passive qu'en présence d'eau. Il a de plus un effet inhibiteur sur la régénération active. Les différentes caractérisations ont permis de conclure que P se trouve sous la forme de phosphates liés à la surface carbonée via des liaisons C-O-P. La modification des caractéristiques du noir de carbone, via l'introduction du phosphore, tend plutôt à une diminution de la réactivité de l'échantillon. En effet, le dopage par P entraîne :

- une stabilisation de la surface carbonée,
- une diminution de la surface spécifique totale,
- une meilleure organisation de la structure carbonée.

L'augmentation de la concentration en phosphore accroît à la fois les effets positifs et négatifs de cet élément sur l'oxydation du carbone. En accord avec les faibles différences de réactivité entre le CB350 et le CB-0,5P, observées en TPO sous NO_2 et NO_2+O_2 , pour une température inférieure à 400 °C, le dopage par P entraîne peu de modification des constantes cinétiques des réactions C- NO_2 et C- NO_2-O_2 . L'effet bénéfique, observé en présence de phosphore dans le cas de la régénération passive (et en particulier en présence d'eau), est alors uniquement imputé à un effet catalytique lié à sa forme phosphate. Il a été proposé que ce dernier catalyse la réaction via la formation d'acide phosphorique aidant l'oxydation du carbone selon un mécanisme similaire à celui de l'acide nitrique.

En présence de plusieurs éléments dans la composition des noirs de carbone, une addition des effets bénéfiques et négatifs des éléments a été observée.

Ainsi, l'étude de l'impact de la présence d'éléments inorganiques sur l'oxydation de suies diesel modèles montre que l'utilisation de biodiesel semble avoir un impact bénéfique sur la cinétique d'oxydation des suies et donc sur la régénération du filtre à particules. Le chapitre suivant va alors chercher à évaluer l'impact des impuretés de ce carburant sur la production et les caractéristiques de suies diesel réelles.

Références

- [1] A. Sadezki, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon*. 43 (2005) 1731–1742. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [2] P. Parent, C. Laffon, I. Marhaba, D. Ferry, T.Z. Regier, I.K. Ortega, B. Chazallon, Y. Carpentier, C. Focsa, Nanoscale characterization of aircraft soot: A high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron and near-edge X-ray absorption spectroscopy study, *Carbon*. 101 (2016) 86–100. doi:10.1016/j.carbon.2016.01.040.
- [3] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015). doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [4] M. Zeiger, N. Jäckel, M. Aslan, D. Weingarth, V. Presser, Understanding structure and porosity of nanodiamond-derived carbon onions, *Carbon*. 84 (2015) 584–598.
- [5] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon*. 39 (2001) 2247–2268. doi:10.1016/S0008-6223(01)00109-9.
- [6] K.J. Rockne, G.L. Taghon, D.S. Kosson, Pore structure of soot deposits from several combustion sources, *Chemosphere*. 41 (2000) 1125–1135. doi:10.1016/S0045-6535(00)00040-0.
- [7] Z. Bouraoui, M. Jeguirim, C. Guizani, L. Limousy, C. Dupont, R. Gadiou, Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO₂ gasification reactivity, *Energy*. 88 (2015) 703–710. doi:10.1016/j.energy.2015.05.100.
- [8] R.L. Vander Wal, A. Yezerets, N.W. Currier, D.H. Kim, C.M. Wang, HRTEM Study of diesel soot collected from diesel particulate filters, *Carbon*. 45 (2007) 70–77. doi:10.1016/j.carbon.2006.08.005.
- [9] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, Intrinsic reactivity of alkaline and alkaline-earth metal oxide catalysts for oxidation of soot, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 278–285. doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.022.
- [10] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, Soot combustion: Reactivity of alkaline and alkaline earth metal oxides in full contact with soot, *Catal. Today*. 136 (2008) 11–17. doi:10.1016/j.cattod.2008.03.022.
- [11] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Diesel soot combustion activity of ceria promoted with alkali metals, *Catal. Today*. 136 (2008) 3–10. doi:10.1016/j.cattod.2008.01.002.
- [12] M.J. Valero-Romero, F.J. García-Mateos, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Role of surface phosphorus complexes on the oxidation of porous carbons, *Fuel Process. Technol.* 157 (2017) 116–126. doi:10.1016/j.fuproc.2016.11.014.
- [13] X. Wu, L.R. Radovic, Catalytic oxidation of carbon/carbon composite materials in the presence of potassium and calcium acetates, *Carbon*. 43 (2005) 333–344. doi:10.1016/j.carbon.2004.09.025.
- [14] X. Wu, L.R. Radovic, Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus, *Carbon*. 44 (2006) 141–151. doi:10.1016/j.carbon.2005.06.038.
- [15] D.W. McKee, C.L. Spiro, E.J. Lamby, The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives, *Carbon*. 22 (1984) 285–290. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(84)90172-6.
- [16] Texte de norme EN 14214 : 2008., (n.d.).
- [17] F. Jacquot, V. Logie, J.F. Brilhac, P. Gilot, Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂: Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon*. 40 (2002) 335–343. doi:10.1016/S0008-6223(01)00103-8.
- [18] M. Jeguirim, Contribution à la compréhension du mécanisme d'oxydation des suies par le dioxyde d'azote dans les conditions d'échappement diesel - Influence de la présence d'un catalyseur à base de platine, Mulhouse, 2005.

- [19] N. Zouaoui, M. Labaki, M. Jeguirim, Diesel soot oxidation by nitrogen dioxide, oxygen and water under engine exhaust conditions: Kinetics data related to the reaction mechanism, *Comptes Rendus Chim.* 17 (2014) 672–680. doi:10.1016/j.crci.2013.09.004.
- [20] M. Jeguirim, V. Tschamber, J.F. Brilhac, P. Ehrburger, Oxidation mechanism of carbon black by NO₂: Effect of water vapour, *Fuel*. 84 (2005) 1949–1956. doi:10.1016/j.fuel.2005.03.026.
- [21] N. Lamharess, Etude de la réactivité des suies issues de la combustion des biocarburants : interaction avec le filtre à particules catalysé, Paris 6, 2013. <http://www.theses.fr/2013PA066717> (accessed May 7, 2015).
- [22] J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, Characterization of diesel and biodiesel soot, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* (2004).
- [23] J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, U. Kim, Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot, *Combust. Flame*. 146 (2006) 589–604. doi:10.1016/j.combustflame.2006.06.010.
- [24] K. Leistner, Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation catalysée de suies diesel, Paris 6, 2012. <http://www.theses.fr/2012PA066714> (accessed April 20, 2017).
- [25] A.-F. Cosseron, Evaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biocarburants, Mulhouse, 2012. <http://www.theses.fr/2012MULH4077> (accessed April 20, 2017).
- [26] D.W. Brookshear, K. Nguyen, T.J. Toops, B.G. Bunting, W.F. Rohr, J. Howe, Investigation of the effects of biodiesel-based Na on emissions control components, *Catal. Today*. 184 (2012) 205–218. doi:10.1016/j.cattod.2011.12.001.
- [27] P. Anguita, J.M. Garcia-Vargas, F. Gaillard, E.E. Iojoiu, S. Gil, A. Giroir-Fendler, Biodiesel impact on diesel oxidation catalysts (DOCs) efficiency, *Chem Eng J - Submitt.* (2018).
- [28] E.E. Iojoiu, B. Bassou, N. Guilhaume, D. Farrusseng, A. Desmartin-Chomel, K. Lombaert, D. Bianchi, C. Mirodatos, High-throughput approach to the catalytic combustion of diesel soot, *Catal. Today*. 137 (2008) 103–109. doi:10.1016/j.cattod.2008.02.016.
- [29] M. Issa, Etude théorique et expérimentale de l'oxydation catalytique du noir de carbone : Influence du contact entre solides, Mulhouse, 2008. <http://www.theses.fr/2008MULH0921> (accessed May 19, 2015).
- [30] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R.J. Rumble, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database, Version 3.5, (2003). <https://srdata.nist.gov/xps/> (accessed March 16, 2017).
- [31] G. Beamson, D. Briggs, High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database, John Wiley & Sons, 1992.
- [32] P. Brender, R. Gadiou, J.-C. Rietsch, P. Fioux, J. Dentzer, A. Ponche, C. Vix-Guterl, Characterization of Carbon Surface Chemistry by Combined Temperature Programmed Desorption with in Situ X-ray Photoelectron Spectrometry and Temperature Programmed Desorption with Mass Spectrometry Analysis - Analytical Chemistry (ACS Publications), *Anal. Chem.* 84 (2012) 2147–2153.
- [33] U. Zielke, Hüttinger K.J., Hoffman W.P., Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry - ScienceDirect, *Carbon*. 34 (n.d.) 983–998.
- [34] D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, 1990.
- [35] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, R.P. Socha, J. Gurgul, M. Wisniewski, XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons, *Carbon*. 46 (2008) 2113–2123. doi:10.1016/j.carbon.2008.09.010.
- [36] J.J. Ternero-Hidalgo, J.M. Rosas, J. Palomo, M.J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups, *Carbon*. 101 (2016) 409–419. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.015.
- [37] A.W. Batchelor, N.L. Loh, M. Chandrasekaran, Materials Degradation and Its Control by Surface Engineering, World Scientific, 2011.
- [38] M.S. Gross, M.A. Ulla, C.A. Querini, Catalytic oxidation of diesel soot: New characterization and kinetic evidence related to the reaction mechanism on K/CeO₂ catalyst, *Appl. Catal. Gen.* 360 (2009) 81–88. doi:10.1016/j.apcata.2009.03.011.

- [39] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, Soot combustion with K/MgO as catalyst: II. Effect of K-precursor, *Appl. Catal. Gen.* 314 (2006) 81–88. doi:10.1016/j.apcata.2006.08.002.
- [40] P. Legutko, T. Jakubek, W. Kaspera, P. Stelmachowski, Z. Sojka, A. Kotarba, Soot oxidation over K-doped manganese and iron spinels — How potassium precursor nature and doping level change the catalyst activity, *Catal. Commun.* 43 (2014) 34–37.
- [41] L. Zhu, X. Wang, Improving Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ soot combustion catalysts by KNO₃ loading, *React. Kinet. Mech. Catal.* 112 (2014) 383–395. doi:10.1007/s11144-014-0705-3.
- [42] M. Ogura, R. Kimura, H. Ushiyama, F. Nikaido, K. Yamashita, T. Okubo, Carbonate-Promoted Catalytic Activity of Potassium Cations for Soot Combustion by Gaseous Oxygen, *ChemCatChem.* 6 (2014) 479–484. doi:10.1002/cctc.201300736.
- [43] Q. Li, X. Wang, Y. Xin, Z. Zhang, Y. Zhang, C. Hao, M. Meng, L. Zheng, L. Zheng, A unified intermediate and mechanism for soot combustion on potassium-supported oxides, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4725. doi:10.1038/srep04725.
- [44] H. Marsh, K. Kuo, Chapter 4 - Kinetics and Catalysis of Carbon Gasification, in: H.M.A.S. Edwards, R. Menendez, B. Rand, S. West, A.J. Hosty, K. Kuo, B. McEnaney, T. Mays, D.J. Johnson, J.W. Patrick, D.E. Clarke, J.C. Crelling, R.J. Gray (Eds.), *Introd. Carbon Sci.*, Butterworth-Heinemann, 1989: pp. 107–151. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780408038379500099> (accessed May 26, 2015).
- [45] S. Ahmed, M.H. Back, J.M. Roscoe, A kinetic model for the low temperature oxidation of carbon: I, *Combust. Flame.* 70 (1987) 1–16. doi:10.1016/0010-2180(87)90155-6.
- [46] H. Seong, S. Choi, Oxidation-derived maturing process of soot, dependent on O₂–NO₂ mixtures and temperatures, *Carbon.* 93 (2015) 1068–1076. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.008.
- [47] S.S. Mulla, N. Chen, L. Cumaranatunge, W.N. Delgass, W.S. Epling, F.H. Ribeiro, Effect of potassium and water vapor on the catalytic reaction of nitric oxide and dioxygen over platinum, *Catal. Today.* 114 (2006) 57–63. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.013.
- [48] A.R. Chughtai, W.F. Welch, D.M. Smith, A spectroscopic and gravimetric study of the soot-NO₂N₂O₄ reaction at various temperatures, *Carbon.* 28 (1990) 411–421. doi:10.1016/0008-6223(90)90015-Q.
- [49] P. Moreau, P. Valero, A. Brillard, V. Tschamber, J.-F. Brilhac, Y. Hohl, R. Vonarb, L. Germanese, B. Courtalon, Determination of the Kinetic Parameters for the Soot Combustion through a Dynamic Numerical Procedure, *SAE Tech. Pap.* 2015-24–2396 (2015).
- [50] A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, The influence of NO_x on soot oxidation rate: molten salt versus platinum, *Appl. Catal. B Environ.* 35 (2002) 159–166. doi:10.1016/S0926-3373(01)00251-X.

Chapitre 4 : Suies diesel et biodiesel réelles

Chapitre 4 : Suies diesel et biodiesel réelles

I. Etude de suies diesel et biodiesel en conditions contrôlées	159
I.1. Production contrôlée des suies en banc moteur	159
I.1.1. Cycles de production	159
I.1.2. Dopage du carburant.....	160
I.2. Détermination de « l'exploitabilité » des suies.....	162
I.3. Evaluation de la réactivité en TPO	164
I.4. Caractérisation	167
I.4.1. Analyses élémentaires.....	167
I.4.2. Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux.....	169
I.4.3. Spectroscopie Raman	170
I.5. Extraction des constantes cinétiques.....	172
II. Etude de suies diesel et biodiesel produites en conditions réelles.....	179
II.1. Production des suies	179
II.2. Détermination de l'exploitabilité des suies.....	180
II.3. Evaluation de la réactivité en TPO	182
II.4. Caractérisation	185
II.4.1. Analyses élémentaires.....	185
II.4.2. Masse volumique, surface spécifique et volume poreux.....	187
Conclusion	189
Références	191

L'étude des suies diesel modèles, menée au précédent chapitre, a permis de mettre en évidence que les éléments inorganiques pouvant provenir du biodiesel (tel que le sodium, le potassium ou le phosphore) ont une activité catalytique pour l'oxydation du carbone dans des conditions de régénération passive. Il est communément accepté que les suies biodiesel possèdent une plus grande réactivité que leur équivalent diesel fossile [1–4]. Ce chapitre va alors chercher, par l'étude de la réactivité de suies diesel et biodiesel réelles, à déterminer si la seule présence de ces éléments inorganiques au sein du biodiesel impacte la formation, la cinétique et le mécanisme d'oxydation de ces suies.

Les suies diesel et biodiesel réelles étudiées ont été fournies par Renault-Volvo Trucks. Elles ont été produites aussi bien sur véhicule que sur banc moteur. La récolte des suies se fait par soufflage du filtre à particules à l'aide d'un souffleur pneumatique FSX[®] (Trap Blaster™ 7). Cette machine est généralement utilisée pour les opérations de nettoyage et de maintenance des FAP. Pour les besoins de l'étude, un sac en papier de type sac aspirateur est fixé au filtre afin de récupérer les suies soufflées. Cette méthode permet la récupération d'environ deux tiers (en masse) des particules totales.

I. Etude de suies diesel et biodiesel en conditions contrôlées

Il est connu que le fonctionnement du moteur peut impacter la structure et la composition des suies ainsi que leur réactivité [5]. C'est pourquoi, afin de déterminer de manière certaine l'impact de différents paramètres moteur, une campagne de production de suies a été mise en œuvre chez Renault-Volvo Trucks dans des conditions bien contrôlées. Cette campagne, réalisée sur banc moteur (moteur 8 L), vise à déterminer l'impact du cycle de production, du pourcentage de biodiesel contenu dans le carburant et de sa teneur en éléments inorganiques (Tableau IV- 1).

Suies	DOC	Carburant	Dopage en K,P	Cycle
B7-BM-RRCD	✓	B7	✗	Cycle Iwatsuki
B100 ⁺ -BM-RRCD	✓	B100 ⁺	1 x la norme	Cycle Iwatsuki
B100 ⁺ -BM-ChA	✗	B100 ⁺	1 x la norme	Chargement accéléré
B100 ⁺⁺ -BM-ChA	✗	B100 ⁺⁺	20 x la norme	Chargement accéléré

Tableau IV- 1 : Conditions de production des suies banc moteur

I.1. Production contrôlée des suies en banc moteur

I.1.1. Cycles de production

Deux types de cycles de production ont été étudiés pour déterminer l'impact de ce dernier sur la production et les caractéristiques des suies. Le cycle Iwatsuki correspond à un fonctionnement moteur à faible chargement et à basse température. Il est représentatif d'un roulage réel de type client distribution (RRCD). Pour rester proche de la réalité, un DOC a été placé en amont du FAP. Ce cycle produisant peu de suies, un « patch fumée » (point de fonctionnement moteur formant une grande quantité de suies) a été appliqué sur une partie de la production pour permettre la

récupération d'une masse de suies exploitable. Durant ce cycle, la température moyenne des gaz d'échappement mesurée en amont du FAP est de 160 °C pour les deux carburants.

Le deuxième type de cycle étudié correspond à un fonctionnement moteur à fort chargement entraînant une forte production de suies (Chargement Accéléré, ChA). Ce cycle a été utilisé pour l'étude des carburants contenant uniquement du biodiesel (B100), car il est connu que ces derniers produisent naturellement peu de suies [1,6]. Durant ce cycle, la température moyenne des gaz d'échappement est d'environ 300 °C en amont du FAP pour les deux carburants.

I.1.2. Dopage du carburant

Les résultats de l'analyse élémentaire effectuée sur le carburant B100 sont donnés par le Tableau IV-2. Ils montrent que les teneurs en phosphore, potassium, sodium, calcium et magnésium sont très inférieures aux valeurs limites établies par la norme EN 14214 [7]. Ces faibles concentrations peuvent avoir pour conséquence que les suies formées lors de la combustion de ce carburant ne seront que faiblement chargées en éléments inorganiques pouvant ainsi rendre difficile l'étude de l'impact de ces éléments sur l'oxydation du carbone.

Eléments	Limite max Norme EN 14214 (ppm) [7]	Teneur dans le B100 (ppm)
Phosphore	4,0	0,1
Potassium	5,0	< 1,0
Sodium	(K + Na)	< 1,0
Calcium	5,0	< 1,0
Magnésium	(Ca + Mg)	< 1,0

Tableau IV- 2 : Teneur limite (norme EN 14214) [7] et mesurée dans le B100

En accord avec les autres partenaires du projet, il a alors été décidé d'enrichir le biodiesel en ces éléments inorganiques, afin de simuler un vieillissement accéléré. Pour cela, deux concentrations ont été choisies : la première correspond à la limite haute de la norme (noté B100⁺) et la deuxième à vingt fois la limite supérieure de la norme (noté B100⁺⁺). Dans un premier temps, il a fallu trouver des précurseurs solubles dans le carburant et exempts de soufre. En accord avec le partenaire industriel, le choix des précurseurs s'est ainsi porté sur le stéarate de sodium (C₁₈H₃₅NaO₂), le stéarate de calcium (C₃₆H₇₀CaO₄), le triéthyl phosphate ((Et)₃PO₄), une solution de KOH (1 M) dans le méthanol et du perchlorate de magnésium (Mg(ClO₄)₂). Des tests de solubilité dans le carburant ont été réalisés au GRE et à l'IRCELYon. Le Tableau IV- 3 montre les compatibilités des différents produits utilisés pour le dopage du carburant pour la plus haute concentration. Du biodiesel n'étant pas disponible au GRE, les essais ont été réalisés avec un diesel d'origine fossile.

	Diesel	KOH-méthanol	Méthanol
KOH-méthanol	✓	 	
(Et) ₃ PO ₄	✓	✓	
Mg(ClO ₄) ₂	✗	✗	✓
Stéarate de Na	✗	✗	✗
Stéarate de Ca	✗	✗	✗

Tableau IV- 3 : Compatibilité des différents composés

L'ajout de $Mg(ClO_4)_2$ dans le diesel entraîne l'apparition de particules en suspension. La formation d'un précipité blanc (probablement KCl) a également été observée lors du mélange de ce précurseur de Mg avec la solution de méthanol contenant KOH. Le perchlorate de magnésium a également l'inconvénient d'être un comburant (phrase de risque H272). Son utilisation pouvant être dangereuse au sein des bancs moteurs de Renault-Volvo Trucks et sa compatibilité avec le diesel étant faible, l'utilisation de ce composé a été abandonnée pour la suite de l'étude.

A fortes concentrations, les stéarates de calcium et de sodium ne se dissolvent pas entièrement dans le diesel. En revanche, la dissolution des précurseurs de K et P dans le diesel se fait parfaitement. De plus, aucune incompatibilité entre les deux précurseurs n'a pu être mise en évidence. Il a également été vérifié que l'ordre d'introduction des quatre composés dans le diesel ne modifie aucun de ces comportements.

Au vu des résultats obtenus, l'enrichissement du biodiesel par des éléments inorganiques s'est fait uniquement via l'ajout de potassium et de phosphore. La norme [7] ne fixant pas de concentration seuil exclusivement pour K mais pour K+Na (5 ppm), il a été décidé de considérer cette limite de 5 ppm pour K seul. L'empoisonnement du carburant a été effectué par Renault-Volvo Trucks après l'obtention d'une fiche de données de sécurité pour le mélange final. Les concentrations réelles obtenues pour ces éléments ont été vérifiées par analyses élémentaires (Tableau IV- 4).

Carburant	Teneur en Phosphore (ppm)		Teneur en Potassium (ppm)	
	Théorique	Mesurée	Théorique	Mesurée
B100 ⁺	4	4	5	0,3
B100 ⁺⁺	80	72	100	28

Tableau IV- 4 : Teneurs en K et P théorique et mesurée pour B100⁺ et B100⁺⁺

Quel que soit le carburant, la concentration théorique recherchée en phosphore est obtenue. En revanche, de grands écarts apparaissent pour le potassium. En effet, dans le cas du carburant B100⁺ la concentration mesurée est 17 fois plus faible que celle attendue ; pour le B100⁺⁺ une diminution de 3,5 est observée. L'enrichissement par le potassium via l'utilisation d'une solution de KOH dans le méthanol ne semble donc pas optimal. Par analyse, Renault-Volvo Trucks a également confirmé que l'ajout de ces éléments n'impacte pas significativement la densité et la viscosité du carburant. La production de suies sur banc moteur a ainsi pu être menée avec ces deux carburants (B100⁺ et B100⁺⁺).

Sur le cycle représentatif des conditions de roulage réel (RRCD), la quantité de suies produite s'est révélée être cinq fois plus faible lors de l'utilisation du carburant B100⁺ par rapport à l'utilisation du B7. Ce comportement est en accord avec les propriétés du biodiesel [8–10]. Sur le cycle à fort chargement (ChA), bien que les écarts soient faibles, une production de suies légèrement supérieure a été observée lors de l'utilisation du B100⁺⁺ par rapport au B100⁺.

I.2. Détermination de « l'exploitabilité » des suies

Les suies ont tout d'abord été analysées par thermogravimétrie afin de déterminer leur taux de cendres et de volatils. Les dérivées des pertes en masse en fonction de la température des quatre suies banc moteur sont données en Figure IV- 1. Enfin, les taux de cendres et de volatils calculés à partir des pertes en masse mesurées en ATG sont donnés par le Tableau IV- 5.

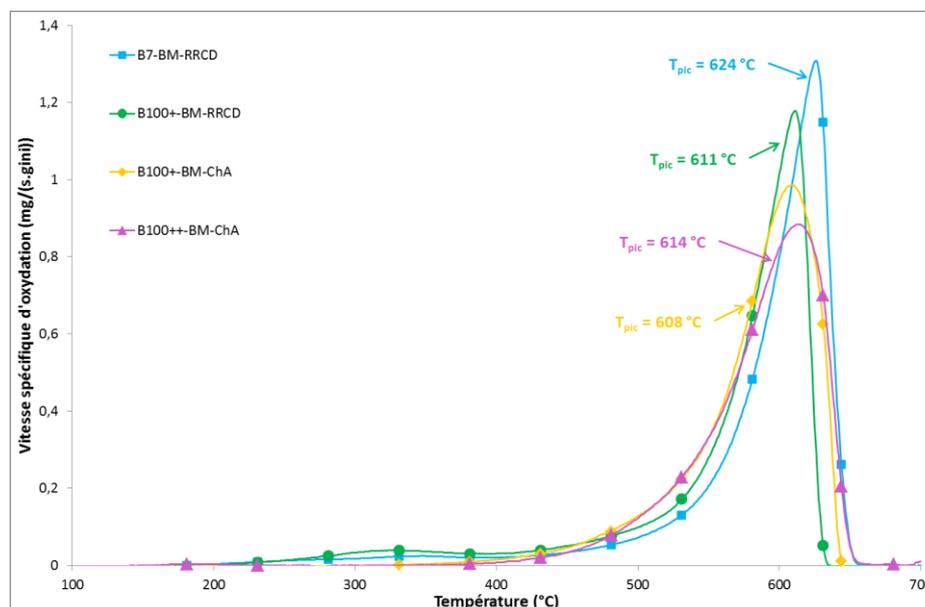


Figure IV- 1 : Evolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température pour les suies banc moteur en ATG sous air

Suies	Taux de cendres (wt%) ¹	Taux de volatils (wt%) ²	Taux de matière combustible (wt%)
B7-BM-RRCD	1,8	5,7	92,5
B100 ⁺ -BM-RRCD	7,8	8,7	83,
B100 ⁺ -BM-ChA	1,5	7,7	90,8
B100 ⁺⁺ -BM-ChA	4,6	8,2	87,2

Tableau IV- 5 : Composition des suies banc moteur en cendres, volatils et carbone (¹ ATG sous air, ² ATG sous azote)

L'aire des courbes ATG (Figure IV- 1) ne met pas en évidence de grande disparité dans les taux de cendres. Aucune de ces suies produites en banc moteur ne contient plus de 10 wt% de cendres (Tableau IV- 5). Une étude approfondie de la réactivité de ces échantillons des suies est donc possible.

Pour un carburant donné (B100⁺), le cycle à chargement accéléré produit des suies contenant moins de volatils et de cendres que le cycle client distribution. En effet, le taux de cendres des suies B100⁺-BM-RRCD est environ 5 fois plus élevé que celui des suies B100⁺-BM-ChA. Le taux de volatils, lui, passe de 8,7 wt% pour B100⁺-BM-RRCD à 7,7 wt% pour B100⁺-BM-ChA (Tableau IV- 5). Il est étonnant que les suies obtenues avec un DOC en amont du FAP (B100⁺-BM-RRCD) possèdent les plus grands taux de volatils. Ce fort taux d'organiques en présence du DOC est imputé à la basse température des effluents gazeux au cours du cycle de production. En effet, une température inférieure à 200 °C a été mesurée pour le cycle client distribution. Dans ces conditions, le DOC ne peut fonctionner correctement et ainsi oxyder les HAP [11].

Pour le cycle représentatif d'un roulage réel, l'augmentation de la part de biodiesel dans le carburant entraîne une augmentation du taux de cendres. En effet, B7-BM-RRCD contient 1,8 wt% de volatils et B100⁺-BM-RRCD, 7,8 wt% (Tableau IV- 5). Cette augmentation du taux de cendres est en accord avec la plus grande teneur en éléments inorganiques du biodiesel [3,9,12]. Sur ce même cycle, l'utilisation de B100⁺ engendre également un taux de volatils plus élevé : 5,7 wt% de volatils pour B7-BM-RRCD contre 8,7 wt% pour la B100⁺-BM-RRCD (Tableau IV- 5). Bien qu'il soit généralement admis que les suies biodiesel sont moins toxiques de par leur plus faible teneur en HAP adsorbés [1,12], d'autres auteurs ont également observé des taux de volatils plus élevés pour des suies biodiesel [13,14].

Sur le cycle à chargement accéléré, une plus grande teneur en éléments inorganiques dans le carburant conduit naturellement à un taux de cendres plus élevé : 4,6 wt% de cendres pour la suie B100⁺⁺-BM-ChA contre 1,5 wt% pour la B100⁺-BM-ChA (Tableau IV- 5). A nouveau, le taux de volatils suit la même tendance bien qu'elle soit moins marquée. En effet, B100⁺-BM-ChA contient 7,7 wt% de volatils adsorbés et B100⁺⁺-BM-ChA, 8,2 wt% (Tableau IV- 5).

Ainsi quel que soit le cycle de production, plus la teneur en éléments inorganiques dans le carburant est élevée, plus les taux de cendres et de volatils des suies sont élevés.

Les analyses thermogravimétriques sous air ne permettent pas réellement d'établir un ordre de réactivité des suies. En effet, l'écart de réactivité des différents échantillons vis-à-vis de O₂ est très faible. Sur la plage de température moyenne des gaz d'échappements poids lourds (300 – 450 °C), la réactivité est sensiblement la même pour toutes les suies. Si les températures de maximum de pics sont prises en compte, l'ordre suivant peut être établi : B100⁺-BM-ChA > B100⁺-BM-RRCD > B100⁺⁺-BM-ChA > B7-BM-RRCD (Figure IV- 1).

Les analyses thermogravimétriques sous air et sous azote ont montré que le taux de cendres et de volatils dans la composition des suies augmentent si :

- La part en biodiesel augmente,
- Le taux d'inorganiques augmente,
- Pour un même carburant, le mode de production est un cycle de type chargement accéléré par rapport au cycle client distribution.

I.3. Evaluation de la réactivité en TPO

L'impact des différents paramètres (cycle moteur et composition du carburant) sur la réactivité des suies a été évalué en soumettant les échantillons à des TPO. La Figure IV- 2 rassemble les températures auxquelles sont atteints les 5 % de conversion pour les différentes suies banc moteur et pour les quatre mélanges gazeux. A nouveau, l'impact des mélanges oxydants sur la réactivité des suies est retrouvé. Les Figures IV-3 à IV-5 présentent les profils TPO obtenus pour les suies sous, respectivement, NO_2 , NO_2+O_2 et $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$.

Il est à noter que, dans le cas des suies réelles, les vitesses spécifiques d'oxydation n'ont pas été ramenées à la masse totale de suies initialement introduite mais à la masse de carbone initialement introduite (Taux de matière combustible en Tableau IV- 5). Grâce à cette correction, une conversion finale proche de 100 % a été retrouvée pour chaque expérience.

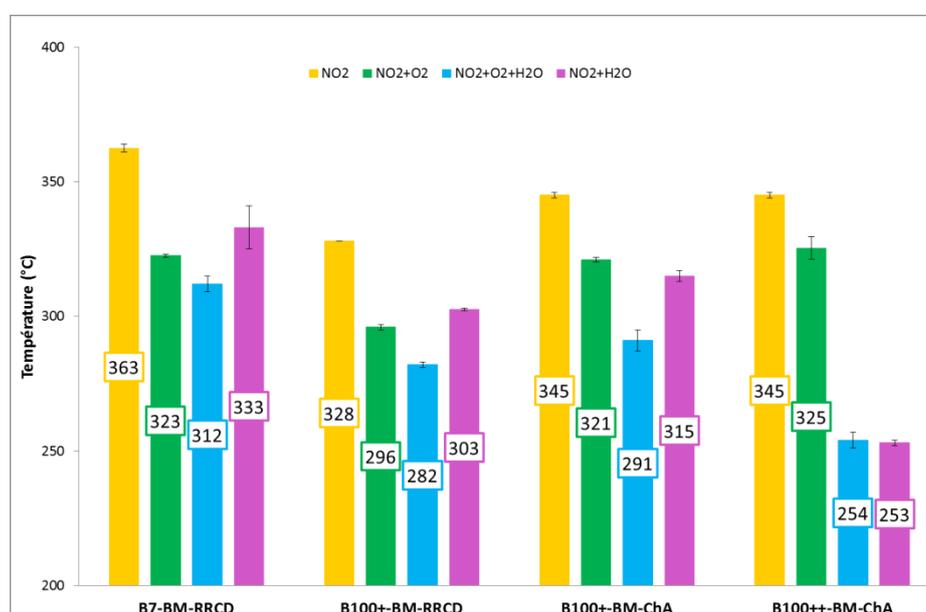


Figure IV- 2 : Température à laquelle 5 % de conversion sont atteints pour les suies banc moteur sous les quatre mélanges gazeux

Sous un effluent gazeux contenant uniquement 400 ppm de NO_2 , l'évolution de la vitesse d'oxydation en fonction de la température présente la même allure pour les quatre suies : un unique pic avec un maximum compris entre 550 et 600 °C. B100⁺⁺-BM-ChA se démarque des autres suies par un large pic centré sur 500 °C. Comme déjà observé en ATG (voir I.2), B100⁺-BM-RRCD présente un petit épaulement vers 250 °C qui est attribué à la combustion des volatils.

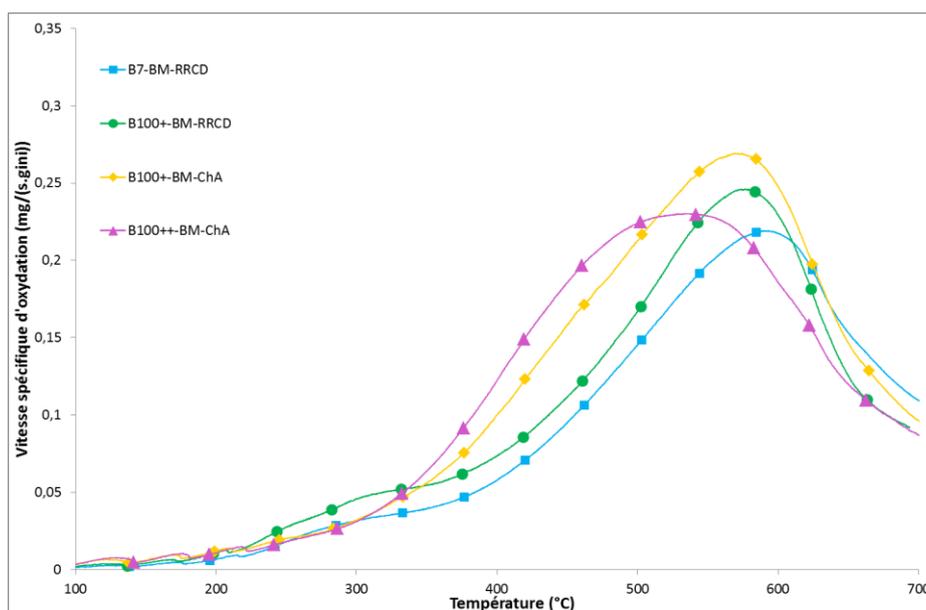


Figure IV- 3 : Profils TPO des suies banc moteur sous NO_2

Une modification significative des profils TPO des suies banc moteur est observée lors de l'ajout d'oxygène dans l'effluent (NO_2+O_2 , Figure IV- 4). Les suies produites en cycle à chargement accéléré présentent deux pics distincts ; le premier compris entre 475 et 510 °C et le deuxième au-delà de 600 °C. Les deux suies produites via le cycle client distribution présentent un pic principal entre 515 et 550 °C, ainsi que deux épaulements vers 250 et 600 °C. Les épaulements aux basses températures sont attribués à la combustion de la part de volatils. Les autres pics sont attribués à la présence de plusieurs types de sites carbonés [2,4,15–17].

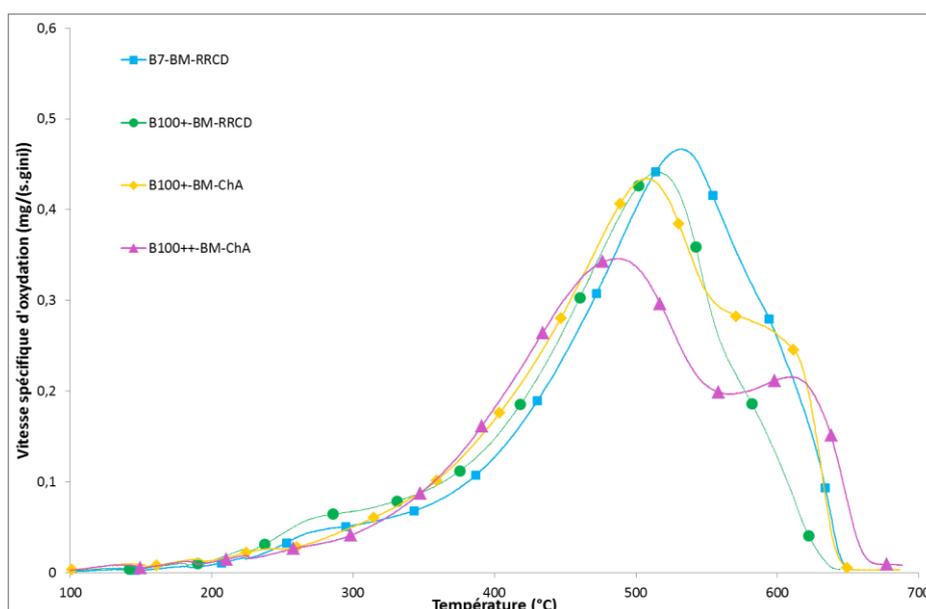


Figure IV- 4 : Profils TPO des suies banc moteur sous NO_2+O_2

Enfin, les profils obtenus sous NO_2+O_2 sont retrouvés en présence d'eau, mais leur allure est ici fortement accentuée ($\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$, Figure IV- 5). En effet, les épaulements observés aux hautes températures pour B7-BM-RRCD et B100⁺-BM-RRCD sont désormais des pics bien marqués. En revanche, sous ce mélange gazeux, l'allure de courbe obtenue pour la suie B100⁺⁺-BM-ChA se voit fortement modifiée. Cet échantillon affiche maintenant un pic étendu aux basses températures (entre 200 et 450 °C), ainsi qu'un pic vers 550 °C.

Quel que soit le mélange gazeux, l'ordre de réactivité des suies est le suivant : B100⁺⁺-BM-ChA > B100⁺-BM-ChA > B100⁺-BM-RRCD > B7-BM-RRCD (Figures IV-2 à IV-5). A nouveau, l'ordre de réactivité des suies sous O_2 (Figure IV- 1) n'est pas retrouvé en présence de dioxyde d'azote. La réactivité des suies observée en TPO ne peut être exclusivement liée à leurs taux de volatils et de cendres. Le cycle moteur utilisé pour produire les suies modifie leur réactivité. Cependant, pour un cycle donné, les suies contenant le plus de volatils et de cendres sont les plus réactives.

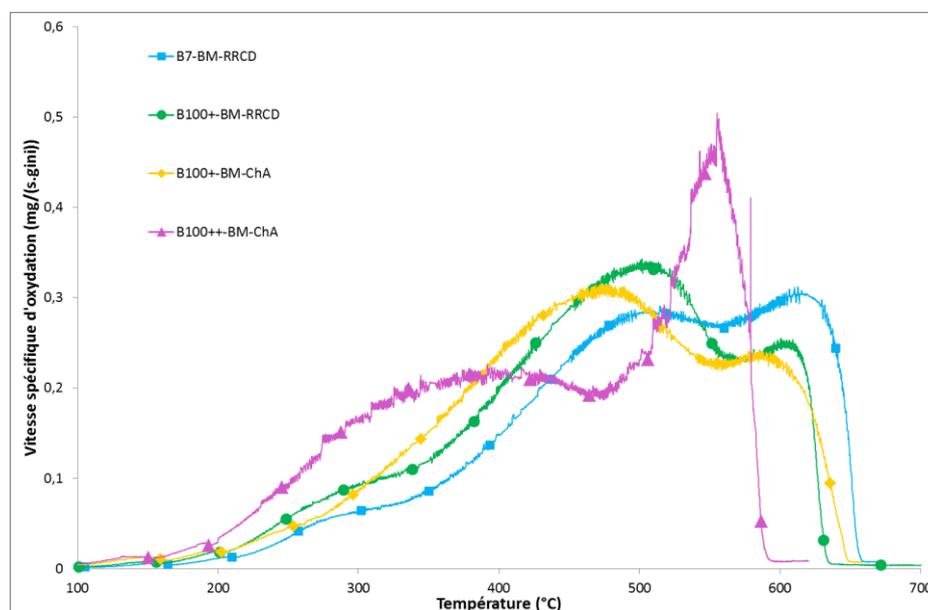


Figure IV- 5 : Profils TPO des suies banc moteur sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$

L'étude de la réactivité des suies produites en banc moteur a permis de montrer que :

- Pour un même carburant (B100⁺), un cycle à chargement accéléré permet l'obtention de suies plus réactives par rapport à celles obtenues par un cycle représentatif d'un roulage réel.
- Pour un même cycle moteur (RRCD), l'augmentation de la part en biodiesel dans le carburant permet d'augmenter la réactivité des suies.
- Pour un même cycle moteur (ChA), l'accroissement de la teneur en éléments inorganiques dans le biodiesel permet l'obtention de suies plus réactives.

I.4. Caractérisation

I.4.1. Analyses élémentaires

Le Tableau IV- 6 rassemble les résultats d'analyses élémentaires (CHONS, AA et ICP-OES) effectuées sur les différentes suies.

Suies	B7-BM-RRCD	B100 ⁺ -BM-RRCD	B100 ⁺ -BM-ChA	B100 ⁺⁺ -BM-ChA
C (wt%) ¹	89,5 ± 0,8	83,1 ± 0,3	84,4 ± 0,7	81,3 ± 0,3
H (wt%) ¹	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1
O (wt%) ¹	3,8 ± 0,1	6,2 ± 0,1	7,3 ± 0,1	9,4 ± 0,5
N (wt%) ¹	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S (wt%) ¹	n.d.	n.d.	0,9 ± 0,4	1,2 ± 0,5
Na (wt%) ²	0,51	0,21	0,30	0,33
K (wt%) ²	0,10	0,10	0,03	1,17
Ca (wt%) ²	1,57	1,62	1,16	0,24
Zn (wt%) ²	0,13	0,26	0,04	0,05
Fe (wt%) ²	0,04	0,42	0,03	0,02
Mg (wt%) ²	0,09	0,49	0,19	n.d.
P (wt%) ³	0,05	0,19	0,05	0,89

Tableau IV- 6 : Composition élémentaires des suies banc moteur (¹ CHONS, ² AA, ³ ICP, n.d. = non détecté)

Les concentrations en carbone déterminées par analyses CHONS sont en accord avec celles déterminées par ATG via la méthode de Zinbo *et al.* [18] (voir Tableau IV- 5). De plus, ces concentrations sont en accord avec celles généralement décrites dans la littérature [3,4,8,19]. Les quatre suies banc moteur contiennent plus de 80 wt% de C et environ 1 wt% de H. Aucune trace d'azote n'a été détectée dans les différents échantillons. Plus la part en biodiesel augmente dans le carburant, plus la teneur en oxygène des suies est élevée. En effet, B7-BM-RRCD contient 3,8 wt% de O contre 6,2 wt% pour la B100⁺-BM-RRCD. Cela est en accord avec le caractère oxygéné du biodiesel [12]. L'augmentation de la part en éléments inorganiques dans le biodiesel augmente également la teneur en O des suies : B100⁺-BM-ChA contient 7,3 wt% contre 9,4 wt% pour la B100⁺⁺-BM-ChA. Les suies produites à partir du cycle client distribution (RRCD) ne semblent pas contenir de soufre. En revanche, les deux suies produites en cycle à chargement accéléré (ChA) contiennent environ 1 wt% de S. Cet élément n'ayant pas été détecté dans les suies B100⁺-BM-RRCD, le soufre ne semble pas provenir du carburant. Il est également à noter que ces deux suies ont été produites sans DOC dans la ligne d'échappement.

Les quatre suies contiennent une teneur en sodium proche (de 0,2 à 0,5 wt%, Tableau IV- 6). Étonnamment, la suie B7-BM-RRCD, qui provient d'un carburant ne contenant que 7 vol% de biodiesel, possède la plus grande concentration en Na : 0,51 wt% (Tableau IV- 6).

La suie B7 et les suies B100⁺ contiennent toutes les trois moins de 0,1 wt% de potassium (Tableau IV- 6). Le dopage du carburant par le potassium n'avait pas permis d'atteindre les concentrations voulues (voir I.1.2). Ainsi les 0,3 ppm de K ajoutés dans le B100⁺ ne suffisent pas à impacter significativement la teneur en cet élément des suies sur des cycles de production de courtes durées. En revanche, pour le carburant dopé à 20 fois la norme, même si la concentration voulue dans le carburant n'a pas été atteinte (28 ppm contre 100 ppm), l'enrichissement par K est bien impacté sur

la composition de la suie. En effet, la suie B100⁺⁺-BM-ChA contient 1,17 wt% de potassium (Tableau IV- 6).

L'enrichissement du carburant en phosphore se retrouve également sur la composition des suies. En effet, sur le cycle représentatif du roulage réel, la suie provenant du B100⁺ contient 0,19 wt% de P contre 0,05 wt% pour la suie B7 (Tableau IV- 6). Pour le cycle à chargement accéléré, le rapport des teneurs en phosphore des suies est presque le même que celui des teneurs en P des carburants. En effet, le B100⁺⁺ contient 20 fois plus de P que le B100⁺ et la suie B100⁺⁺-BM-ChA contient 18 fois plus de phosphore que la suie B100⁺-BM-ChA. Le calcium se retrouve à plus de 1 wt% dans les suies produites en cycle client distribution et dans la suie B100⁺ produite en chargement accéléré : 1,57 wt% pour B7-BM-RRCD, 1,62 wt% pour B100⁺-BM-RRCD et 1,16 wt% pour B100⁺-BM-ChA (Tableau IV- 6). B100⁺⁺-BM-ChA possède une concentration en Ca environ 5 fois plus faible (0,24 wt%, Tableau IV- 6). Cet élément provenant préférentiellement de l'huile moteur, cela signifie que l'utilisation du carburant B100⁺⁺ a un impact sur la consommation d'huile. De même, de plus faibles concentrations en zinc sont retrouvées dans les suies produites en cycle à chargement accéléré (environ 0,05 wt% pour les suies ChA contre environ 0,20 wt% pour les suies RRCD, Tableau IV- 6). Le cycle de fonctionnement moteur a naturellement un impact sur sa consommation en huile.

Enfin, les teneurs en fer et magnésium sont faibles pour toutes les suies sauf pour B100⁺-BM-RRCD qui contient plus de 0,4 wt% de Fe et Mg (Tableau IV- 6).

Dans l'étude sur les noirs de carbone dopés, le potassium a montré une activité catalytique pour l'oxydation du carbone sur toute la plage de température. Le phosphore possède un effet inhibiteur sur la régénération active mais un fort impact catalytique sur la régénération passive en présence d'eau (voir chapitre 3). Les températures auxquelles 5 % (T_{5%}) de conversion sont obtenus sous NO₂+O₂+H₂O, relevées pour les suies modèles dopées et les suies diesel banc moteur, sont données en Figure IV- 6.

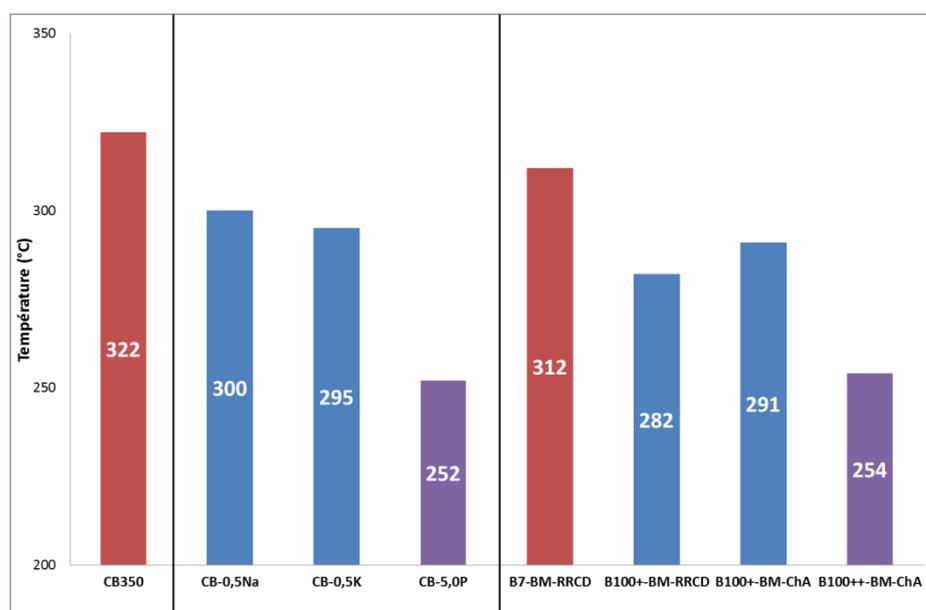


Figure IV- 6 : Température à laquelle 5 % de conversion sont atteints pour les suies modèles et les suies produites sur banc moteur sous NO₂+O₂+H₂O

La $T_{5\%}$ de la suie B100⁺⁺, en accord avec sa forte teneur en P (0,89 wt%), est très proche de celle obtenue pour CB-0,5P. De plus, sous NO₂+O₂, cette suie nécessite une température plus élevée que B100⁺-BM-ChA pour obtenir sa combustion complète. Ce léger retard est dû à la présence de P inhibant la réaction C-O₂. La forte réactivité de la suie B100⁺⁺ entre 200 et 400 °C sous NO₂+O₂+H₂O est donc liée à la présence de phosphore. L'étude des noirs de carbone dopés a montré que P se trouvait sous la forme de phosphate (voir chapitre 3). La forte teneur en O des suies B100⁺⁺-BM-ChA est en accord avec cette forme oxygénée du phosphore. Il est également à noter que, sous NO₂ et NO₂+O₂, B100⁺⁺-BM-ChA se montre légèrement plus réactive que B100⁺-BM-ChA pour des températures inférieures à 500 °C. Ce gain d'activité pourrait être lié à l'activité catalytique du K contenu dans la suie (1,17 wt%).

La Figure IV- 6 montre que la suie B7-BM-RRCD, malgré une teneur en sodium de 0,51 wt%, possède une réactivité similaire au CB350. Les deux suies produites à partir du carburant B100⁺ montrent des réactivités proches des suies modèles contenant 0,5 wt% de métaux alcalins. Les résultats d'analyses élémentaires ne permettent pas de conclure quant à l'effet catalytique d'un élément inorganique donné pour expliquer la réactivité de ces trois suies.

I.4.2. Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux

Les masses volumiques les valeurs de surfaces spécifiques et de volume microporeux mesurés, pour les différentes suies sont données dans le Tableau IV- 7.

Suies	Masse volumique (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g _c)	Surface spécifique microporeuse (m ² /g _c)	Volume microporeux (cm ³ /g _c)
B7-BM-RRCD	0,045	254	/	/
B100 ⁺ -BM-RRCD	0,026	251	109	4,72.10 ⁻²
B100 ⁺ -BM-ChA	0,026	278	229	9,11.10 ⁻²
B100 ⁺⁺ -BM-ChA	0,052	291	62	2,81.10 ⁻²

Tableau IV- 7 : Masse volumique, surface spécifique et volume microporeux des suies banc moteur

Les quatre suies présentent des masses volumiques du même ordre de grandeur. Les deux suies B100⁺ possèdent les plus faibles valeurs de masse volumique (0,026 g/cm³, Tableau IV- 7).

De même que pour les calculs de vitesses spécifiques, les valeurs de surface spécifiques ont été ramenées par g de carbone (Tableau IV- 5). Un impact du cycle de fonctionnement moteur sur la texture des suies est visible. En effet, de plus grandes surfaces spécifiques sont obtenues avec le cycle à chargement accéléré : 278 m²/g_c pour B100⁺-BM-ChA contre 251 m²/g_c pour B100⁺-BM-RRCD. La surface spécifique microporeuse de B100⁺-BM-ChA est également deux fois plus importante que celle de B100⁺-BM-RRCD. Cette différence de surface spécifique peut être attribuée à la différence de températures mesurées dans l'échappement. En effet, la température d'échappement plus élevée du cycle moteur à chargement accéléré peut induire une pré-oxydation des suies formées. De plus, l'étude de la surface spécifique des échantillons CB et CB350 au troisième chapitre a montré que l'oxydation partielle des noirs de carbone entraîne une augmentation de la surface spécifique par ouverture des micropores.

L'augmentation de la part de biodiesel dans le carburant entraîne un accroissement de la proportion de surface spécifique microporeuse. En effet, dans la suie B7-BM-RRCD, aucune surface ou volume microporeux n'ont été détectés, alors que dans B100⁺-BM-RRCD les micropores participent à 43 % de la surface spécifique et le volume microporeux est égal à $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}_c$. L'augmentation de la concentration en éléments inorganiques dans le biodiesel entraîne en revanche une diminution de la surface spécifique microporeuse : $229 \text{ m}^2/\text{g}_c$ pour B100⁺-BM-ChA contre $62 \text{ m}^2/\text{g}_c$ pour B100⁺⁺-BM-ChA. Le volume microporeux est également divisé par trois. L'étude des carbones dopés par du phosphore au chapitre précédent, a montré que la présence de P sous forme de phosphate entraîne une diminution de la surface spécifique. Nous avons attribué ce phénomène à un recouvrement de la surface carbonée. La diminution drastique de la part microporeuse des suies B100⁺⁺ peut être attribuée à sa forte teneur en phosphore (0,89 wt%, Tableau IV- 16) et ainsi confirmer qu'il se trouve sous la forme de phosphate.

Comme déjà mis en évidence avec les noirs de carbone dopés (voir Chapitre 3), les valeurs de surface spécifique déterminées ici, ainsi que la grande participation des micropores à cette dernière, est en accord avec celles généralement décrites dans la littérature [20–22].

1.4.3. Spectroscopie Raman

Le Tableau IV- 8 rassemble les rapports I_D/I_G déterminés à partir des analyses de spectroscopie Raman effectuées sur les suies diesel obtenues sur banc moteur.

Ratio	B7-BM-RRCD	B100 ⁺ -BM-RRCD	B100 ⁺ -BM-ChA	B100 ⁺⁺ -BM-ChA
I_{D1}/I_G	$1,66 \pm 0,04$	$1,68 \pm 0,12$	$1,41 \pm 0,07$	$1,48 \pm 0,07$
I_{D2}/I_G	$0,76 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,10$	$0,76 \pm 0,09$	$0,65 \pm 0,14$
I_{D3}/I_G	$0,54 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,03$
I_{D4}/I_G	$0,18 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,02$

Tableau IV- 8 : Rapports I_D/I_G des suies diesel banc moteur

Les suies obtenues à partir du cycle à chargement accéléré (ChA) présentent des rapports I_D/I_G légèrement inférieurs à ceux des suies obtenues en cycle représentatif d'un roulage réel (RRCD). Il semble donc que le cycle à chargement accéléré entraîne la production de suies légèrement plus graphitiques. Cela peut être dû aux différences de températures mesurées dans les échappements au cours des bancs moteurs, ainsi qu'à la meilleure réactivité des suies. En effet, le cycle à chargement accéléré ayant atteint des températures plus élevées, les suies ont pu subir une oxydation partielle avant leur collecte et ainsi être plus ordonnées que les suies RRCD. En revanche, pour un cycle moteur donné, l'étude des rapports I_D/I_G ne permet pas de mettre en évidence un impact du carburant utilisé sur la structure des suies diesel obtenues et ce en accord avec les observations de Dippel *et al.* [23].

La position des pics G, D1, D2, D3 et D4 ainsi que leur largeur à mi-hauteur sont données dans le Tableau IV- 9. La grande variabilité des valeurs obtenues ne permet malheureusement pas de conclure clairement sur un impact du cycle moteur ou du carburant sur la structure des suies.

	Pic	B7-BM-RRCD	B100 ⁺ -BM-RRCD	B100 ⁺ -BM-ChA	B100 ⁺⁺ -BM-ChA
G	Position (cm ⁻¹)	1583 ± 2	1584 ± 3	1587 ± 2	1588 ± 4
	FWHM (cm ⁻¹)	71 ± 2	73 ± 1	69 ± 3	72 ± 4
D1	Position (cm ⁻¹)	1347 ± 2	1348 ± 3	1352 ± 2	1350 ± 2
	FWHM (cm ⁻¹)	166 ± 3	171 ± 4	174 ± 4	169 ± 2
D2	Position (cm ⁻¹)	1607 ± 3	1607 ± 3	1611 ± 2	1611 ± 4
	FWHM (cm ⁻¹)	56 ± 3	54 ± 4	49 ± 5	50 ± 6
D3	Position (cm ⁻¹)	1528 ± 6	1530 ± 7	1534 ± 6	1527 ± 5
	FWHM (cm ⁻¹)	152 ± 2	145 ± 5	144 ± 2	145 ± 3
D4	Position (cm ⁻¹)	1166 ± 4	1162 ± 5	1155 ± 10	1168 ± 4
	FWHM (cm ⁻¹)	195 ± 11	180 ± 18	179 ± 24	189 ± 13

Tableau IV- 9: Position et largeur à mi-hauteur des différents pics

La production de suies B100⁺ par deux cycles moteur distincts a montré que l'utilisation d'un cycle à chargement accéléré (ChA) entraîne la formation de suies contenant moins de cendres et de volatils. Les suies B100⁺-BM-ChA possèdent également une surface spécifique microporeuse et un volume microporeux plus importants que les suies B100⁺-BM-RRCD. La modification du cycle de production n'impacte que très légèrement le taux de graphitisation des suies. La différence de réactivité observée pour les deux suies est imputée à l'impact du cycle sur leur texture.

Pour un même cycle (à faible chargement, RRCD), l'augmentation de la part de biodiesel dans le carburant diminue significativement la production de suies. Les suies obtenues sont également plus réactives vis-à-vis des réactions C-NO₂ et C-O₂. Leur taux de cendres, taux de volatils, surface spécifique microporeuse et volume microporeux se voient aussi fortement augmentés. Les suies produites à partir d'un carburant 100 % biodiesel contiennent une plus grande concentration en oxygène. Aucun impact clair du carburant sur la structure carbonée des suies n'a pu être mis en évidence. La meilleure réactivité des suies B100⁺ par rapport aux suies B7 est attribuée à la présence de pores microporeux dans la suie 100 % biodiesel ainsi qu'à sa plus forte teneur en oxygène.

Le dopage du biodiesel par du potassium et du phosphore à des concentrations vingt fois supérieures à la norme (B100⁺⁺) ne modifie pas significativement la masse de particules produites mais entraîne la formation de suies encore plus réactives vis-à-vis de la régénération passive. Leur volume microporeux se trouve en revanche amoindri (blocage des pores par le phosphate). La plus grande réactivité de la suie B100⁺⁺-BM-ChA est, elle, imputée à l'effet catalytique des éléments inorganiques qu'elle contient (1,17 wt% de K et 0,89 wt% de P) ainsi qu'à sa plus forte teneur en oxygène.

Quel que soit le type de suies, aucune relation générale entre taux de cendres et taux de volatils n'a pu être mise en évidence. Ces différents résultats ont également montré que la seule teneur en élément inorganique ne permet de conclure sur les différences de réactivité observées en TPO. En effet, ces dernières peuvent être liées à la combinaison de plusieurs caractéristiques de la suie comme le taux de volatils [5], la granulométrie [24], la teneur en oxygène [15], la morphologie [4],... Il a de plus été montré que l'oxydation des suies par NO₂ se fait par une combustion externe alors que O₂ oxyde en premier lieu les carbones internes les plus amorphes [24]. NO₂ sera ainsi plus sensible à la chimie de surface des suies et O₂, à la proportion de carbone amorphe et graphitique, expliquant ainsi les différences de comportement observées sous les deux types de régénérations.

I.5. Extraction des constantes cinétiques

Afin de déterminer si l'oxydation des suies diesel banc moteur se déroule bien selon le même mécanisme qu'établi pour l'oxydation du noir de carbone, le rapport Q a été calculé pour les quatre suies banc moteur selon la formule (VI-1) :

$$Q = \frac{2[CO_2] + [CO]}{[NO]} \quad (VI-1)$$

Si le mécanisme d'oxydation se déroule uniquement selon la réaction directe C-NO₂, ce rapport doit être égal à 1. Les valeurs de rapport Q a été calculé pour les quatre suies banc moteur à partir des TPO sous NO₂ et sous NO₂+H₂O sont respectivement données par les Tableaux IV-10 et IV-11.

Echantillon	T = 250 °C	T = 300 °C	T = 350 °C	T = 400 °C	T = 450 °C
B7-BM-RRCD	0,7	0,9	1,0	1,1	1,1
B100 ⁺ -BM-RRCD	0,8	1,0	1,1	1,1	1,1
B100 ⁺ -BM-ChA	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1
B100 ⁺⁺ -BM-ChA	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1

Tableau IV- 10 : Valeur du rapport Q à différentes températures sous NO₂ pour les suies diesel banc moteur

Echantillon	T = 250 °C	T = 300 °C	T = 350 °C	T = 400 °C	T = 450 °C
B7-BM-RRCD	0,9	0,8	1,0	1,0	1,0
B100 ⁺ -BM-RRCD	0,7	0,9	1,0	1,1	1,1
B100 ⁺ -BM-ChA	0,8	0,9	1,1	1,1	1,1
B100 ⁺⁺ -BM-ChA	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1

Tableau IV- 11 : Valeur du rapport Q à différentes températures sous NO₂+H₂O pour les suies diesel banc moteur

Sur la plage de température correspondant aux conditions de régénération passive (300 – 450 °C), quel que soit l'échantillon étudié et le mélange gazeux, le rapport Q calculé est proche de 1. Ainsi, malgré une structure différente du noir de carbone et la présence d'une part d'organiques et d'éléments inorganiques en grande quantité, la combustion des suies diesel réelles ne semble pas se dérouler selon un autre mécanisme que la réaction directe d'oxydation par NO₂. L'utilisation d'un carburant 100 % biodiesel et le dopage de ce dernier par K et P ne semble donc pas influencer le mécanisme d'oxydation des suies.

En présence d'oxygène en excès dans l'effluent, il a été montré que l'oxydation du carbone peut se dérouler selon la réaction coopérative et/ou la réaction directe d'oxydation C-NO₂, simultanément, pour des températures inférieures à 450 °C [25]. L'étude du rapport [CO₂]/[NO] permet de déterminer laquelle de ces réactions prédomine. En effet, lorsque la réaction directe est majoritaire, le rapport des concentrations en CO₂ et NO est proche de 0,5. En revanche, lorsque la réaction coopérative prédomine, [CO₂]/[NO] tend vers 1 [25,26]. Le Tableau IV- 12 rassemble les valeurs du rapport [CO₂]/[NO] calculées à différentes températures pour les suies diesel réelles à partir des émissions mesurées en TPO sous NO₂+O₂.

Echantillon	T = 300 °C	T = 350 °C	T = 400 °C	T = 450 °C
B7-BM-RRCD	0,53	0,60	0,63	0,71
B100 ⁺ -BM-RRCD	0,56	0,63	0,66	0,73
B100 ⁺ -BM-ChA	0,57	0,63	0,66	0,73
B100 ⁺⁺ -BM-ChA	0,55	0,60	0,64	0,70

Tableau IV- 12 : Valeur du rapport $[CO_2]/[NO]$ à différentes températures sous NO_2+O_2 pour les suies banc moteur

Sous NO_2+O_2 , d'un point de vue mécanistique, les suies diesel réelles présentent un comportement similaire aux noirs de carbones dopés. En effet, à l'instar de ces derniers, les valeurs expérimentales obtenues à 300 °C sont proches de 0,5. Un tel rapport implique que seule la réaction directe d'oxydation par NO_2 a lieu à cette température. Les rapports $[CO_2]/[NO]$ augmentent ensuite progressivement avec la température jusqu'à atteindre une valeur maximale de 0,69. Ainsi, pour une température supérieure à 300 °C, les deux types de mécanismes sont impliqués dans l'oxydation des suies avec une participation croissante de la réaction $C-NO_2-O_2$.

Les rapports $[CO_2]/[NO]$ ont été également calculés pour les différents échantillons à partir des émissions mesurées au cours des TPO sous $NO_2+O_2+H_2O$. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau IV- 13.

Echantillon	T = 300 °C	T = 350 °C	T = 400 °C	T = 450 °C
B7-BM-RRCD	0,48	0,57	0,61	0,72
B100 ⁺ -BM-RRCD	0,54	0,59	0,62	0,65
B100 ⁺ -BM-ChA	0,56	0,60	0,64	0,65
B100 ⁺⁺ -BM-ChA	0,55	0,57	0,61	0,72

Tableau IV- 13 : Valeur du rapport $[CO_2]/[NO]$ à différentes températures sous $NO_2+O_2+H_2O$ pour les suies banc moteur

En présence d'eau dans l'effluent gazeux, l'augmentation du rapport $[CO_2]/[NO]$ avec la température semble amoindrie. L'eau catalysant uniquement la réaction directe d'oxydation du carbone par NO_2 [26–28], une plus faible participation de la réaction $C-NO_2-O_2$ est ici observée.

Le modèle établi pour les noirs de carbone peut donc être appliqué pour les suies diesel réelles pour une température inférieure à 400 °C et ce, quel que soit leur carburant source. Les Figures IV-7 à IV-9 montrent respectivement l'évolution de la masse et des émissions en CO_2 et NO_2 , expérimentales (courbes en trait plein) et simulées (courbes en pointillé), des suies diesel banc moteur au cours de leur oxydation en rampe de température sous NO_2 . L'allure des courbes montre une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et simulés. Ainsi, le modèle semble également décrire de manière satisfaisante l'oxydation de suies diesel réelles en rampe de température.

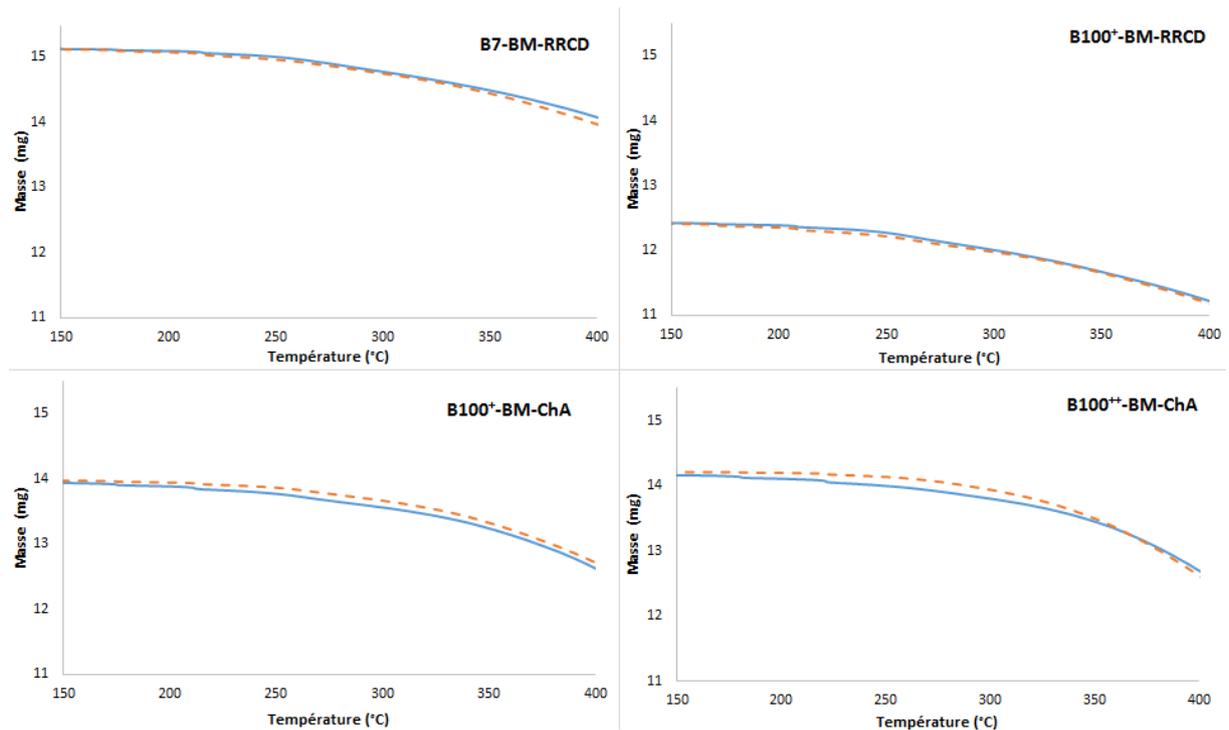


Figure IV- 7 : Evolution de la perte en masse en fonction de la température durant la TPO sous NO_2 des suies diesel banc moteur : courbe expérimentale – trait plein / courbe simulée –pointillé

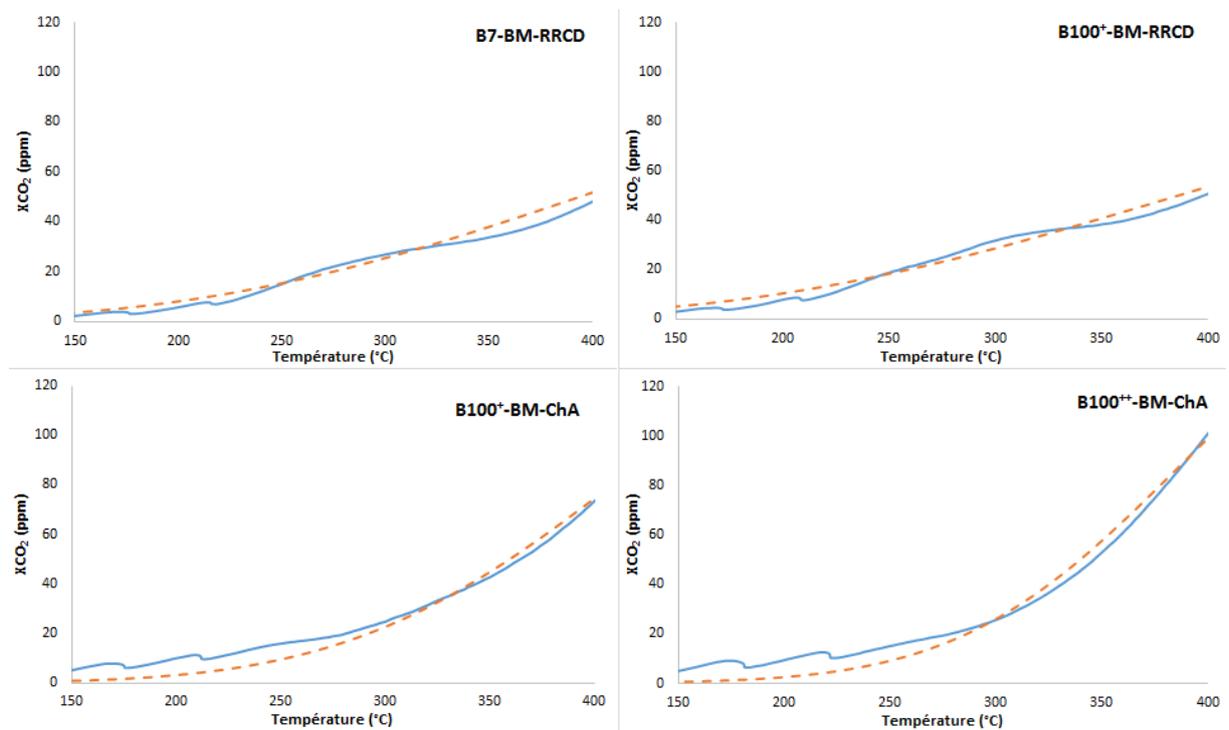


Figure IV- 8 : Evolution des émissions en CO_2 en fonction de la température durant la TPO sous NO_2 des suies diesel banc moteur : courbe expérimentale – trait plein / courbe simulée –pointillé

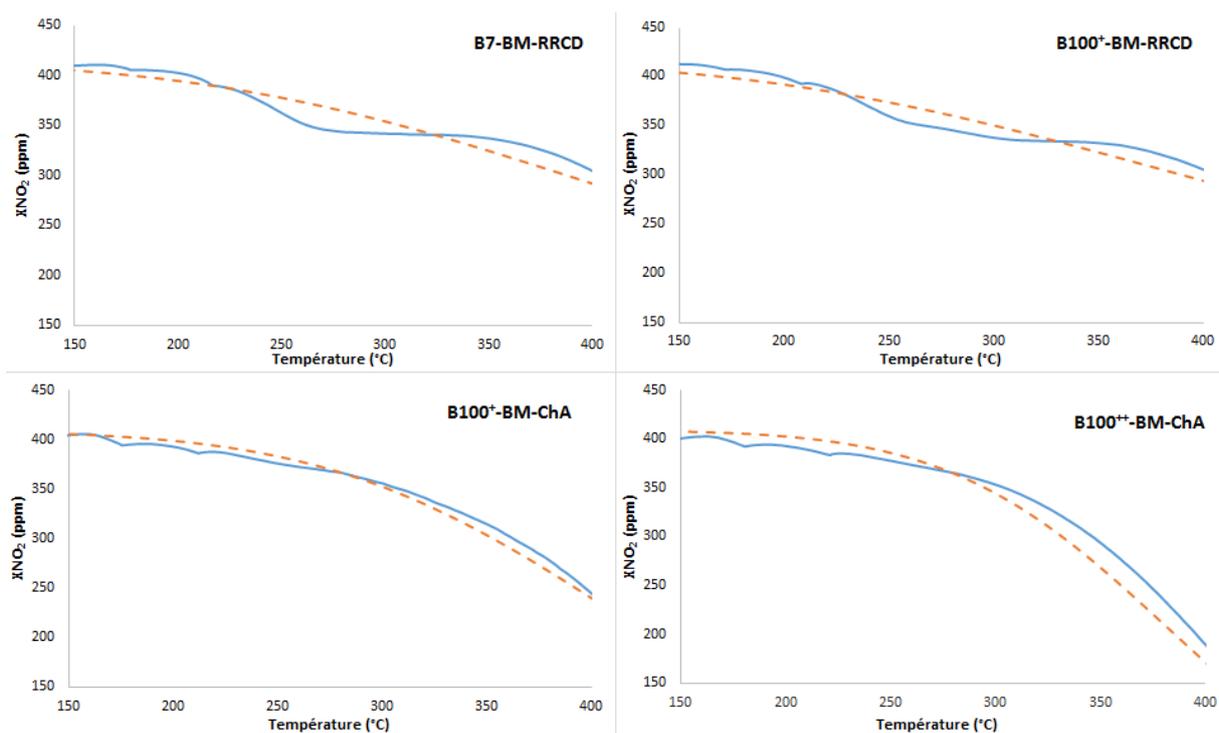


Figure IV- 9 : Evolution des émissions en NO_2 en fonction de la température durant la TPO sous NO_2 des suies diesel banc moteur : courbe expérimentale – trait plein / courbe simulée –pointillé

Les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation de la réaction C-NO_2 , calculés pour les différentes suies diesel banc moteur étudiées, au cours des TPO sous NO_2 , sont donnés dans le Tableau IV- 14. Les constantes de réactions calculées à 300 et 400 °C sont également rassemblées dans le Tableau IV- 14.

	B7-BM-RRCD	B100 ⁺ -BM-RRCD	B100 ⁺ -BM-ChA	B100 ⁺⁺ -BM-ChA
A_{CO_2} ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$7,47 \cdot 10^{-3}$	$6,71 \cdot 10^{-2}$
Ea_{CO_2} (kJ/mol)	27,1	24,7	45,9	55,8
$k_{\text{CO}_2}^{300}$ ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$5,07 \cdot 10^{-7}$	$7,00 \cdot 10^{-7}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	$5,46 \cdot 10^{-7}$
$k_{\text{CO}_2}^{400}$ ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,18 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$2,05 \cdot 10^{-6}$	$3,12 \cdot 10^{-6}$
A_{CO} ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$7,40 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-5}$	$5,82 \cdot 10^{-5}$	$8,19 \cdot 10^{-3}$
Ea_{CO} (kJ/mol)	29,0	22,7	26,2	49,3
k_{CO}^{300} ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$2,02 \cdot 10^{-7}$	$2,39 \cdot 10^{-7}$	$2,62 \cdot 10^{-7}$
k_{CO}^{400} ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$4,13 \cdot 10^{-7}$	$4,11 \cdot 10^{-7}$	$5,40 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$

Tableau IV- 14 : Constantes cinétiques déterminées par le modèle pour les suies diesel banc moteur à partir des TPO sous NO_2

Les deux suies produites avec un cycle représentatif d'un roulage réel (RRCD) montrent, sous NO_2 , des énergies d'activations faibles pour la réaction prédominante produisant CO_2 . En effet, Ea_{CO_2} est égale à 27,1 kJ/mol pour B7-BM-RRCD et à 24,7 kJ/mol pour B100⁺-BM-RRCD, alors que cette constante est supérieure à 45 kJ/mol pour les deux suies produites en chargement accéléré. En revanche, pour cette réaction, ces deux suies vont présenter un plus grand nombre de sites actifs (A_{CO_2}) que les suies RRCD. Les constantes de réaction k_{CO_2} calculées à 300 et 400 °C sont en accord avec les ordres de réactivité observés en TPO à ces deux températures.

Il apparaît alors que les suies montrant la plus grande réactivité à basse température ($T < 350\text{ °C}$) en TPO sous NO_2 sont celles possédant la plus faible énergie d'activation et les suies les plus réactives à haute température, celles avec le plus grand facteur pré-exponentiel. Ainsi, les deux suies RRCD vont nécessiter un plus faible apport d'énergie (une plus faible température) pour initier leur oxydation. Passée une certaine température, l'énergie sera suffisamment élevée pour initier la combustion des quatre échantillons de suies, et celles présentant le plus grand nombre de sites actifs vont alors brûler le plus rapidement.

Concernant la réaction secondaire produisant CO, les suies B7-BM-RRCD, B100⁺-BM-RCCD et B100⁺-BM-ChA présentent des constantes cinétiques ($E_{a\text{CO}}$ et A_{CO}) du même ordre de grandeur. B100⁺⁺-BM-ChA se démarque des autres échantillons avec une énergie d'activation proche de 50 kJ/mol et un facteur pré-exponentiel environ 100 fois supérieur.

Les facteurs pré-exponentiels, les énergies d'activation, ainsi que les constantes de réactions à 300 et 400 °C, calculés pour la réaction C-NO₂-O₂ des différentes suies diesel banc moteur étudiées, pour les TPO sous NO₂+O₂, sont donnés dans le Tableau IV- 15.

	B7-BM-RRCD	B100 ⁺ -BM-RCCD	B100 ⁺ -BM-ChA	B100 ⁺⁺ -BM-ChA
$A_{\text{O}_2\text{CO}_2} (\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$3,75 \cdot 10^1$	$1,10 \cdot 10^1$	$3,87 \cdot 10^1$	$4,53 \cdot 10^7$
$E_{a\text{O}_2\text{CO}_2} (\text{kJ/mol})$	92,0	83,8	91,9	174
$k_{\text{O}_2\text{CO}_2}^{300} (\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$1,53 \cdot 10^{-7}$	$2,56 \cdot 10^{-7}$	$1,63 \cdot 10^{-7}$	$6,37 \cdot 10^{-9}$
$k_{\text{O}_2\text{CO}_2}^{400} (\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$2,70 \cdot 10^{-6}$	$3,49 \cdot 10^{-6}$	$2,86 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$
$A_{\text{O}_2\text{CO}} (\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$5,82 \cdot 10^{-1}$	$1,10 \cdot 10^1$	$5,81 \cdot 10^2$	$1,21 \cdot 10^9$
$E_{a\text{O}_2\text{CO}} (\text{kJ/mol})$	89,0	88,8	109,7	198,4
$k_{\text{O}_2\text{CO}}^{300} (\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$4,50 \cdot 10^{-9}$	$9,19 \cdot 10^{-8}$	$5,88 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-9}$
$k_{\text{O}_2\text{CO}}^{400} (\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$7,22 \cdot 10^{-8}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-6}$	$4,86 \cdot 10^{-7}$

Tableau IV- 15 : Constantes cinétiques déterminées par le modèle pour les suies diesel banc moteur à partir des TPO sous NO₂+O₂

Sous NO₂+O₂, les constantes cinétiques des suies B7-BM-RRCD, B100⁺-BM-RCCD et B100⁺-BM-ChA pour la réaction prépondérante produisant CO₂ sont du même ordre de grandeur ($A_{\text{O}_2\text{CO}_2}$ et $E_{a\text{O}_2\text{CO}_2}$). Pour la réaction conduisant à la formation de CO, les trois suies se distinguent par un nombre de sites actifs différents ($A_{\text{O}_2\text{CO}}$). En accord avec les réactivités observées en TPO sous NO₂+O₂, B100⁺-BM-RCCD possède les constantes cinétiques les plus élevées à 300 °C ($k_{\text{O}_2\text{CO}_2}^{300}$ et $k_{\text{O}_2\text{CO}}^{300}$).

Lorsque l'oxygène est présent dans l'effluent, B100⁺⁺-BM-ChA montre à nouveau des constantes cinétiques très différentes des autres échantillons de suies. En effet, ses énergies d'activation ($E_{a\text{O}_2\text{CO}_2}$ et $E_{a\text{O}_2\text{CO}}$) sont environ deux fois plus élevées que celles des suies B7 et B100⁺. Les facteurs pré-exponentiels ($A_{\text{O}_2\text{CO}_2}$ et $A_{\text{O}_2\text{CO}}$) sont, eux, multipliés par 10⁶ à 10⁷. De plus, les constantes de réactions $k_{\text{O}_2\text{CO}_2}$ et $k_{\text{O}_2\text{CO}}$ qui en découlent ne traduisent pas la réactivité observée en TPO pour la suie provenant du carburant fortement dopé. Il semble alors que le modèle ne soit pas adapté pour cet échantillon.

Les Figures IV-10 à IV-12 montrent respectivement l'évolution de la masse et des émissions en CO₂ et NO₂, expérimentales (courbes en trait plein) et simulées (courbes en pointillé) des suies diesel banc moteur au cours de leur oxydation en rampe de température sous NO₂+O₂+H₂O.

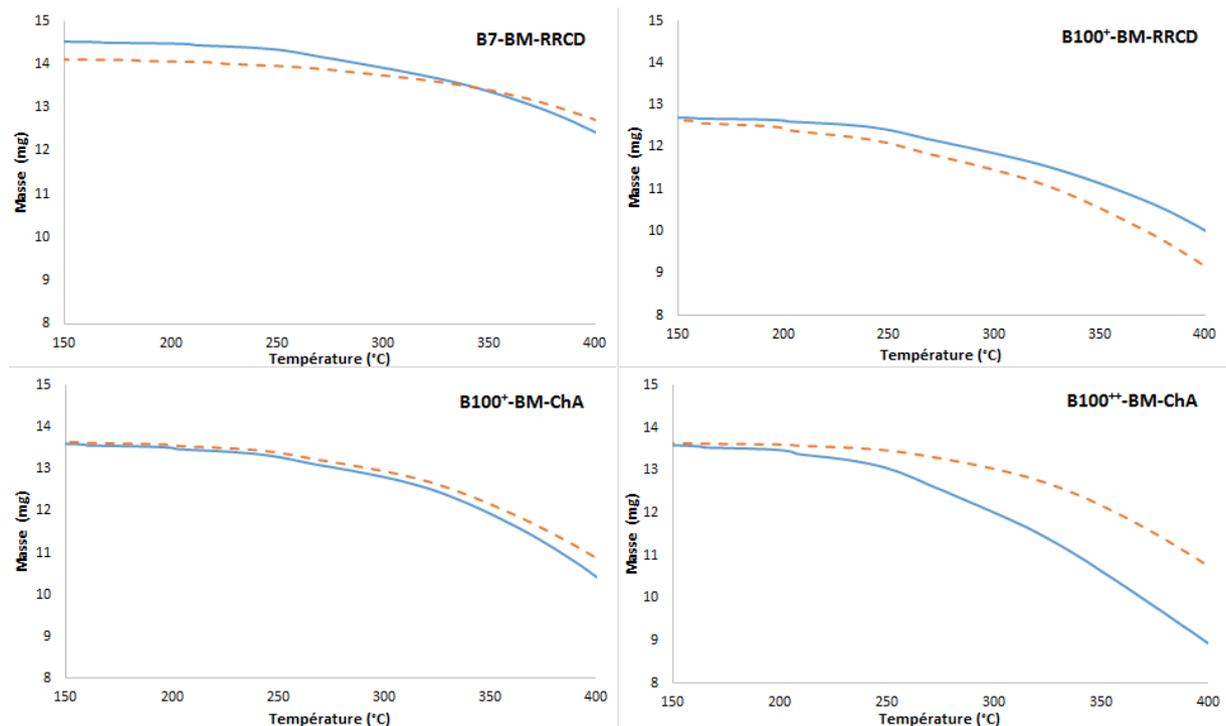


Figure IV- 10 : Evolution de la perte en masse en fonction de la température durant la TPO sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ des suies diesel banc moteur : courbe expérimentale – trait plein / courbe simulée –pointillé

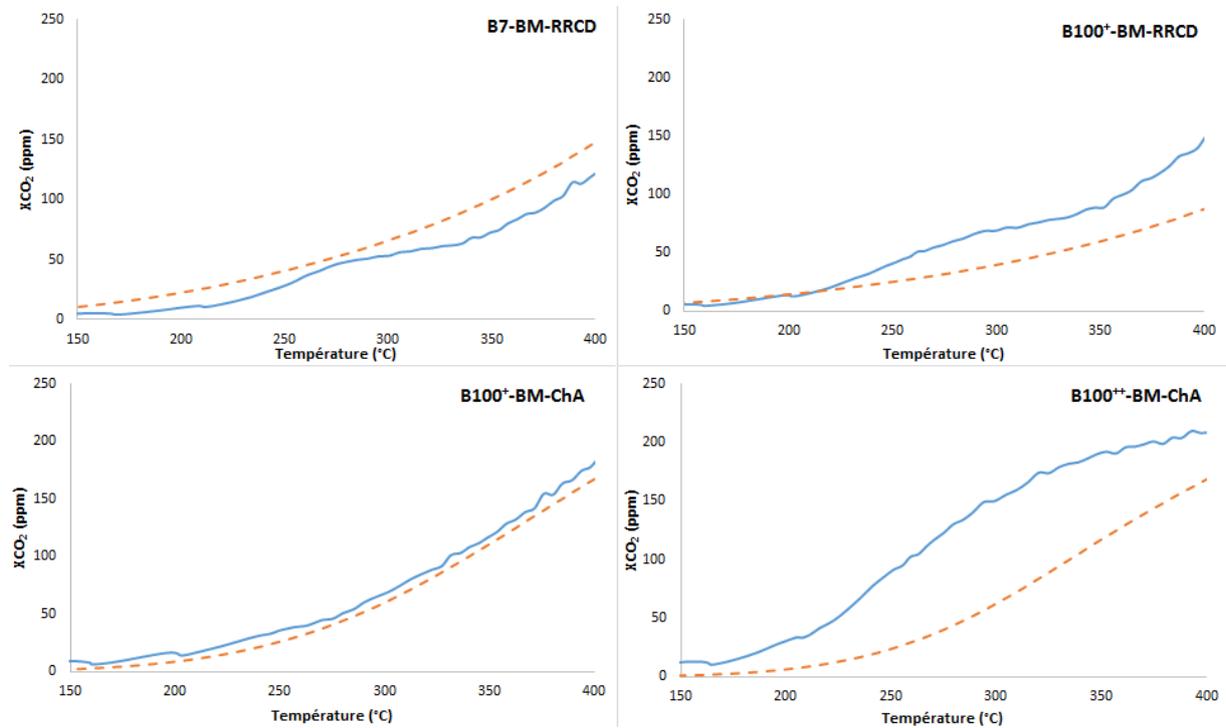


Figure IV- 11 : Evolution des émissions en CO_2 en fonction de la température durant la TPO sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ des suies diesel banc moteur : courbe expérimentale – trait plein / courbe simulée –pointillé

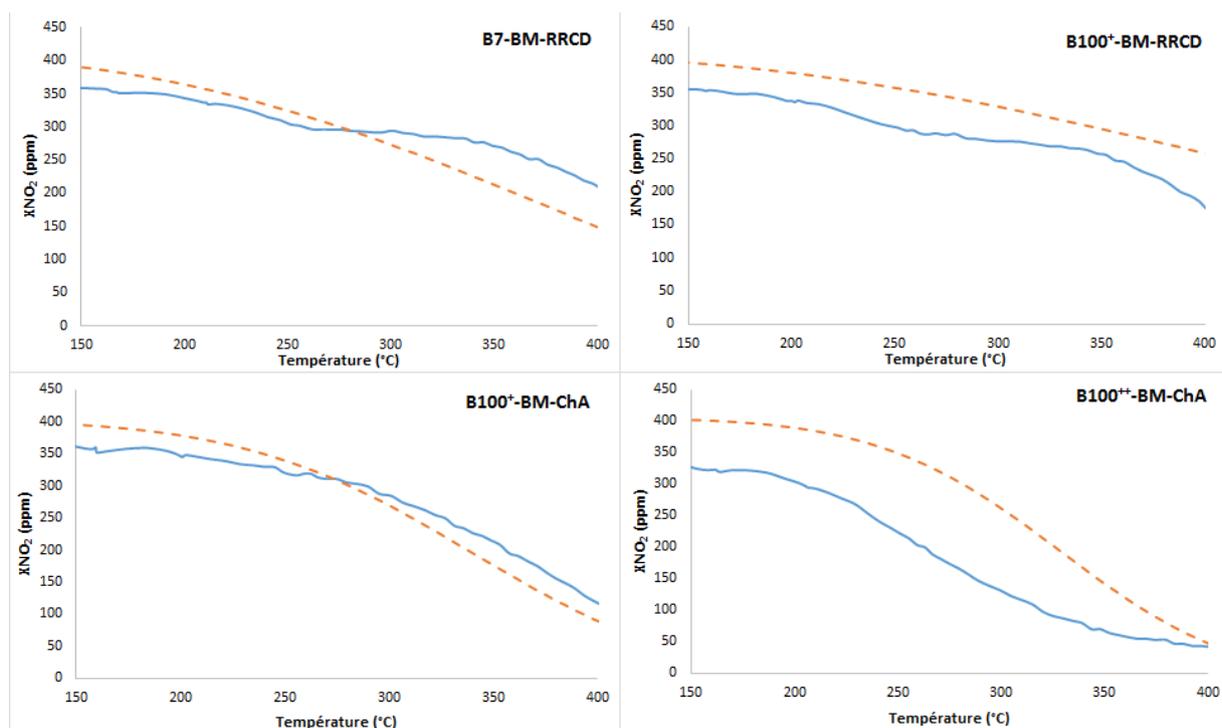


Figure IV- 12 : Evolution des émissions en NO_2 en fonction de la température durant la TPO sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ des suies diesel banc moteur : courbe expérimentale – trait plein / courbe simulée –pointillé

Les coefficients traduisant l'effet catalytique de l'eau ont été déterminés comme suit : $a = b = c = 0,75$ et $\gamma = q = \mu = 0,9$. L'eau perturbant légèrement les mesures, la corrélation entre résultats expérimentaux et simulés, pour les suies B7-BM-RRCD, B100⁺-BM-RRCD et B100⁺-BM-ChA, ne peut être aussi bonne sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ que sous les autres effluents gazeux. Cette corrélation reste tout de même acceptable et montre que le modèle est capable de simuler l'oxydation des suies diesel réelles sous le mélange complet. En revanche, les résultats simulés obtenus pour la suie B100⁺-BM-ChA divergent fortement des résultats expérimentaux, confortant ainsi le fait que le modèle n'est pas adapté pour la simulation de l'oxydation de cette suie.

Dans l'étude sur les noirs de carbone dopés, le modèle a permis de simuler l'oxydation en présence d'éléments inorganiques à hauteur de 0,5 wt%. Par rapport aux suies diesel modèles, B100⁺⁺-BM-ChA contient une quantité importante de K et P (1,17 wt% et 0,89 wt% respectivement). L'étude des rapports Q et $[\text{CO}_2]/[\text{NO}]$ a montré que le mécanisme d'oxydation global de cette suie n'est pas différent des autres. En revanche, la présence de fortes teneurs en K et P peut induire la formation de nouveaux intermédiaires de réactions comme des nitrates de potassium ou de l'acide phosphorique. Il est alors possible que le modèle développé ici, ne se basant que sur des réactions globales, montre ses limites. La mise en place d'un modèle prenant en compte les différentes étapes du mécanisme réactionnel et des intermédiaires de réactions est alors nécessaire.

II. Etude de suies diesel et biodiesel produites en conditions réelles

Renault-Volvo Trucks a également fourni un certain nombre de suies produites dans des conditions plus réalistes. En effet, ces dernières ont été produites sur véhicule ou avec plusieurs types de cycles. Les conditions de production de ces cinq suies d'origines diverses sont résumées dans le Tableau IV-16.

Suies	DOC	Carburant	Mode de production	Cycle de production
B7-BM-CA	?	B7	Banc Moteur	Cycles Aléatoires
B7-BM-CFC	?	B7	Banc Moteur	Cycle à Faible Chargement (30 h, Iwatsuki)
B7-V-CA	✓	B7	Véhicule	Cycles Aléatoires (Roulage réel de 26 588 km)
B7-V-CC	✓	B7	Véhicule	Cycle Contrôlé à faible température
B100-V-CA	✓	B100	Véhicule	Cycles Aléatoires (Roulage réel de 93 000 km)

Tableau IV- 16 : Conditions de production des suies diesel réelles fournies par Renault-Volvo Trucks

II.1. Production des suies

Deux suies issues d'un carburant contenant 7 vol% de biodiesel et produites sur banc moteur ont été fournies par Renault-Volvo Trucks. La suie B7-BM-CA provient du nettoyage d'un filtre à particules placé sur un banc moteur ayant tourné sous plusieurs cycles moteur différents. Son historique de production n'est donc pas bien connu. La deuxième suie, notée B7-BM-CFC, a été produite dans des conditions plus contrôlées. En effet, un cycle unique de fonctionnement moteur a été utilisé : 30 heures de Cycle à Faible Chargement (type Iwatsuki). Enfin, une suie 100 % biodiesel a été récupérée suite à l'opération de maintenance du FAP d'un bus. Cette suie, notée B100-V-CA, résulte d'un roulage en conditions réelles d'environ 93 000 km.

Il est connu que le fonctionnement du moteur peut impacter la structure et la composition des suies et ainsi leur réactivité [5]. Pour une étude plus précise du seul impact de la part de biodiesel dans le carburant, dans le cas d'un roulage réel, il est donc préférable que les suies soient produites dans des conditions proches. Une campagne de production sur véhicule (Volvo FE MDE8, 320 ch) a ainsi été mise en œuvre pour récolter, dans des conditions similaires, les suies B7-V-CC (Cycle Contrôlé) et leurs équivalents B100 (Méthyl Ester de Colza). Afin de récupérer le maximum de suies et d'éviter des taux de cendres élevés, la régénération active du filtre à particules a été désactivée. Un cycle moteur de chargement de suies à basse température a été choisi, afin d'éviter la régénération passive. Enfin, avant production, le FAP du camion a été vidé par soufflage. Les suies ainsi récupérées sont notées B7-V-CA (Cycle Aléatoire) et résultent d'un roulage de 26 588 km. La Figure IV- 13-A montre le filtre à particules après 206 km de conduite avec un carburant contenant 7 vol% de biodiesel. Environ 8 g de suies ont pu être récupérés. Il a malheureusement été impossible de récolter des suies avec le carburant B100. En effet, malgré l'absence de régénération active du filtre à particules et un temps de roulage plus long (324 km), le filtre à particules ne s'est pas chargé en suies (Figure IV- 13-B). Bien que le biodiesel soit connu pour réduire la production de suies [8–10], une si faible diminution n'était pas attendue.

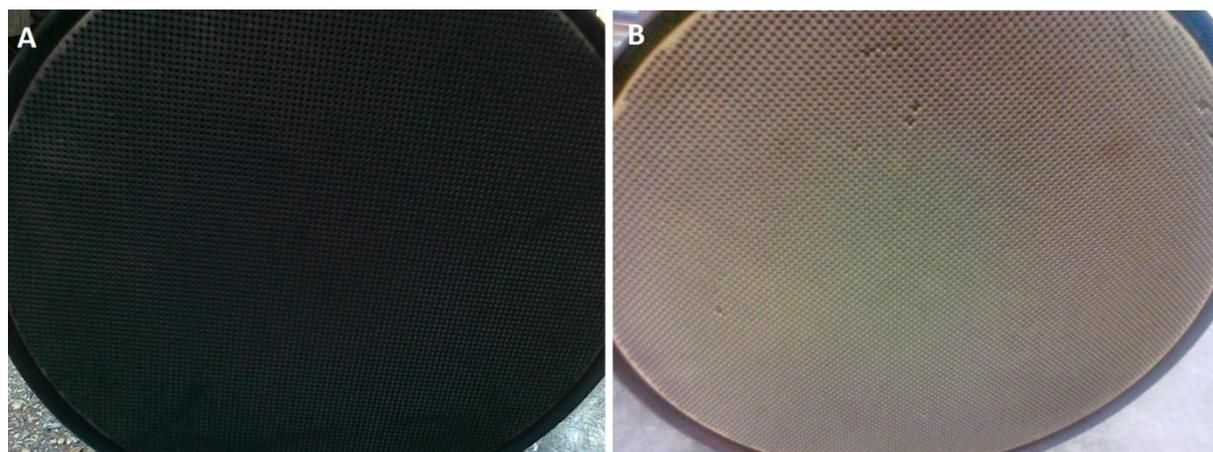


Figure IV- 13 : Photos du filtre à particules après, A : un roulage de 206 km avec du B7, B : 324 km avec du B100

II.2. Détermination de l'exploitabilité des suies

Les suies ayant été produites dans des conditions très différentes voire, dans certains cas, non contrôlées, il est dans un premier temps nécessaire d'évaluer l'exploitabilité de celles-ci. En effet, si les suies contiennent un taux de cendres trop important, leur étude complète en réactivité sera difficile. Pour cela l'analyse TG des différents échantillons a été réalisée.

L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température mesurée en ATG sous air pour les différentes suies est présentée en Figure IV- 14. Les aires sous les courbes très variables confirment l'inhomogénéité des suies. Les deux suies produites sur véhicules en cycles aléatoires (B7-V-CA et B100-V-CA) semblent par exemple contenir une quantité importante d'éléments inorganiques.

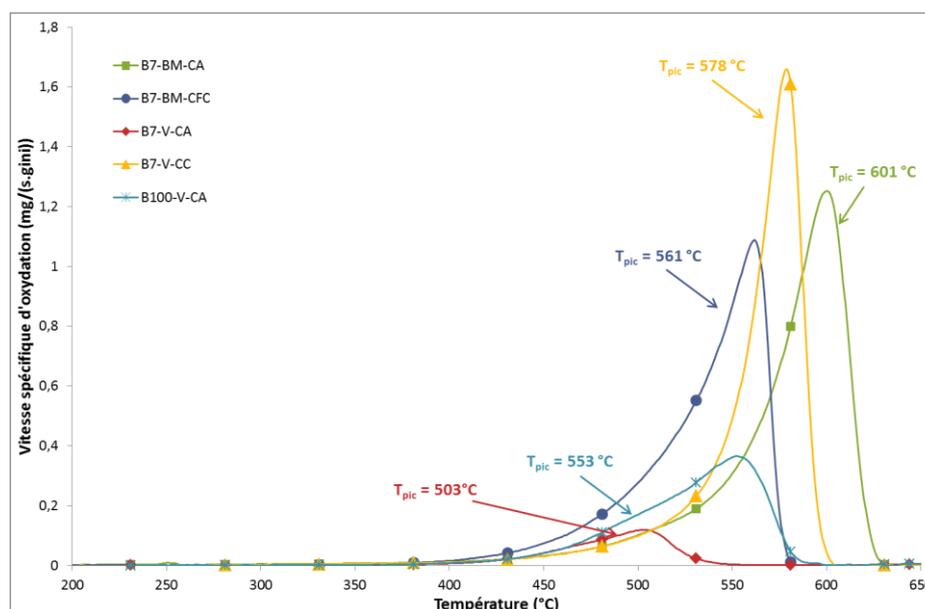


Figure IV- 14 : Evolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température des suies diesel en ATG sous air

Le Tableau IV- 17 rassemble les taux de cendres, les taux de volatils et ainsi la teneur en carbone (voir protocole dans le chapitre 2), calculés à partir des pertes en masses mesurées en ATG sous air et sous azote, pour les différentes suies. Comme attendu, les deux suies produites sur véhicule en cycle aléatoire possèdent un taux de cendres très élevé : 86,7 wt% pour B7-V-CA et 62,4 wt% pour B100-V-CA (Tableau IV- 17). Cette forte teneur en éléments inorganiques est en accord avec le mode de production de ces deux suies. En effet, elles ont toutes deux été produites sur véhicule, sur de longues distances et dans des conditions de roulage réel, donc avec des régénérations actives du filtre. Lors de ces régénérations, les cendres se sont accumulées au sein du filtre à particules. Le taux de volatils de ces deux suies étant également élevé, la teneur en carbone de B7-V-CA et B100-V-C se trouve être très faible : respectivement de 1,6 wt% et 14,7 wt% (Tableau IV- 17). Le taux de matière combustible obtenu pour la suie B7 est extrêmement bas. Au vu de sa forte concentration en éléments inorganiques, il semble que, pour cette suie, le protocole établi par Zinbo *et al.* [18] ne soit pas adapté (possible oxydation partielle du carbone catalysée par les cendres en ATG sous azote).

Suies	Taux de cendres (wt%) ¹	Taux de volatils (wt%) ²	Taux de matière combustible (wt%)
B7-BM-CA	14,8	13,4	71,8
B7-BM-CFC	26,4	10,1	63,5
B7-V-CA	86,8	11,7	1,6
B7-V-CC	21,3	6,7	72,0
B100-V-CA	62,4	22,9	14,7

Tableau IV- 17 : Composition des suies en cendres, volatils et carbone (¹ ATG sous air, ² ATG sous azote)

Les deux suies B7 produites en banc moteur sous cycle contrôlé et donc sans régénération active du filtre, présentent naturellement un taux de cendres plus faible : 26,4 wt% pour B7-BM-CFC et 21,3 wt% pour B7-V-CC (Tableau IV- 17). La suie produite sur banc moteur en cycle aléatoire présente un taux de cendres encore plus faible (14,8 wt%, Tableau IV- 17). Il semble donc que la production de suies en cycle contrôlé favorise la formation de cendres.

De plus, ces trois suies possèdent un taux de volatils inférieur à 15 wt% et donc une teneur réelle en carbone supérieure à 60 wt% (Tableau IV- 17). L'étude complète de la réactivité des suies B7-BM-CA, B7-BM-CFC et B7-V-CC pourra donc être réalisée. Compte tenu des valeurs de taux de volatils, il apparaît que la production sur banc moteur favorise leur adsorption sur les suies (10,1 wt% pour la B7-BM-CFC contre 6,7 wt% pour la B7-V-CC). De plus, un cycle de production aléatoire entraîne une augmentation supplémentaire de ce taux (13,4 wt% pour la B7-BM-CA).

Bien qu'elles proviennent d'un carburant contenant la même fraction en biodiesel, les quatre suies B7 présentent des réactivités sous air différentes (Figure IV- 14). L'ordre de réactivité global (basé sur les T_{pic}) est alors le suivant : B7-V-CA > B100-V-CA > B7-BM-CFC > B7-V-CC > B7-BM-CA (Figure IV- 14). L'ordre de réactivité des suies est en accord avec l'augmentation du taux de cendres (Tableau IV- 17). En effet, cette fraction inorganique peut contenir des éléments métalliques possédant une activité catalytique sur l'oxydation du carbone [3]. La réactivité d'une suie est également souvent imputée à son taux de volatils [5] : plus celui-ci est élevé, plus la suie est réactive. Cette relation n'est pas vérifiée ici.

Les analyses TG sous air et sous azote de ces différentes suies ont montré que :

- La production en cycle contrôlé conduit à des suies contenant plus de cendres,
- Des taux de volatils plus élevés sont mesurés pour les suies produites sur banc moteur et en cycle aléatoire,
- La réactivité des suies vis-à-vis de la régénération active est liée à leur taux de cendres.

II.3. Evaluation de la réactivité en TPO

La réactivité des suies B7-BM-CA, B7-BM-CFC et B7-V-CC a été étudiée en TPO, sous quatre mélanges gazeux différents (NO_2 , NO_2+O_2 , $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O}$), en lit fixe traversé jusqu'à 700 °C. La Figure IV- 15 indique à quelle température sont atteints les 5 % de conversion pour les différentes combinaisons suies-mélanges oxydants. Comme attendu, les suies diesel réelles sont plus réactives que la suie modèle de référence (CB350). L'impact du mélange réactionnel sur la réactivité (Figure IV- 15), déterminé pour les suies modèles (voir chapitre 3), est retrouvé pour les suies diesel réelles [25,27,28].

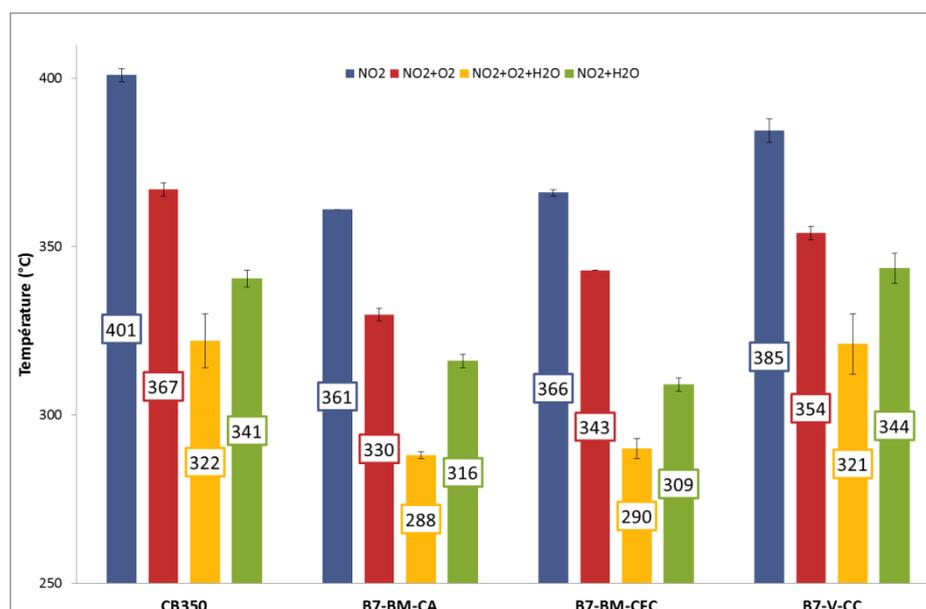
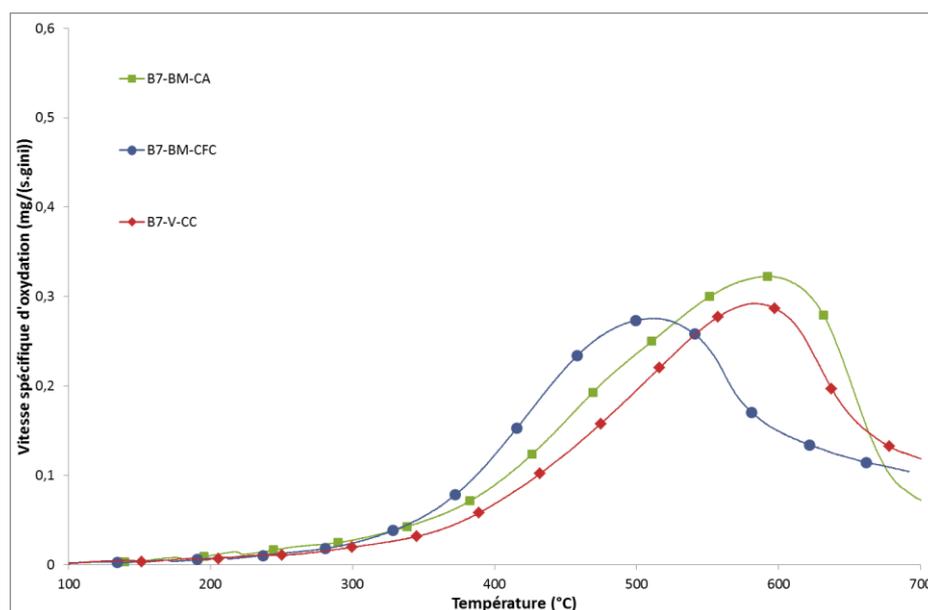


Figure IV- 15 : Température à laquelle 5 % conversion sont atteints pour les différents mélanges gazeux et les différentes suies

Les Figures IV-16 à IV-18 présentent les profils TPO obtenus pour les suies sous, respectivement, NO_2 , NO_2+O_2 et $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$. A l'instar des noirs de carbone dopés, en présence de NO_2 dans l'effluent gazeux, l'ignition des suies apparaît dès 200 °C.

La Figure IV- 16 présente l'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation du carbone, en fonction de la température, mesurée pour les trois suies diesel au cours de la TPO sous NO_2 .

Figure IV- 16 : Profils TPO des suies sous NO₂

Sous cet effluent gazeux, une combustion complète des suies n'est pas obtenue à 700 °C malgré leur plus grande réactivité par rapport à CB350. Les trois suies présentent une allure de courbe similaire avec un seul et large pic. Bien que les trois échantillons aient été obtenus à partir d'un même carburant (B7), ils ne possèdent pas la même réactivité. En effet, les suies B7-BM-CA et B7-V-CC possèdent des vitesses d'oxydation proches mais inférieures à celle de la suie B7-BM-CFC. Contrairement aux deux autres échantillons, la suie B7-BM-CA présente un petit épaulement vers 200 - 250 °C. Ce dernier pourrait être lié au taux de SOF élevé de la suie (13,42 wt%, Tableau IV- 17).

Lorsque O₂ est ajouté à l'effluent, les profils TPO obtenus diffèrent d'une suie à l'autre (NO₂+O₂, Figure IV- 17). B7-BM-CA possède un unique et large pic avec un maximum aux alentours de 500 °C et l'épaulement lié aux volatils est toujours visible (200 - 250 °C). B7-BM-CFC présente également un pic principal vers 500 °C et possède un épaulement supplémentaire vers 430 °C. Enfin, le profil TPO de B7-V-CC possède deux pics bien marqués à 515 et 600 °C. La présence de multiples pics ou d'épaulements pourrait s'expliquer par l'existence de plusieurs types de sites carbonés au sein de la suie [2,4,15–17] : les carbones les plus amorphes correspondant aux pics aux plus basses températures et les plus graphitiques, aux pics aux plus hautes températures. La suie B7-V-CC, qui est l'échantillon le moins réactif, semble être la suie la plus graphitique (pic marqué vers 600°C sur les Figures IV-17 et IV-18).

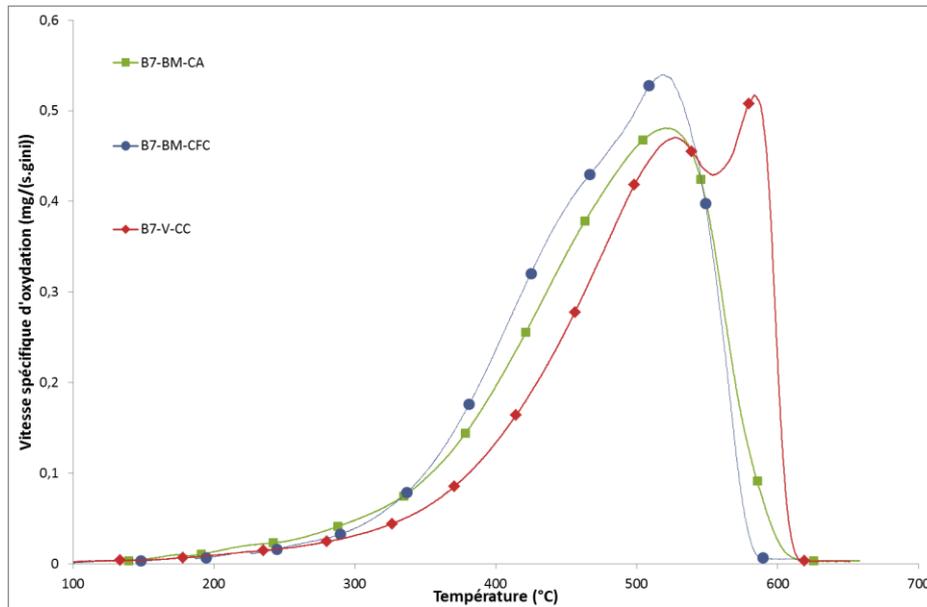


Figure IV- 17 : Profils TPO des suies sous NO_2+O_2

Enfin, en présence d'eau dans l'effluent gazeux ($\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$, Figure IV- 18), les allures de courbes observées sous NO_2+O_2 sont globalement retrouvées. Un nouvel épaulement est visible aux hautes températures (environ 600 °C) sur le profil de B7-BM-CA. L'effet catalytique de l'eau est retrouvé à basse température : une augmentation significative de la vitesse spécifique d'oxydation des échantillons est observable dès 200 °C.

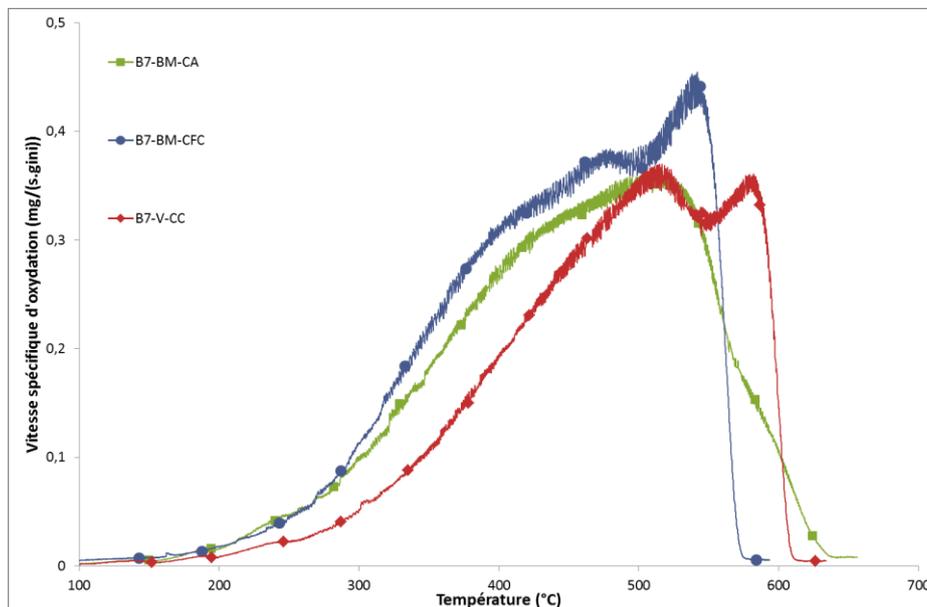


Figure IV- 18 : Profils TPO des suies sous $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$

Quel que soit le mélange oxydant, l'ordre de réactivité des suies, retrouvé sous tous les mélanges oxydants, est le suivant : B7-BM-CFC > B7-BM-CA > B7-V-CC. Les suies produites en banc moteur brûlent plus vite et à plus basse température que celles récupérées sur véhicule. En effet, à 400 °C

sous le mélange $\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$, la vitesse d'oxydation de B7-BM-CFC s'élève à $3,06 \cdot 10^{-1} \text{ mg}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{ini}})$ contre $2,64 \cdot 10^{-1} \text{ mg}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{ini}})$ pour la B7-BM-CA et $2,30 \cdot 10^{-1} \text{ mg}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{ini}})$ pour la B7-V-CC.

La réactivité d'une suie est souvent imputée à son taux de volatils [5] : plus celui-ci est élevé, plus la suie est réactive. Cette relation n'est à nouveau pas vérifiée : la suie contenant le plus grand taux de volatils (13,4 wt%, Tableau IV- 17) est B7-BM-CA mais la suie la plus réactive est B7-BM-CFC. En revanche, la suie la moins réactive (B7-V-CC) possède bien le plus faible taux de volatils (6,7 wt%, Tableau IV- 17). La relation entre réactivité et taux de cendres établie en ATG n'est plus validée en TPO. La suie contenant la plus grande teneur en élément inorganique (26,4 wt% pour B7-BM-CFC, Tableau IV- 17) conserve tout de même sa meilleure réactivité.

L'étude de la réactivité des suies dans des conditions de régénération passive a montré que des suies provenant d'un même carburant présentent des réactivités différentes. Les suies produites sur banc moteur sont ainsi plus réactives que celles produites sur véhicule.

II.4. Caractérisation

II.4.1. Analyses élémentaires

Le Tableau IV-18 rassemble les résultats d'analyses élémentaires (CHONS, AA et ICP-OES) effectuées sur les différentes suies. B7-BM-CA, B7-BM-CFC et B7-V-CC présentent des concentrations en carbone, oxygène, azote et hydrogène du même ordre de grandeur : environ 70 wt% de C, 10 wt% de O et moins de 1 wt% de H et de N (Tableau IV-18). Les teneurs en carbone déterminées par analyse élémentaire permettent à nouveau de confirmer celles déterminées par ATG via la méthode de Zinbo *et al.* [18] (voir Tableau IV- 17). La réactivité d'une suie peut-être corrélée à sa teneur en oxygène [15]. Bien que l'échantillon contenant la plus faible concentration en O soit le moins réactif (9,46 wt% de O pour B7-V-CC, Tableau IV-18), aucune relation claire n'est observable ici.

Suies	B7-BM-CA	B7-BM-CFC	B7-V-CA	B7-V-CC	B100-V-CA
C (wt%) ¹	72,9	64,9	n.m.	70,4	n.m.
H (wt%) ¹	0,38	0,27	n.m.	0,27	n.m.
O (wt%) ¹	11,4	11,5	n.m.	9,5	n.m.
N (wt%) ¹	0,17	0,21	n.m.	0,26	n.m.
S (wt%) ¹	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.m.
Na (wt%) ²	0,07	0,28	0,56	0,11	4,54
K (wt%) ²	0,04	0,02	0,46	0,20	1,40
Ca (wt%) ²	3,02	3,51	13,8	3,6	7,26
Zn (wt%) ²	1,56	6,04	6,41	1,57	7,33
Fe (wt%) ²	0,21	0,02	13,8	3,73	2,47
Mg (wt%) ²	1,35	0,05	0,11	0,03	0,27
P (wt%) ³	0,78	1,22	n.m.	0,81	n.m.

Tableau IV-18 : Composition élémentaires des différentes suies (¹ CHONS, ² AA, ³ ICP, n.m. = non mesuré, n.d. = non détecté)

Etant donné que les suies étudiées ici contiennent un taux de cendres non négligeable, de nombreux éléments inorganiques ont naturellement été retrouvés dans leur composition. En accord avec sa provenance 100 % biodiesel et son fort taux de cendres (62,4 wt%, Tableau IV- 17), la suie B100-V-CA contient la plus grande concentration en éléments alcalins [3] : 4,54 wt% de sodium et 1,40 wt% de potassium (Tableau IV-18). Les suies B7 vont naturellement contenir moins d'éléments inorganiques : 0,07 wt% de Na et 0,04 wt% de K pour B7-BM-CA, 0,28 wt% de Na et 0,02 wt% de K pour B7-BM-CFC et 0,11 wt% de Na et 0,20 wt% de K pour B7-V-CC (Tableau IV-18). Le phosphore, pouvant provenir du biodiesel, se retrouve à hauteur d'1% dans les trois suies B7 étudiées (Tableau IV-18).

Castoldi *et al.* [29] ont montré que le calcium possède également une activité catalytique pour l'oxydation du carbone. La teneur en calcium étant du même ordre de grandeur pour les trois suies B7 (3 - 3,5 wt%, Tableau IV-18), la présence de cet élément ne permet à nouveau pas d'expliquer les différences de réactivité. Il est à noter que Ca provient préférentiellement des huiles moteur [6] tout comme Zn qui se retrouve à hauteur de 1,56 wt% dans B7-BM-CA et à plus de 6 wt% pour les deux suies produites en cycle contrôlé (Tableau IV-18).

La température à 5 % de conversion (pour un flux gazeux contenant $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) a été relevée pour les différentes suies modèles (dopées à 0,5 wt%) et réelles afin de comparer leur réactivité (Figure IV-19).

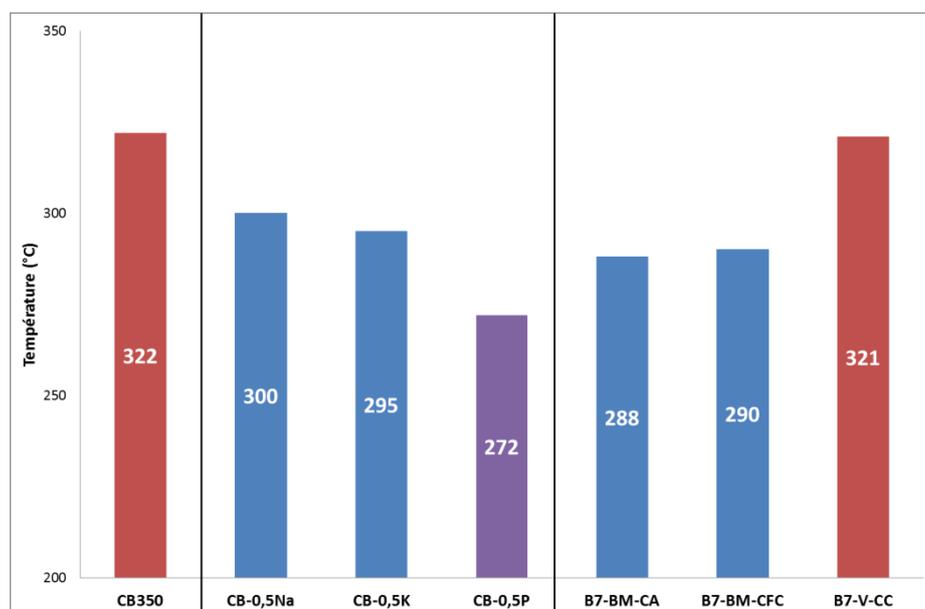


Figure IV- 19 : Température à laquelle 5 % conversion sont atteints pour les suies modèles et réelles sous $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Malgré la présence d'environ 1 wt% de phosphore dans les suies, aucune d'entre elle ne présente de réactivité proche du CB-0,5P. Il semble alors que cet élément ne soit pas présent sous une forme active dans les suies diesel (liaisons C-O-P) mais qu'il se trouve sous forme de complexe avec d'autres éléments inorganiques (ex : Na_3PO_4). Il apparaît que B7-V-CC, qui est la suie la moins réactive, a un comportement proche du CB350. Les deux suies banc moteur (B7-BM-CA et B7-BM-CFC) possèdent en revanche une réactivité similaire aux noirs de carbone dopés par 0,5 wt% de métaux alcalins. Ces observations ne sont pas en accord avec les concentrations en éléments mesurées pour les

différentes suies. Il apparaît alors que la réactivité des trois suies B7 ne semble pas uniquement liée à leur teneur en éléments inorganiques.

Au final, il ne semble n'y avoir aucune relation entre le mode de production des suies (banc moteur ou véhicule et type de cycle) et leur composition chimique.

II.4.2. Masse volumique, surface spécifique et volume poreux

Le Tableau IV-19 rassemble les masses volumiques mesurées pour les différentes suies. Ces dernières peuvent se séparer en deux catégories. Les suies produites sur véhicule en cycle aléatoire (B7-V-CA et B100-V-CA) possèdent une masse volumique du même ordre de grandeur que le noir de carbone : 0,301 g/cm³ pour B7-V-CA et 0,151 g/cm³ pour B100-V-CA. Les autres suies présentent une masse volumique dix fois moins importante de par leur taux de cendres très faible : 0,063 g/cm³ pour B7-BM-CA, 0,048 g/cm³ pour B7-BM-CFC et 0,061 g/cm³ pour B7-V-CC. Ces dernières suies possèdent une masse volumique du même ordre de grandeur que les suies préparées dans des conditions contrôlées (voir I.4.2).

Suies	Masse volumique (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g _c)	Surface spécifique microporeuse (m ² /g _c)	Volume microporeux (cm ³ /g _c)
B7-BM-CA	0,063	551	198	9,08.10 ⁻²
B7-BM-CFC	0,048	523	180	8,38.10 ⁻²
B7-V-CA	0,301	n.m.	n.m.	n.m.
B7-V-CC	0,061	469	180	8,29.10 ⁻²
B100-V-CA	0,151	n.m.	n.m.	n.m.

Tableau IV-19 : Masse volumique, surfaces spécifiques et volume microporeux des suies (n.m. = non mesuré)

Le Tableau IV-19 rassemble les surfaces spécifiques et les volumes poreux mesurés pour les différentes suies. De même que pour les calculs de vitesses spécifiques, les valeurs de surface spécifiques ont été ramenées par g de carbone (Tableau IV- 17). Les suies produites en banc moteur présentent des surfaces spécifiques plus élevées (supérieures à 520 m²/g_c) que la suie produite sur véhicule (469 m²/g_c pour B7-V-CC). La surface microporeuse et le volume microporeux sont du même ordre de grandeur pour les trois suies B7. La plus grande surface spécifique des suies produites sur banc moteur (B7-BM-CFC et B7-BM-CA) peut expliquer leur plus grande réactivité.

Comme observé pour la première série de suies, la caractérisation des suies diesel réelles a montré que les différences de réactivité de ces dernières semblent être liées à une combinaison de différents paramètres comme leur surface spécifique mais également à leur composition élémentaire différente.

Les suies récoltées étant très disparates (mode de production, type de carburant,...), il est difficile de conclure clairement sur l'impact des différents paramètres. L'étude de la réactivité et la caractérisation des suies a malgré tout pu mettre en évidence quelques tendances :

- Les cycles contrôlés conduisent à des suies ayant des taux de cendres plus élevés,
- La production sur banc moteur et les cycles aléatoires entraînent la production de suies contenant plus de volatils,
- La réactivité des suies concernant la réaction C-O₂ est liée aux taux de cendres,
- Les suies produites sur banc moteur sont plus réactives vis-à-vis de la réaction C-NO₂,
- La différence de réactivité des suies peut être attribuée à des différences de surface spécifique et à la diversité des éléments inorganiques présents dans les suies (bien qu'il soit impossible de déterminer la forme sous laquelle se trouvent les différents éléments et lesquels d'entre eux impactent le plus l'oxydation du carbone).

Conclusion

L'étude des suies réelles est difficile compte tenu des nombreux paramètres pouvant influencer la formation des suies et ainsi leur structure, texture, réactivité,... En effet, le mode de production, le fonctionnement du moteur et le type de carburant ont un impact sur la production de suies mais également sur les caractéristiques des particules ainsi obtenues.

L'étude du fonctionnement moteur sur les propriétés des suies a montré que :

- La production de suies sur banc moteur (BM) entraîne la formation de suies contenant plus de volatils que celles obtenues sur véhicule (V),
- Les suies produites sur banc moteur sont plus réactives vis-à-vis de la réaction C-NO₂ que les suies produites sur véhicule,
- La production en cycles contrôlés (CC) conduit à des taux de cendres plus élevés, alors que celle en cycles aléatoires (CA) entraîne la production de suies contenant plus de volatils,
- L'utilisation d'un cycle à chargement accéléré (ChA) par rapport au cycle représentatif d'un roulage réel (RRCD) forme des suies plus réactives avec des taux de volatils et de cendres plus élevés et présentant une plus grande surface spécifique microporeuse et un plus grand volume microporeux.

L'utilisation de trois carburants différents, à savoir, B7, B100⁺ et B100⁺⁺ en banc moteur dans des conditions de fonctionnement moteur contrôlés a mis en évidence que :

- L'augmentation de la part de biodiesel dans le carburant diminue significativement la production de suies,
- L'augmentation de la teneur en éléments inorganiques du carburant augmente légèrement la production de suies,
- Un carburant contenant une plus grande part de biodiesel va conduire à la formation de suies plus réactives vis-à-vis des réactions C-NO₂ et C-O₂ et avec un taux de cendres, un taux de volatils, une teneur en oxygène, une surface spécifique microporeuse et un volume microporeux plus élevés,
- L'enrichissement à haute concentration du biodiesel par K et P (B100⁺⁺) permet la production de suies plus réactives (régénération passive) par rapport à du biodiesel B100⁺ mais avec un volume microporeux plus faible.

Aucune relation générale simple pour expliquer la réactivité des suies n'a pu être mise en évidence. La différence de réactivité des suies est liée à plusieurs de leurs caractéristiques comme la variation de la surface spécifique (présence micropores ou non) et la diversité des éléments inorganiques (nature de l'élément, forme sous laquelle il se trouve, concentration) présents dans les suies. L'étude du dopage du biodiesel par du potassium et du phosphore permet tout de même de mettre en évidence que la présence de ces éléments dans le carburant source puis dans les suies, joue un rôle important dans la réactivité des particules ainsi obtenues.

Le modèle mathématique développé pour les suies diesel modèles a pu être adapté à l'étude de suies diesel réelles provenant d'un carburant B7 et B100⁺. L'extraction des constantes cinétiques de réaction via le modèle a montré que la réactivité des suies à basse température ($T < 350$ °C) est liée à leur énergie d'activation, alors que leur réactivité à haute température ($T > 350$ °C) est liée au nombre de sites actifs. L'oxydation de la suie B100⁺⁺-BM-ChA n'a en revanche pas pu être modélisée de manière satisfaisante. Cela a été attribué à la forte teneur en K et P de cet échantillon pouvant modifier la nature des intermédiaires réactionnels. Le développement d'un modèle mathématique similaire mais considérant les différentes étapes du mécanisme réactionnel, ainsi que la nature des intermédiaires réactionnels, semble alors nécessaire.

Références

- [1] J.P. Szybist, J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, Biodiesel combustion, emissions and emission control, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 679–691. doi:10.1016/j.fuproc.2006.12.008.
- [2] J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, Characterization of diesel and biodiesel soot, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* (2004).
- [3] F.-E. López Suárez, A. Bueno-López, M.-J. Illán-Gómez, B. Ura, J. Trawczynski, Study of the uncatalyzed and catalyzed combustion of diesel and biodiesel soot, *Catal. Today.* 176 (2011) 182–186. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.094.
- [4] N. Lamharess, Etude de la réactivité des suies issues de la combustion des biocarburants : interaction avec le filtre à particules catalysé, Paris 6, 2013. <http://www.theses.fr/2013PA066717> (accessed May 7, 2015).
- [5] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, *Appl. Catal. B Environ.* 50 (2004) 185–194. doi:10.1016/j.apcatb.2004.01.004.
- [6] A.K. Agarwal, T. Gupta, A. Kothari, Particulate emissions from biodiesel vs diesel fuelled compression ignition engine, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 3278–3300. doi:10.1016/j.rser.2011.04.002.
- [7] Texte de norme EN 14214 : 2008., (n.d.).
- [8] M. Salamanca, F. Mondragón, J.R. Agudelo, P. Benjumea, A. Santamaría, Variations in the chemical composition and morphology of soot induced by the unsaturation degree of biodiesel and a biodiesel blend, *Combust. Flame.* 159 (2012) 1100–1108. doi:10.1016/j.combustflame.2011.10.011.
- [9] A. Liati, A. Spiteri, P. Dimopoulos Eggenschwiler, N. Vogel-Schäuble, Microscopic investigation of soot and ash particulate matter derived from biofuel and diesel: implications for the reactivity of soot, *J. Nanoparticle Res.* (2012). <http://link.springer.com/article/10.1007/s11051-012-1224-7> (accessed November 28, 2016).
- [10] P.C. Shukla, T. Gupta, N.K. Labhsetwar, A.K. Agarwal, Trace metals and ions in particulates emitted by biodiesel fuelled engine, *Fuel.* 188 (2017) 603–609. doi:10.1016/j.fuel.2016.10.059.
- [11] E. Iojoiu, V. Lauga, J. Abboud, G. Legros, J. Bonnetty, P.D. Costa, J. Schobing, A. Brillard, G. Leysens, V. Tschamber, P. Anguita, J.G. Vargas, L. Retailleau, S. Gil, A. Giroir-Fendler, M.-L. Tarot, F. Can, D. Duprez, X. Courtois, Biofuel Impact on Diesel Engine After-Treatment: Deactivation Mechanisms and Soot Reactivity, *Emiss. Control Sci. Technol.* (2017) 1–18. doi:10.1007/s40825-017-0079-x.
- [12] A.K. Agarwal, T. Gupta, P.C. Shukla, A. Dhar, Particulate emissions from biodiesel fuelled CI engines, *Energy Convers. Manag.* 94 (2015) 311–330. doi:10.1016/j.enconman.2014.12.094.
- [13] J.A. Soriano, J.R. Agudelo, A.F. López, O. Armas, Oxidation reactivity and nanostructural characterization of the soot coming from farnesane - A novel diesel fuel derived from sugar cane, *Carbon.* 125 (2017) 516–529. doi:10.1016/j.carbon.2017.09.090.
- [14] H. Omidvarborna, A. Kumar, D.-S. Kim, Variation of diesel soot characteristics by different types and blends of biodiesel in a laboratory combustion chamber, *Sci. Total Environ.* 544 (2016) 450–459. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.11.076.
- [15] J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, U. Kim, Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot, *Combust. Flame.* 146 (2006) 589–604. doi:10.1016/j.combustflame.2006.06.010.
- [16] K. Leistner, Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation catalysée de suies diesel, Paris 6, 2012. <http://www.theses.fr/2012PA066714> (accessed April 20, 2017).
- [17] A.-F. Cosserson, Evaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biocarburants, Mulhouse, 2012. <http://www.theses.fr/2012MULH4077> (accessed April 20, 2017).
- [18] M. Zinbo, L.M. Skewes, C.E. Hunter, D. Schuetzle, Thermogravimetry of filter-borne diesel particulates, *Thermochim. Acta.* 166 (1990) 267–275. doi:10.1016/0040-6031(90)80187-4.

- [19] J. Xi, B.-J. Zhong, Soot in Diesel Combustion Systems, *Chem. Eng. Technol.* 29 (2006) 665–673. doi:10.1002/ceat.200600016.
- [20] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon*. 39 (2001) 2247–2268. doi:10.1016/S0008-6223(01)00109-9.
- [21] K.J. Rockne, G.L. Taghon, D.S. Kosson, Pore structure of soot deposits from several combustion sources, *Chemosphere*. 41 (2000) 1125–1135. doi:10.1016/S0045-6535(00)00040-0.
- [22] Z. Bouraoui, M. Jeguirim, C. Guizani, L. Limousy, C. Dupont, R. Gadiou, Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO₂ gasification reactivity, *Energy*. 88 (2015) 703–710. doi:10.1016/j.energy.2015.05.100.
- [23] B. Dippel, J. Heintzenberg, Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy, *J. Aerosol Sci. Supplement 1* (1999) S907–S908. doi:10.1016/S0021-8502(99)80464-9.
- [24] H. Seong, S. Choi, Oxidation-derived maturing process of soot, dependent on O₂–NO₂ mixtures and temperatures, *Carbon*. 93 (2015) 1068–1076. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.008.
- [25] M. Jeguirim, Contribution à la compréhension du mécanisme d'oxydation des suies par le dioxyde d'azote dans les conditions d'échappement diesel - Influence de la présence d'un catalyseur à base de platine, Mulhouse, 2005.
- [26] M. Jeguirim, V. Tschamber, J.F. Brilhac, P. Ehrburger, Oxidation mechanism of carbon black by NO₂: Effect of water vapour, *Fuel*. 84 (2005) 1949–1956. doi:10.1016/j.fuel.2005.03.026.
- [27] F. Jacquot, V. Logie, J.F. Brilhac, P. Gilot, Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂: Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon*. 40 (2002) 335–343. doi:10.1016/S0008-6223(01)00103-8.
- [28] N. Zouaoui, M. Labaki, M. Jeguirim, Diesel soot oxidation by nitrogen dioxide, oxygen and water under engine exhaust conditions: Kinetics data related to the reaction mechanism, *Comptes Rendus Chim.* 17 (2014) 672–680. doi:10.1016/j.crci.2013.09.004.
- [29] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, Intrinsic reactivity of alkaline and alkaline-earth metal oxide catalysts for oxidation of soot, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 278–285. doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.022.

Chapitre 5 : Oxydation des suies diesel modèles et réelles en présence d'un catalyseur FAP

Chapitre 5 : Oxydation des suies diesel modèles et réelles en présence d'un catalyseur FAP

I.	Etude d'un catalyseur représentatif d'un FAP catalysé	197
I.1.	Caractérisation du catalyseur Pt-Pd	197
I.1.1.	Masse volumique	197
I.1.2.	Surface spécifique et volume poreux.....	198
I.1.3.	Microscopie Electronique à Transmission.....	198
I.2.	Oxydation catalysée d'une suie modèle.....	200
I.2.1.	Réactivité en présence de NO_2+O_2	200
I.2.2.	Réactivité en présence de $\text{NO}+\text{O}_2$	209
I.2.3.	Réactivité en présence d'oxygène uniquement.....	211
I.2.4.	Réactivité en présence d'eau	213
I.3.	Comparaison des performances avec des catalyseurs commerciaux.....	214
I.4.	Oxydation catalysée de suies modèles dopées.....	215
I.4.1.	Suies modèles dopées par Na	215
I.4.2.	Suies modèles dopées par P.....	217
I.5.	Oxydation de suies diesel réelles	220
I.5.1.	Réactivité sous $\text{NO}+\text{O}_2$	220
I.5.2.	Réactivité en présence d'eau	223
I.5.	Interprétation des résultats	225
II.	Modélisation	230
	Conclusions.....	236
	Références	237

Les filtres à particules, actuellement mis en place pour respecter la norme Euro VI, sont catalysés afin de favoriser la régénération passive. En effet, les catalyseurs, majoritairement à base de platine et de palladium, ont pour rôle l'oxydation de NO en NO₂ [1–4]. Les FAP présents dans les lignes d'échappement des véhicules de Renault-Volvo Trucks contiennent 0,07 wt% de platine et 0,035 wt% de palladium (monolithe en alumine). Pour simuler la combustion des suies au sein d'un FAP catalysé, l'oxydation du noir de carbone en présence d'un catalyseur synthétisé en laboratoire et représentatif des catalyseurs commerciaux a été étudiée. Différentes études ont déjà mis en évidence que le contact entre la suie et le catalyseur est un paramètre clé dans l'efficacité de ce dernier sur l'oxydation du carbone via la réaction C-O₂ [5–8]. L'étude de l'impact de ce contact, sur la réaction C-NO₂, sera alors dans un premier temps recherchée avec le catalyseur à base de platine utilisé ici. L'oxydation catalysée de suies diesel modèles et réelles sera ensuite étudiée. Enfin la mise en place d'un modèle simulant l'oxydation catalysée des suies sera réalisée.

I. Etude d'un catalyseur représentatif d'un FAP catalysé

Un catalyseur se voulant représentatif de ceux actuellement utilisés dans les filtres à particules a été synthétisé en laboratoire (voir protocole chapitre 2). Il contient 0,70 wt% de platine et 0,35 wt% de palladium supportés sur de l'alumine stabilisée au lanthane (Pt-Pd/La-Al₂O₃). Il est à noter que ces concentrations sont dix fois plus élevées que celles rencontrées dans les FAP commerciaux. L'imprégnation du catalyseur par une concentration totale en métaux égale à 0,1 wt% n'a pas pu être réalisée pour des raisons techniques. En effet, les masses à peser auraient été trop faibles pour ne pas induire une trop grande incertitude. Différentes caractérisations de texture et de structure du catalyseur ont dans un premier temps été réalisées. L'oxydation des suies modèles et réelles en présence du catalyseur dans différentes conditions sera ensuite étudiée.

I.1. Caractérisation du catalyseur Pt-Pd

I.1.1. Masse volumique

La masse volumique mesurée pour le support avant et après imprégnation est donnée dans le Tableau V- 1. L'imprégnation de La-Al₂O₃ par des métaux précieux augmente légèrement sa masse volumique. En effet, le support possède une masse volumique de 0,425 g/cm³ contre 0,576 g/cm³ pour Pt-Pd/La-Al₂O₃.

Echantillon	Masse volumique (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g _{sup})
La-Al ₂ O ₃	0,425	190
Pt-Pd/La-Al ₂ O ₃	0,546	172

Tableau V- 1 : Masse volumique et surface spécifique du catalyseur

I.1.2. Surface spécifique et volume poreux

La Figure V- 1 présente les isothermes d'adsorption d'azote obtenus pour le support ($\text{La-Al}_2\text{O}_3$) et le catalyseur représentatif des FAP catalysés ($\text{Pt-Pd/La-Al}_2\text{O}_3$). Les deux échantillons présentent un isotherme de type I + IV avec une hystérèse de type H3 selon la classification IUPAC [9]. Cette hystérèse est liée à la présence de macropores non remplis [9,10]. En effet, les $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont connues pour posséder à la fois de la microporosité et de la macroporosité [11].

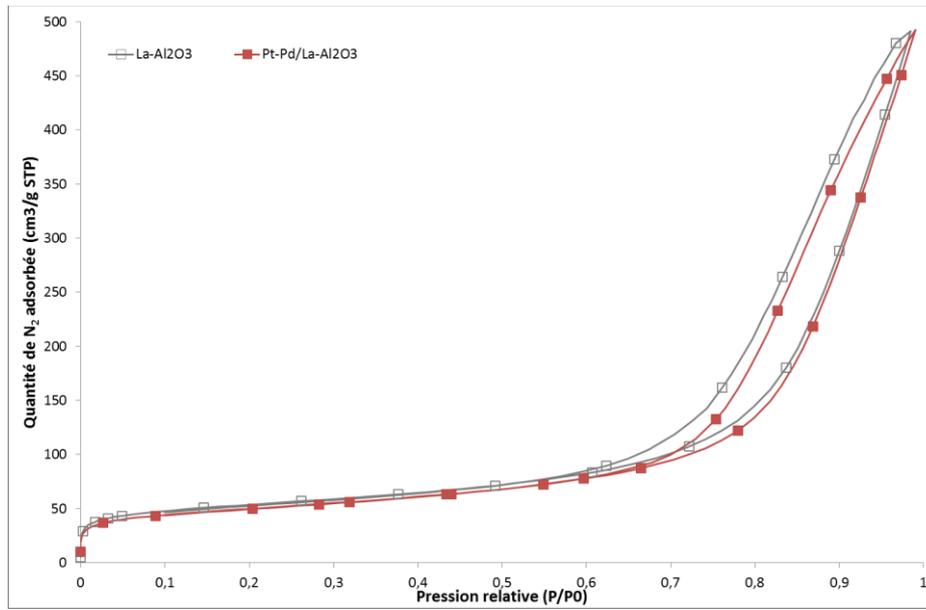


Figure V- 1 : Isothermes d'adsorption du support et du catalyseur Pt-Pd

Les isothermes montrent que l'imprégnation de $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ par les métaux précieux entraînent une légère diminution des micropores mais impactent majoritairement les macropores. Ainsi, lors du dopage, le platine et le palladium vont préférentiellement se déposer dans les pores les plus grands. Les surfaces spécifiques déterminées pour les catalyseurs sont données dans le Tableau V- 1. Les valeurs de surfaces spécifiques ont été ramenées par gramme de support. Le support alumine possède une surface spécifique de $190 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{sup}}$ (Tableau V- 1). Cette valeur est en accord avec celles décrites généralement dans la littérature ($< 250 \text{ m}^2/\text{g}$) [11]. Aucune modification importante de la surface spécifique n'est observée après imprégnation du support. En effet, la surface spécifique de $\text{Pt-Pd/La-Al}_2\text{O}_3$ est égale à $181 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{sup}}$ (Tableau V- 1). La légère baisse observée peut être attribuée au remplissage partiel des pores par les métaux précieux.

I.1.3. Microscopie Electronique à Transmission

La Figure V- 2 montre un des clichés obtenus en Microscopie Electronique à Transmission (MET) pour $\text{Pt-Pd/La-Al}_2\text{O}_3$. Le catalyseur présente de petits agrégats d'une taille moyenne de 30 nm. La présence de telles particules peut être liée à la formation d'agrégats de platine ou de palladium. Pour des catalyseurs similaires, les tailles de particules généralement décrites dans la littérature sont inférieures à 20 nm [12,13].

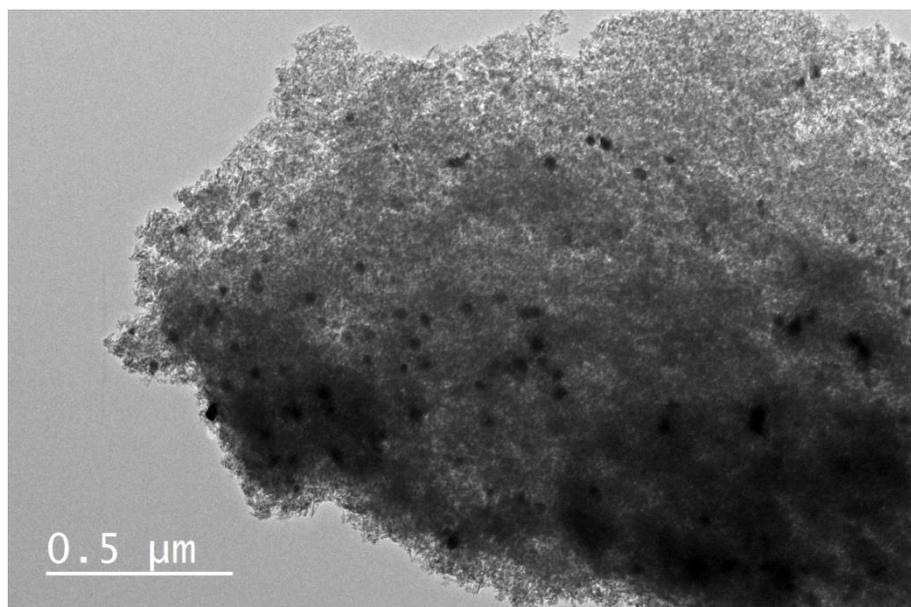


Figure V- 2 : Cliché MET du catalyseur Pt-Pd/La-Al₂O₃

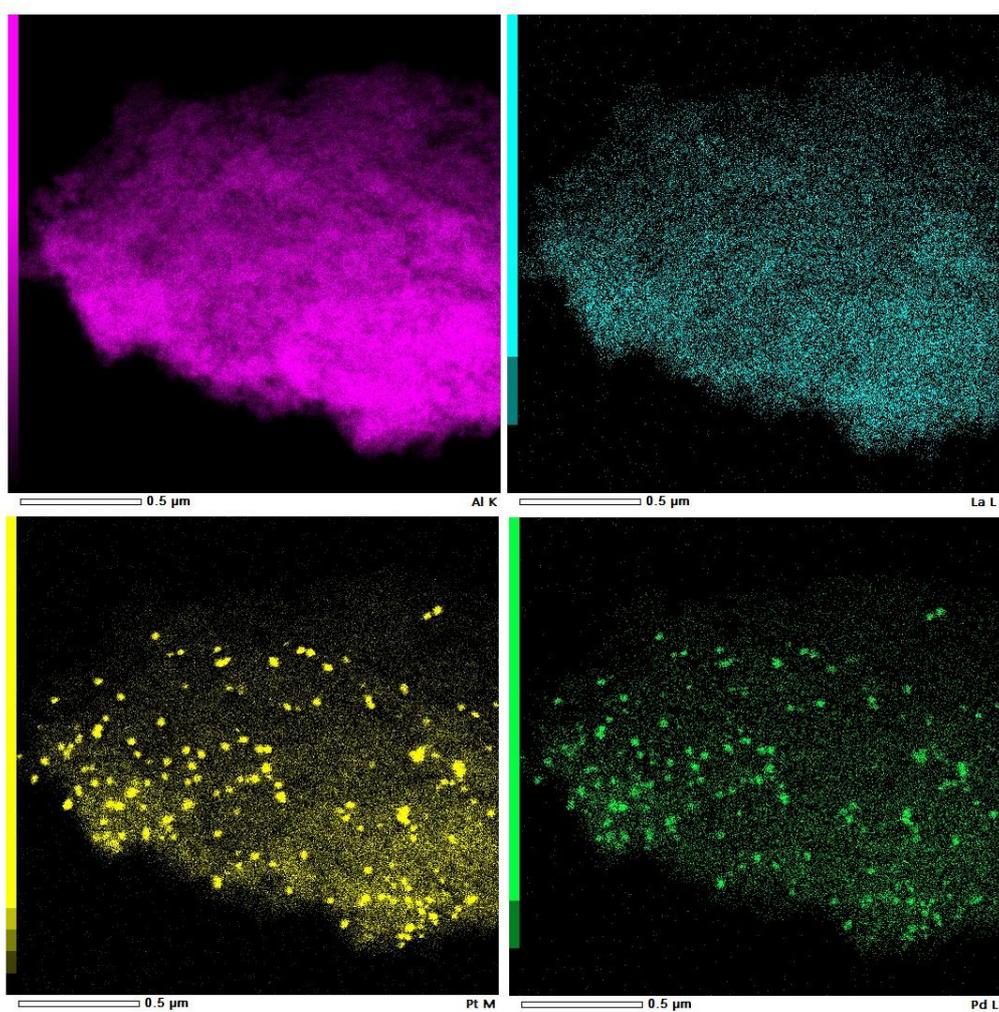


Figure V- 3 : Imagerie EDX du catalyseur Pt-Pd/La-Al₂O₃

Les clichés de microscopie ont été couplés avec une analyse EDX. La Figure V- 3 présente la répartition de l'aluminium, du lanthane, du platine et du palladium sur la surface du catalyseur. La bonne répartition d'Al et de La confirme la bonne homogénéité du support. Les particules observées en microscopie se retrouvent à la fois sur les répartitions du platine et du palladium. Cela signifie que ces agrégats sont certainement composés d'un alliage Pt-Pd. En plus de participer à la formation des grandes particules, les deux métaux sont détectés sur toute la surface du catalyseur. Le platine et le palladium sont donc dispersés de manière bien homogène sur toute la surface de l'alumine. Le protocole de préparation du catalyseur semble optimal.

I.2. Oxydation catalysée d'une suie modèle

L'étude de l'oxydation catalysée du carbone a été réalisée à la fois en rampe de température (TPO) et en isotherme. Par comparaison avec la première méthode, qui permet une étude en dynamique, l'oxydation en isotherme laisse le temps aux réactions de se stabiliser. Toutes les isothermes ont été réalisées à 400 °C, température caractéristique des conditions de régénération passive.

I.2.1. Réactivité en présence de NO₂+O₂

Effet du broyage du carbone

L'impact du simple broyage du carbone a tout d'abord été recherché. L'évolution de la vitesse d'oxydation du CB350 brut et du CB350 broyé, mesurée au cours de leur oxydation en rampe de température sous NO₂+O₂, est donnée par la Figure V- 4. La vitesse spécifique d'oxydation mesurée à 400 °C est relevée dans le Tableau V- 2. Il est à noter que les deux échantillons ont été placés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'étude des noirs de carbone dopés (dilution dans la silice).

CB350		Pt-Pd/La-Al ₂ O ₃		Configuration	Vitesse spécifique d'oxydation (10 ⁻² mg/(s.g _{ini}))
Brut	Broyé	Brut	Broyé		
X	✓	X	X	3	9,3
✓	X	X	X	4	8,7
X	✓	X	X	4	12,9
✓	X	✓	X	3S-A	6,8
X	✓	✓	X	3S-B	10,9
X	✓	X	✓	3S-C	12,1
✓	X	X	✓	3S-D	6,6
X	✓	X	✓	3M	12,0
X	✓	X	✓	4M	14,0

Tableau V- 2 : Vitesses spécifiques d'oxydation obtenues à 400 °C sous NO₂+O₂ pour les différentes configurations

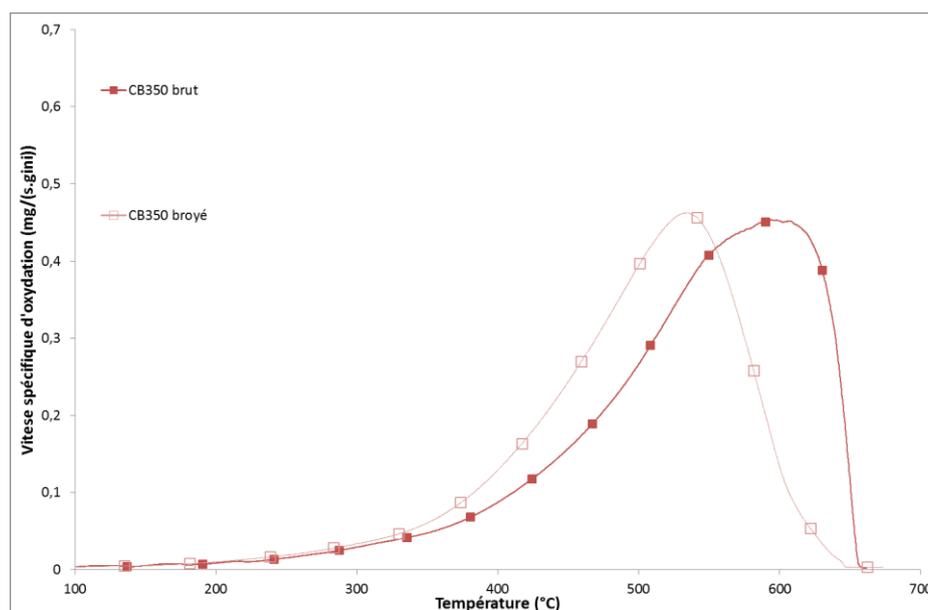


Figure V- 4 : Effet du broyage sur la réactivité du noir de carbone sous NO_2+O_2

Le simple broyage du carbone augmente fortement son oxydation. En effet, le noir de carbone broyé brûle plus vite et à plus basse température sous NO_2+O_2 . A 400 °C, la vitesse spécifique d'oxydation du carbone est multipliée par 1,5 grâce à la diminution de la granulométrie (Tableau V- 2). La combustion totale de l'échantillon broyé est également atteinte une dizaine de degrés avant celle du CB350 brut.

Impact du contact noir de carbone-catalyseur

Afin de simuler l'oxydation des suies au sein d'un FAP catalysé commercial, l'oxydation du noir de carbone en présence d'un catalyseur Pt-Pd/La- Al_2O_3 a été étudiée. Le catalyseur synthétisé ici contient 0,70 wt% Pt et 0,35 wt% Pd, soit des concentrations environ dix fois plus importantes que celles des FAP catalysés commerciaux. La configuration 1 (schématisée en Figure V- 5) a alors été proposée, afin de se rapprocher des conditions réelles : le catalyseur, initialement dilué dans de la silice afin de se rapprocher des concentrations en métaux réellement présentes dans les FAP commerciaux, est placé en couche sous le noir de carbone (présent dans les mêmes conditions que pour les TPO sans catalyseur). La vitesse spécifique d'oxydation du carbone ainsi que les concentrations en CO et CO_2 relevées à 400 °C, pour les TPO sous NO_2+O_2 du CB350 seul et du CB350 en présence du catalyseur dans cette configuration, sont données dans le Tableau V- 3. Une température de 400 °C a été choisie car elle est représentative des températures rencontrées dans des conditions de régénération passive.

Configuration	$V_{\text{spé}} (10^{-2} \text{ mg}/(\text{s.g}_{\text{ini}})) \text{ à } 400 \text{ °C}$	[CO] (ppm)	[CO_2] (ppm)
Sans catalyseur	8,7	29	73
Conf 1	8,7	< 1	98
Conf 2	6,6	< 1	83

Tableau V- 3 : Vitesse spécifique d'oxydation et émissions en CO, CO_2 à 400 °C pour le CB350 seul et en présence de catalyseur en configuration 1 et 2 (TPO sous NO_2+O_2)

Aucune amélioration de la vitesse spécifique d'oxydation du carbone n'a lieu, seul le ratio CO/CO_2 est modifié (Tableau V- 3). En effet, en présence de catalyseur, seules des émissions en CO_2 sont détectées en sortie. Ce phénomène est lié au fait que le CO émis lors de la combustion du carbone est tout simplement converti par les sites métalliques en CO_2 lors de son passage dans la couche inférieure de la configuration 1 contenant le catalyseur (Figure V- 5). Ainsi dans cette configuration, aucune interaction entre le catalyseur et la suie n'est observée.

Dans le but d'étudier l'existence d'une interaction catalyseur-suie, une deuxième configuration a été testée. Le catalyseur et la suie sont toujours disposés en couche mais, dans ce second cas, seul le noir de carbone est dilué dans la silice afin de conserver les conditions d'études initiales (Configuration 2 en Figure V- 5). Les résultats obtenus pour cette configuration sont également donnés par le Tableau V- 3. Comme pour la configuration 1, seul un effet sur les émissions en sortie est observé.

L'absence d'impact du catalyseur sur l'oxydation du noir de carbone semble donc liée à un mauvais contact entre ces deux éléments. Il a alors été décidé de les placer en contact direct comme schématisé par la configuration 3 en Figure V- 5 (la silice a été conservée pour empêcher l'obstruction des pores du fritté). Différents types de mélange noir de carbone-catalyseur ont été testés :

- Mélange à la spatule des deux matériaux :
 - Bruts (Configuration 3S-A)
 - Préalablement broyés séparément au mortier (Configuration 3S-C)
- Mélange à la spatule :
 - Du noir de carbone préalablement broyé au mortier et du catalyseur brut (Configuration 3S-B)
 - Du catalyseur préalablement broyé au mortier et du noir de carbone brut (Configuration 3S-D)
- Mélange au mortier des deux matériaux broyés simultanément (Configuration 3M)

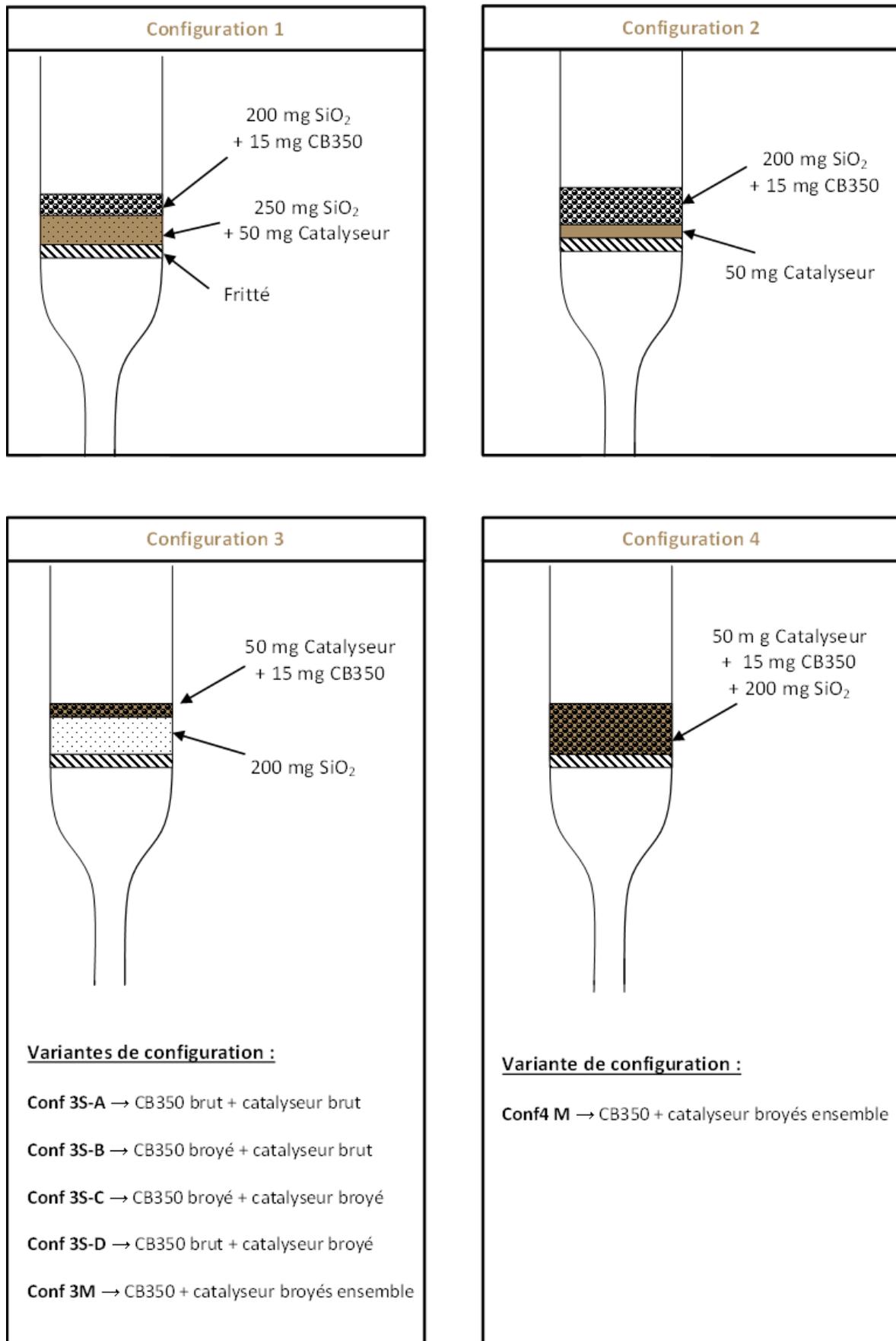


Figure V- 5 : Schéma des différentes configurations étudiées

Le Tableau V- 2 rassemble les vitesses spécifiques d'oxydation relevées pour une température de 400 °C au cours de l'oxydation du noir de carbone placé dans différentes configurations avec le catalyseur sous NO_2+O_2 . Lorsque le CB350 est broyé, une augmentation de la vitesse d'oxydation est observée en présence de catalyseur. En effet, à 400 °C, $v_{\text{spé}}$ s'élève de $9,3 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{ini}})$ pour le noir de carbone broyé seul à $10,9 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{ini}})$ en présence de catalyseur brut (configuration 3S-B). Si le catalyseur est également broyé (configuration 3S-C) une augmentation supplémentaire de la vitesse d'oxydation est alors constatée ($v_{\text{spé}} = 12,1 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{ini}})$). A cette température aucune différence n'est observée entre le broyage séparé ou simultané des deux matériaux. En effet, les configurations 3S-C et 3M présentent des vitesses d'oxydation similaires.

La Figure V- 6 présente l'évolution, sur toute la plage de température, de la vitesse d'oxydation du CB350 broyé en présence de Pt-Pd/La- Al_2O_3 sous NO_2+O_2 . L'ajout de catalyseur en configuration 3 au noir de carbone broyé permet d'obtenir sa combustion complète à plus basses températures. Un décalage du maximum de vitesse vers les basses températures en fonction des configurations est observé selon l'ordre suivant : Conf 3M > Conf 3S-C > Conf 3S-B > Conf 3. Cette évolution de réactivité peut être attribuée à l'évolution de la proximité entre le carbone et le catalyseur. L'ajout de Pt-Pd/La- Al_2O_3 brut à la spatule (Configuration 3S-B) permet une augmentation de la vitesse d'oxydation du carbone dès 350 °C et agit donc sur les deux réactions C- NO_2 et C- O_2 . Le fait de broyer le catalyseur (Configuration 3S-C), et donc d'augmenter sa proximité avec le CB350, permet une augmentation significative de la cinétique d'oxydation du carbone sur toute la plage de température. Par rapport à leur broyage séparé (Configuration 3S-C), le broyage simultané des deux matériaux (Configuration 3M) a peu d'effet pour des températures inférieures à 450 °C. Il semble alors que la mise en place d'un contact fort entre le catalyseur et le noir de carbone (Configuration 3M par rapport à la Configuration 3S-C) impacte uniquement la réaction C- O_2 .

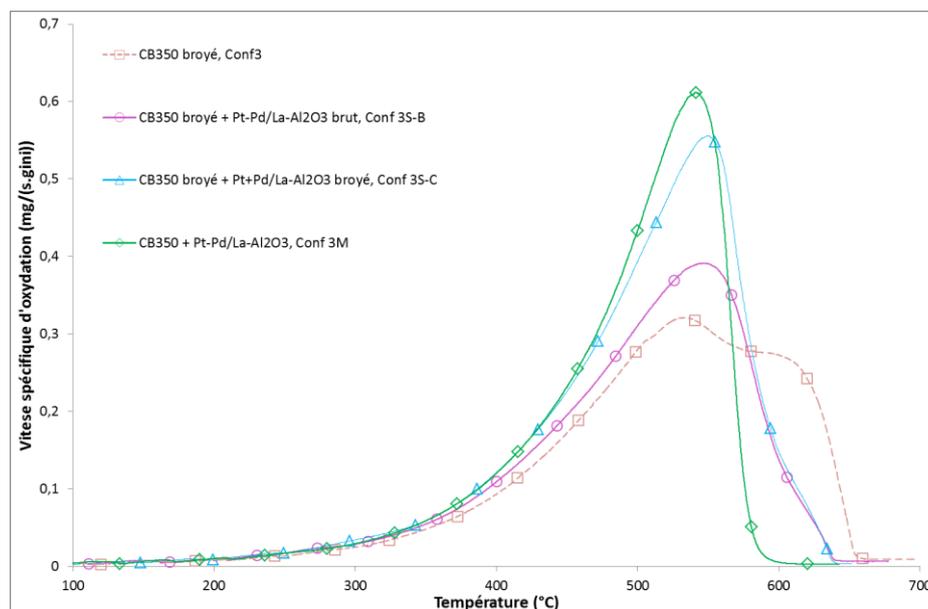


Figure V- 6 : Profils TPO du CB350 broyé en présence de catalyseur en configuration 3 sous NO_2+O_2

Il est également à noter que l'ajout de catalyseur en configurations 3S-B et 3S-C entraîne une oxydation du carbone en deux étapes. En effet, les profils TPO de ces deux configurations présentent un épaulement vers 610 °C (Figure V- 6). Ces épaulements pourraient être liés à l'oxydation du carbone restant par O₂ à hautes températures. En effet, au-delà de 500 °C, la réaction C-NO₂ n'est plus favorisée. La catalyse indirecte de l'oxydation du carbone via la transformation de NO en NO₂ n'a donc plus réellement d'impact. Il semble que le carbone restant dans le réacteur, à hautes températures, est plutôt oxydé directement par O₂ sans mettre en jeu Pt-Pd/La-Al₂O₃.

L'étude similaire en isotherme (à 400 °C) montre le même ordre de réactivité pour l'oxydation catalysée du CB350 broyé à savoir : Conf 3M > Conf 3S-C > Conf 3S-A (Figure V- 7). Il est à noter que dans le cas de l'oxydation en isotherme, une différence de réactivité entre les configurations 3S-C et 3M est ici observée dès 400 °C.

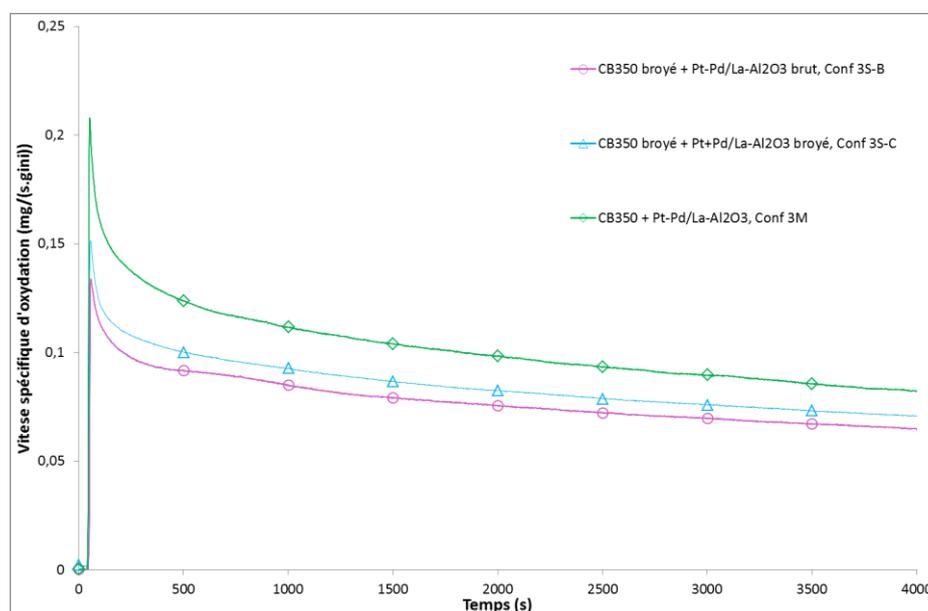


Figure V- 7 : Oxydation catalysée du CB350 brut en isotherme à 400 °C sous NO₂+O₂

Lorsque le CB350 brut est placé en présence de catalyseur, aucun impact bénéfique de ce dernier sur la cinétique d'oxydation du carbone n'est observé. En effet, à 400 °C, les vitesses spécifiques d'oxydation des configurations 3S-A et 3S-D ne s'élèvent qu'à, respectivement, $6,8 \cdot 10^{-2}$ mg/(s.g_{ini}) et $6,6 \cdot 10^{-2}$ mg/(s.g_{ini}) contre $12,9 \cdot 10^{-2}$ mg/(s.g_{ini}) pour le CB350 brut (Tableau V- 2). L'étude de l'évolution de la vitesse d'oxydation sur toute la plage de température confirme que la présence de Pt-Pd/La-Al₂O₃ n'a pas d'impact significatif sur l'oxydation du CB350 brut (Figure V- 8). L'absence de différence significative entre ces deux configurations implique également que le seul broyage de Pt-Pd/La-Al₂O₃ n'a pas d'impact sur sa réactivité.

L'étude de l'oxydation catalysée du CB350 brut en isotherme à 400 °C sous NO₂+O₂ met en évidence une différence de réactivité entre les configurations 3S-A et 3S-D (Figure V- 9). En effet, une vitesse d'oxydation environ 1,5 fois plus élevée est mesurée en configuration 3S-A par rapport à la 3S-D. Étonnamment, une moins bonne réactivité est obtenue lors du broyage seul du catalyseur.

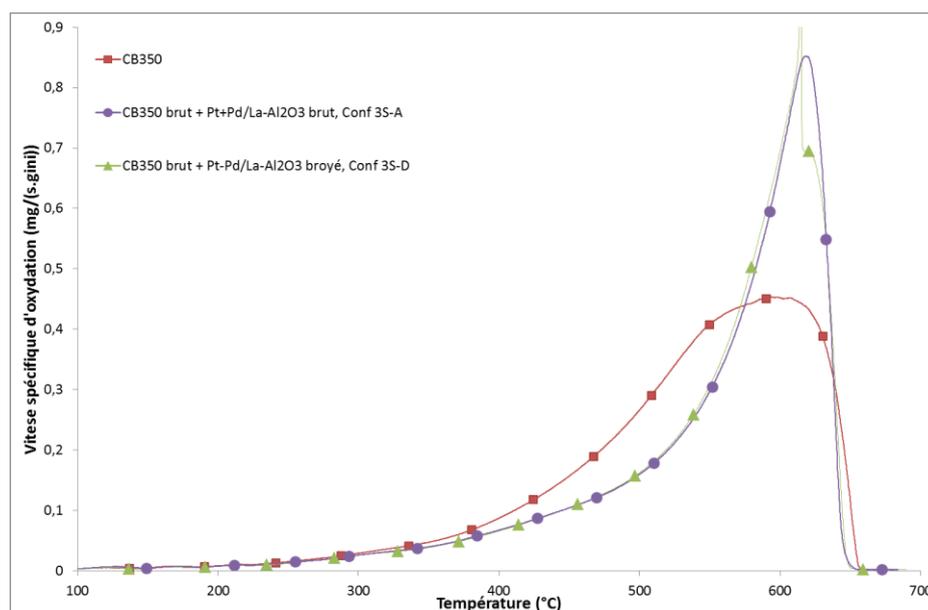


Figure V- 8 : Profils TPO du CB350 brut en présence de catalyseur en configuration 3 sous $\text{NO}_2 + \text{O}_2$

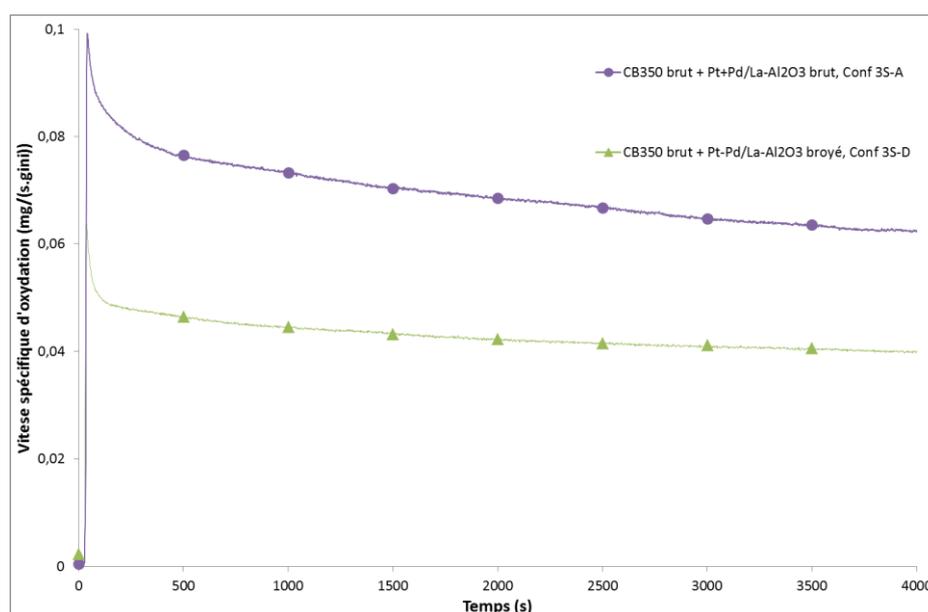


Figure V- 9 : Oxydation catalysée du CB350 brut en isotherme à 400 $^\circ\text{C}$ sous $\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Effet de la dilution dans la silice

Par comparaison avec les conditions initiales d'étude de l'oxydation du noir de carbone dans le réacteur à lit fixe traversé, la configuration 3 se distingue par la non-dilution des matériaux dans la silice. Une dernière configuration, nommée configuration 4 et décrite en Figure V- 5, a alors été testée. Dans celle-ci, le noir de carbone et le catalyseur sont placés dans des conditions d'étude similaires à celles décrites dans le chapitre précédent. Après avoir été broyés au mortier pendant deux minutes afin d'obtenir un contact fort, les matériaux sont dilués dans la silice à l'aide d'une spatule.

L'impact de la dilution dans la silice sur la cinétique d'oxydation du carbone a tout d'abord été recherché dans le cas du CB350 broyé seul. Il est à noter que cette étude n'a pas pu être effectuée sur du CB350 brut seul. En effet, il est impossible de recouvrir la surface du fritté avec uniquement 15 mg de CB350 brut et d'ainsi obtenir une épaisseur de lit exploitable. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température du CB350 broyé en configurations 3 et 4 est donnée en Figure V- 10. Le comportement du CB350 broyé diffère en fonction de la configuration dans laquelle il se trouve. En effet, une vitesse d'oxydation spécifique de $12,9 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{ini}})$ est mesurée pour la configuration 4 contre $9,3 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{ini}})$ pour la configuration 3.

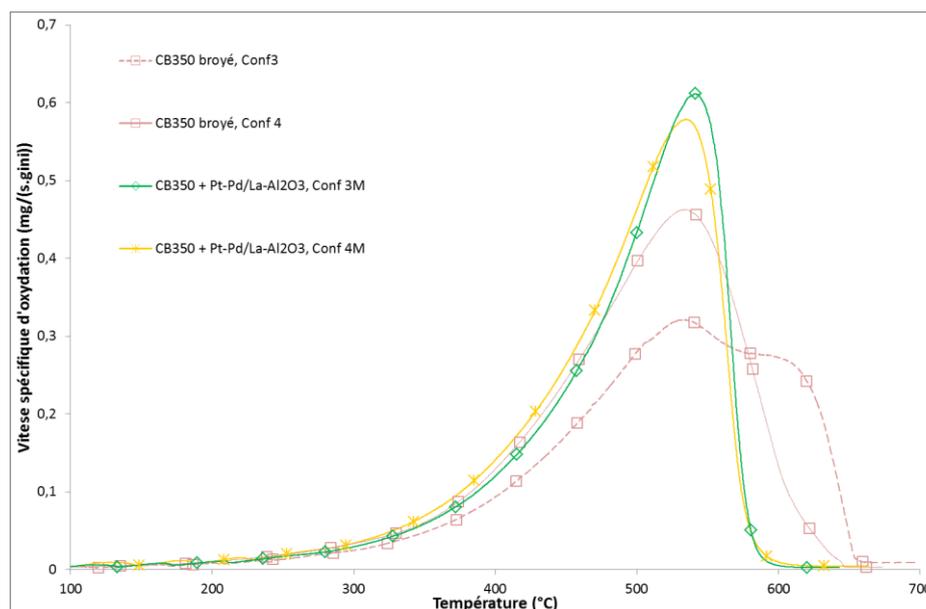


Figure V- 10 : Impact de la dilution dans la silice sur l'oxydation catalysée ou non du CB350 broyé sous $\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Contrairement au CB350 broyé placé en configuration 4, le même échantillon en configuration 3 présente un profil TPO avec deux pics (Figure V- 10). Le premier pic (530 °C) correspond à l'oxydation du carbone via la réaction $\text{C}-\text{NO}_2$ et le pic à plus haute température (610 °C) via $\text{C}-\text{O}_2$. L'accès à la surface du carbone se trouve être si difficile que l'oxydation du CB350 broyé en configuration 3 ne peut se faire majoritairement par l'action de NO_2 . Il est également possible que, dans le cas du CB350 broyé non dilué dans la silice (Configuration 3), une partie du noir de carbone ait formé des agrégats ayant un comportement similaire au CB350 brut.

Cette différence de réactivité entre les deux configurations se retrouve également, mais de manière bien que moins marquée, dans le cas de l'oxydation catalysée du CB350 broyé. En effet, une meilleure oxydation est observée pour la configuration 4M par rapport à la configuration 3M (Figure V- 10 et Tableau V- 2). Il est à noter qu'en présence de $\text{Pt-Pd/La-Al}_2\text{O}_3$, l'oxydation du CB350 broyé en configuration 3M ne se déroule plus qu'en une seule étape. Il est possible que la présence de catalyseur dans cette configuration permette de contrer le problème d'accès au carbone des oxydants gazeux ou la formation d'agrégats. La meilleure oxydation du CB350 en présence de $\text{Pt-Pd/La-Al}_2\text{O}_3$ en configuration 4M est donc liée à la fois à l'action du mortier et à la dilution dans la silice.

L'étude en isotherme à 400 °C sous $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ du CB350 en configuration 3M et 4M avec Pt-Pd/La- Al_2O_3 est en accord avec les résultats établis en TPO. Une réactivité légèrement supérieure est observée lorsque le mélange noir de carbone-catalyseur est dilué dans la silice (Configuration 4M) par rapport au placement en couche (Configuration 3M) comme le montre la Figure V- 11.

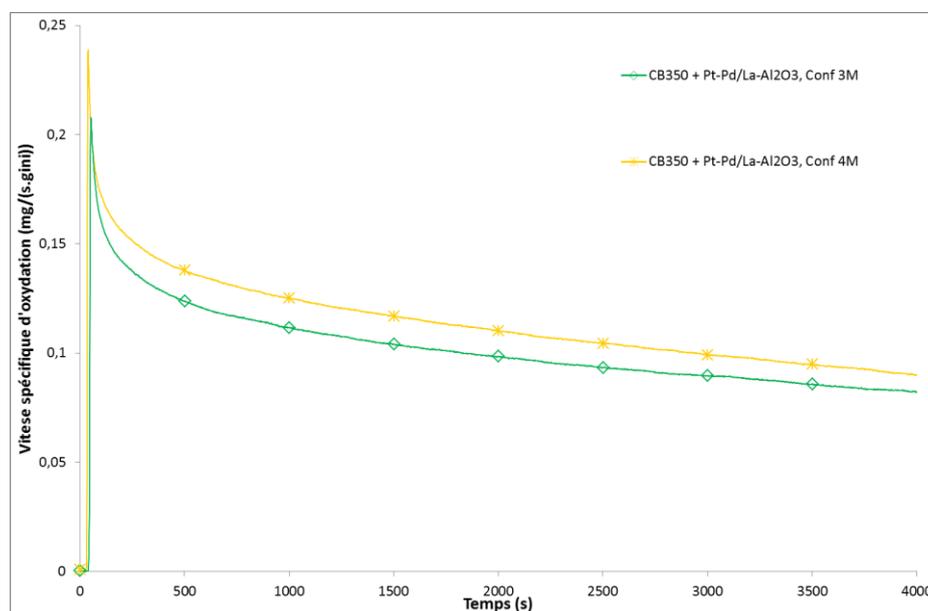


Figure V- 11 : Impact de la dilution dans la silice sur l'oxydation catalysée du CB350 broyé en isotherme à 400 °C sous $\text{NO}_2 + \text{O}_2$

L'étude de l'oxydation catalysée du noir de carbone en présence de Pt-Pd/La- Al_2O_3 sous un effluent contenant $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ a montré que :

- En configuration 3S, le paramètre influençant le plus l'activité catalytique du catalyseur est la granulométrie du carbone. Le broyage de Pt-Pd/La- Al_2O_3 entraîne une amélioration de la réactivité uniquement si le carbone est également broyé.
- Un contact fort permet d'obtenir de meilleures vitesses d'oxydation spécifiques qu'un contact faible.
- La configuration 4M permet l'obtention des conditions optimales pour l'étude de l'activité catalytique de Pt-Pd/La- Al_2O_3 .

Quelle que soit la configuration étudiée, l'impact du catalyseur observé sur l'oxydation du CB350 reste tout de même peu important. Cette faible amélioration est imputée au mélange oxydant employé pour l'étude : 400 ppm NO_2 + 10% O_2 . Les catalyseurs FAP ont pour rôle principal de convertir NO en NO_2 [1–3]. Ainsi en présence d'un ratio NO_2/NO_x de 1, la fraction de NO ayant été reconvertie en NO_2 après réaction avec le carbone se retrouve faible devant la concentration totale en dioxyde d'azote. De plus, certains auteurs ont montré que NO_2 peut inhiber l'oxydation de NO sur des sites de platine [14,15]. Une étude similaire en présence de 400 ppm de NO a ainsi été mise en œuvre afin de mieux apprécier le rôle du catalyseur sur l'oxydation du carbone.

1.2.2. Réactivité en présence de NO+O₂

Impact du broyage

L'évolution de la vitesse d'oxydation en fonction de la température pour le CB350 brut et broyé sous NO+O₂ est présentée en Figure V- 12. Les vitesses d'oxydation mesurées à 400 °C sont relevées dans le Tableau V- 4. Un effluent gazeux contenant 400 ppm de NO et 10 % de O₂ correspond à des conditions défavorables liées par exemple à une déficience en amont du DOC. Dans ces conditions, seul l'oxygène peut agir sur l'oxydation du carbone en absence de catalyseur FAP. En effet, l'ignition du CB350 brut n'apparaît qu'à partir de 400 °C sous NO+O₂ (Figure V- 12) contre 200 °C en présence de NO₂+O₂ (Figure V- 4). Sous ce mélange oxydant, aucune différence de réactivité significative n'est observée entre le CB350 brut et le CB350 broyé sur toute la plage de températures (Tableau V- 4 et Figure V- 12). Ainsi, par comparaison avec leur comportement sous NO₂+O₂ (Figure V- 4), il apparaît que seule la réaction C-NO₂ soit sensible à la granulométrie du noir carbone.

CB350		Pt-Pd/La-Al ₂ O ₃		Configuration	Vitesse spécifique d'oxydation (10 ⁻² mg/(s.g _{ini}))
Brut	Broyé	Brut	Broyé		
✓	✗	✗	✗	4	2,2
✗	✓	✗	✗	4	2,3
✓	✗	✓	✗	3S-A	3,8
✗	✓	✗	✓	3S-C	7,7
✗	✓	✗	✓	3M	8,8
✗	✓	✗	✓	4M	9,5

Tableau V- 4 : Vitesses spécifiques d'oxydation obtenues à 400 °C sous NO+O₂ pour les différentes configurations

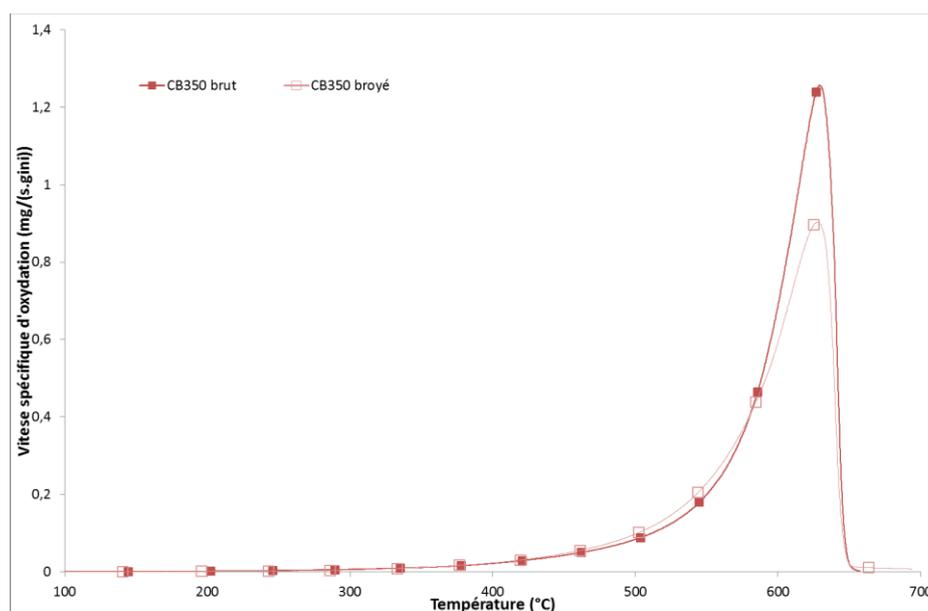


Figure V- 12 : Impact du broyage sur l'oxydation du CB350 sous NO+O₂

Impact du contact noir de carbone-catalyseur

L'étude de l'impact du contact noir de carbone-catalyseur sur la cinétique d'oxydation du CB350 sous $\text{NO}+\text{O}_2$ a été menée via l'étude des configurations 3S-A, 3S-C et 3M. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation pour ces trois configurations en fonction de la température est donnée en Figure V- 13. Les vitesses d'oxydation mesurées à 400 °C sont rassemblées dans le Tableau V- 4.

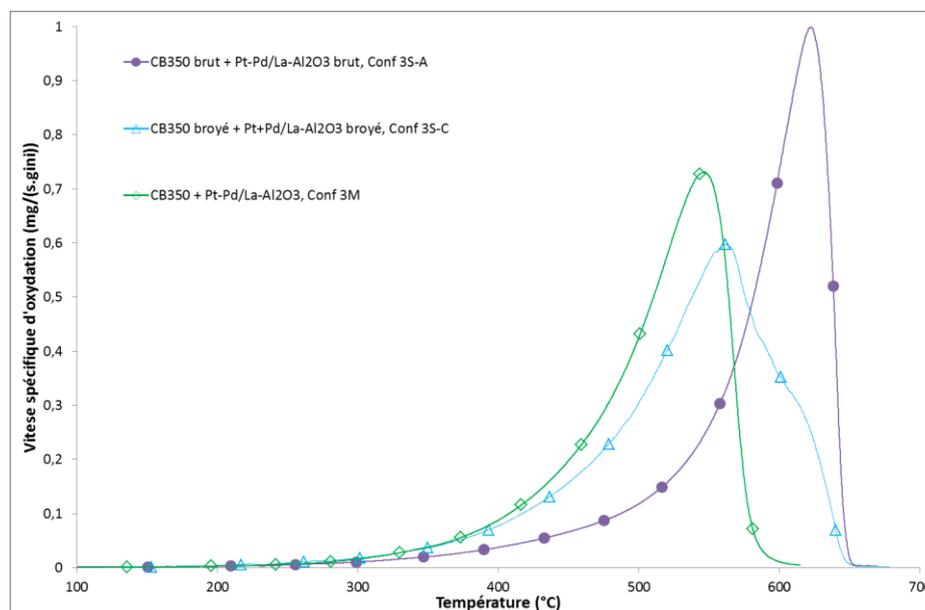


Figure V- 13 : Impact du contact noir de carbone-catalyseur sous $\text{NO}+\text{O}_2$

Contrairement aux résultats observés sous NO_2+O_2 , l'ajout de catalyseur au noir de carbone brut améliore sa réactivité sous $\text{NO}+\text{O}_2$, même si cet impact reste faible. En effet, sous ce mélange, une vitesse spécifique de $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/(\text{s.g}_{\text{ini}})$ a été mesurée à 400 °C pour le CB350 brut seul contre $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/(\text{s.g}_{\text{ini}})$ en présence de Pt-Pd/La- Al_2O_3 en configuration 3S-A.

Le broyage séparé du catalyseur et du noir de carbone entraîne une amélioration significative de la vitesse d'oxydation du carbone. En effet, à 400 °C, la vitesse spécifique d'oxydation mesurée pour la configuration 3S-C est de $7,7 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/(\text{s.g}_{\text{ini}})$ contre $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/(\text{s.g}_{\text{ini}})$ pour le CB350 broyé seul (Tableau V- 4). L'oxydation complète du noir de carbone est également obtenue à une température inférieure d'environ 50 °C. Le profil TPO de cette configuration présente un épaulement au-dessus de 600 °C (Figure V- 17). Ce phénomène déjà visible sous NO_2+O_2 correspond à une oxydation du carbone en deux étapes (Figure V- 6).

Quel que soit le mélange gazeux, le contact fort permet d'obtenir les meilleures vitesses spécifiques d'oxydation (Tableau V- 4 et Figure V- 13). La combustion du carbone est, dans cette configuration, entièrement catalysée et complète 40 °C avant les autres variantes de la configuration 3. En revanche, le catalyseur n'est pas capable d'oxyder la totalité du NO présent en NO_2 . En effet, malgré l'impact important de Pt-Pd/La- Al_2O_3 en configuration 3M, une réactivité équivalente à celle obtenue pour le CB350 broyé sans catalyseur sous NO_2+O_2 n'est pas atteinte ($v_{\text{spé}} = 12,9 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/(\text{s.g}_{\text{ini}})$, Tableau V- 2).

Impact de la dilution dans la silice

L'impact de la différence de configuration (3 ou 4) sous $\text{NO}+\text{O}_2$ a ensuite été recherché. Les profils TPO obtenus pour le CB350 en présence de Pt-Pd/La- Al_2O_3 en configuration 3M et 4M sous NO_2+O_2 sont donnés en Figure V- 14. Les vitesses spécifiques d'oxydation mesurées à 400 °C, sous ce mélange gazeux, pour les différentes configurations, sont données par le Tableau V- 4. A nouveau, une réactivité légèrement supérieure est obtenue grâce à la configuration 4M par rapport à la 3M (Figure V- 14). L'écart de réactivité entre les deux configurations est du même ordre de grandeur que celui obtenu sous NO_2+O_2 (Figure V- 10 et Tableau V- 2).

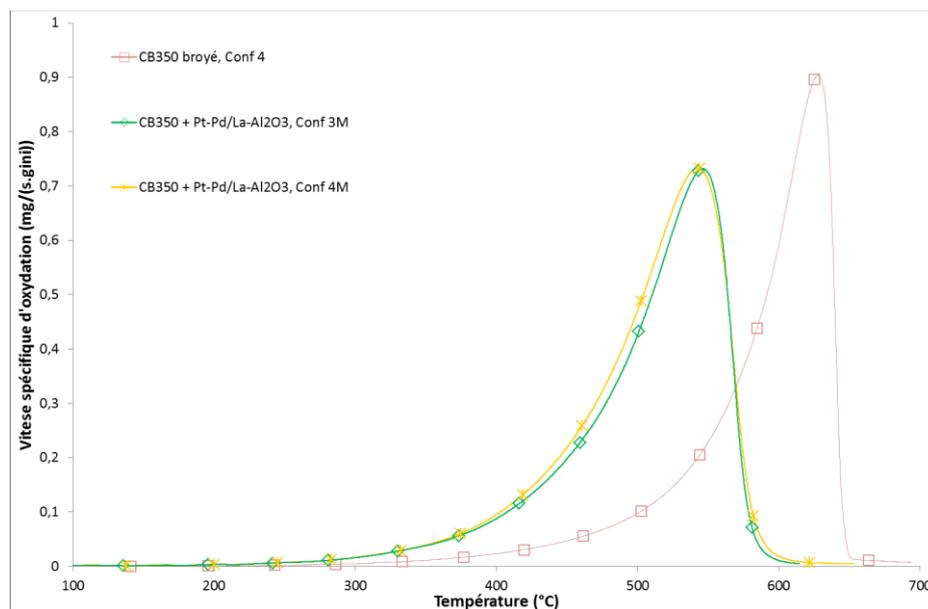


Figure V- 14 : Impact de la dilution dans la silice sous $\text{NO}+\text{O}_2$

Quel que soit le rapport NO_2/NO_x , il apparaît que la configuration optimale pour l'étude de l'oxydation catalysée du carbone soit la configuration 4M.

I.2.3. Réactivité en présence d'oxygène uniquement

Les différences de réactivité observées à hautes températures entre les configurations 3S-C et 3M sous NO_2+O_2 et $\text{NO}+\text{O}_2$ ont été attribuées à un impact sur la réaction $\text{C}-\text{O}_2$. En effet, Neri *et al.* [16] ont mis en évidence qu'un catalyseur à base de platine supporté sur de l'alumine est capable de participer à un mécanisme de dissociation de l'oxygène (Figure V- 15) lorsqu'il est placé en contact fort avec du carbone. Pt a la capacité de transférer un atome d'oxygène gazeux avec un O de l'alumine. L'oxygène ainsi activé peut ensuite réagir avec la suie. L'existence de cette réaction de dissociation de l'oxygène pourrait permettre d'expliquer les différences de réactivité observées entre les configurations 3M et 3S-C à hautes températures.

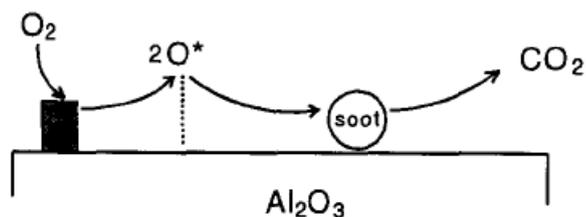


Figure V- 15 : Mécanisme de dissociation de l'oxygène sur Pt/Al₂O₃ selon Neri *et al.* [16]

Afin de valider cette hypothèse, l'oxydation catalysée du CB350 en configurations 3S-C et 3M a été réalisée sous un effluent gazeux contenant uniquement 10 % O₂ dans N₂. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation mesurée, en fonction de la température, pour les différentes configurations ainsi que pour l'échantillon brut est donnée en Figure V- 16.

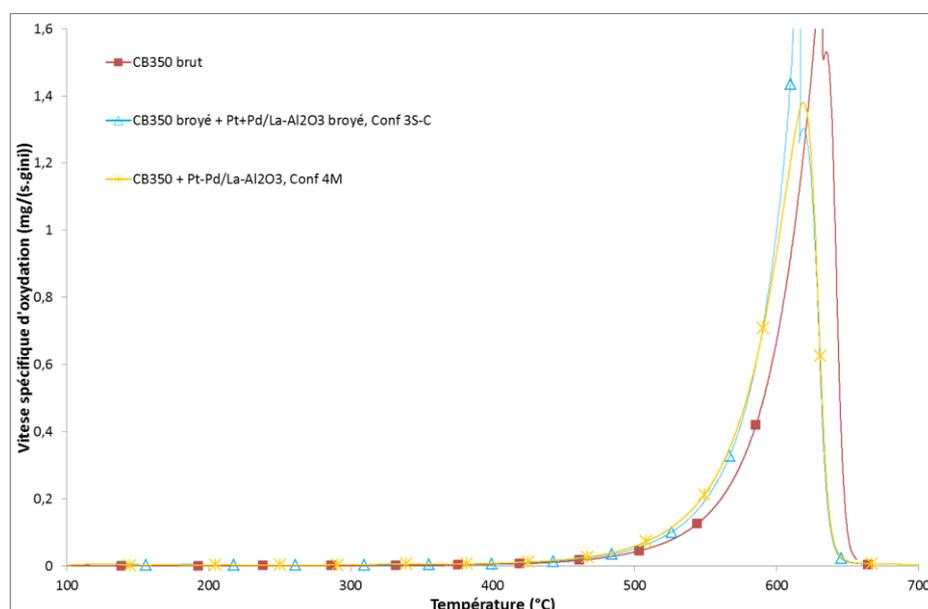


Figure V- 16 : Impact du broyage sur l'oxydation catalysée du CB350 sous O₂

La Figure V- 16 montre que l'ajout de catalyseur broyé à du noir de carbone broyé (Configuration 3S-C) permet de déplacer son pic d'oxydation d'une quinzaine de degrés vers les basses températures. Aucun oxyde d'azote n'étant présent dans l'effluent, seul O₂ peut servir d'agent oxydant dans ces conditions. Le contact noir de carbone-catalyseur créé par la configuration 3S-C semble ainsi suffisant pour mettre en place le mécanisme de dissociation de l'oxygène décrit par Neri *et al.* [16]. Lorsque que le CB350 et Pt-Pd/La-Al₂O₃ sont placés en contact fort (configuration 4M), aucune amélioration supplémentaire n'est observée. Cela signifie que la configuration 4M n'entraîne pas une plus grande participation du mécanisme de dissociation de l'oxygène par rapport à la configuration 3S-C. Ainsi, la meilleure oxydation observée en présence d'oxydes d'azote dans l'effluent lorsque les deux matériaux sont broyés au mortier ensemble semble plutôt liée à une amélioration de la réaction C-NO₂. Il est possible que, dans cette configuration, le catalyseur permette de favoriser, pour des températures supérieures à 450 °C, la réaction C-NO₂.

I.2.4. Réactivité en présence d'eau

L'eau est connue pour catalyser l'oxydation du carbone par NO_2 [1,17,18]. L'existence d'une interaction entre l'eau et Pt-Pd/La- Al_2O_3 a été recherchée. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température, mesurée pour le CB350 en configuration 4M avec le catalyseur, en présence ou non d'eau sous NO_2+O_2 et $\text{NO}+\text{O}_2$, est donnée en Figure V- 17. Les vitesses d'oxydation relevées à 400 °C sont données dans le Tableau V- 5.

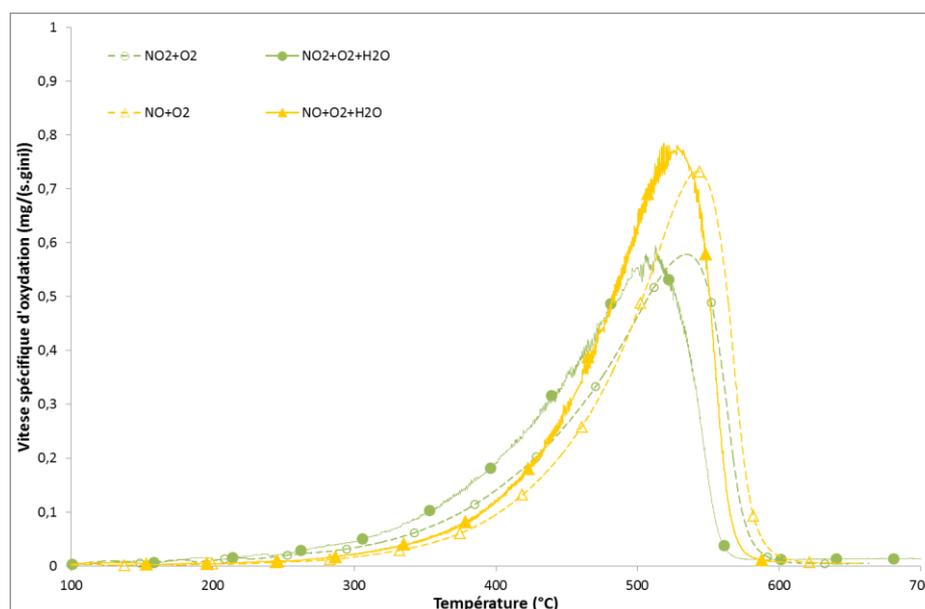


Figure V- 17 : Impact de la présence d'eau sur l'activité du catalyseur en configuration 4M

Mélange oxydant	Vitesse spécifique d'oxydation (10^{-2} mg/(s.g _{ini}))
NO_2+O_2	14,0
$\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	19,1
$\text{NO}+\text{O}_2$	9,5
$\text{NO}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	12,8

Tableau V- 5 : Vitesses d'oxydation à 400 °C de la configuration 4M en présence ou non d'eau sous NO_2+O_2 et $\text{NO}+\text{O}_2$

Quel que soit le mélange oxydant initial (NO_2+O_2 ou $\text{NO}+\text{O}_2$), l'ajout d'eau à l'effluent gazeux catalyse l'oxydation du carbone sur toute la plage de températures. En effet, la combustion complète du CB350 avec le catalyseur en configuration 4M en présence d'eau a lieu environ 40 °C en-dessous de celle en absence d'eau. L'effet catalytique de H_2O semble se cumuler à celui de Pt-Pd/La- Al_2O_3 . Ce comportement est en accord avec les observations faites par Jeguirim *et al.* [1,2] au cours de l'oxydation en isotherme de noir de carbone en présence d'un catalyseur Pt/ Al_2O_3 commercial.

Il est également à noter que l'effet bénéfique lié à l'eau est identique pour les deux mélanges. En effet, en présence de H_2O , une augmentation de la vitesse spécifique de 36 % et 35 % est observée, à 400 °C, pour, respectivement, les mélanges gazeux NO_2+O_2 et $\text{NO}+\text{O}_2$. Dans le cas du CB350 brut sans catalyseur, l'ajout d'eau au mélange gazeux NO_2+O_2 permet une amélioration de la vitesse spécifique d'environ 31 % à 400 °C. Il semble alors que l'effet bénéfique de l'eau s'additionne simplement à l'effet catalytique de Pt-Pd/La- Al_2O_3 .

I.3. Comparaison des performances avec des catalyseurs commerciaux

Pour valider les performances du catalyseur synthétisé en laboratoire, l'oxydation de la suie diesel modèle en présence de deux catalyseurs commerciaux a été réalisée. Ces derniers ont été fournis par Renault-Volvo Trucks sous la forme de monolithe. Ils correspondent à un catalyseur neuf (noté DPF1) et à un catalyseur ayant déjà subi plusieurs heures de roulage et contenant quelques cendres (nommé DPF2). Les monolithes ont été broyés puis tamisés afin de conserver la fraction comprise entre 250 et 355 μm . Il est à noter que la teneur réelle en métaux nobles des catalyseurs n'est pas connue. En revanche, en se basant sur les teneurs commerciales classiques de ce type de catalyseur à washcoat ($\sim 2\text{g}/\text{ft}^3$ de monolithe) et les masses volumiques des deux monolithes, il a été estimé que DPF1 et DPF2 contiennent entre 0,01 et 0,03 wt% de métaux nobles (platine et palladium).

Les conditions d'étude en présence de catalyseur ont dû être légèrement modifiées afin de minimiser les écarts en nombre de sites actifs entre les catalyseurs commerciaux et celui préparé en laboratoire. Il a tout de même été décidé de ne pas induire trop de variations sur la hauteur de lit afin de ne pas trop s'écarter des conditions d'étude initiales. Ainsi l'oxydation catalysée du CB350 en présence des deux catalyseurs commerciaux a été réalisée sous $\text{NO}+\text{O}_2$ en mélangeant à la spatule 500 mg de DPF1 ou DPF2 avec 15 mg de carbone. Il est à noter que dans cette configuration, un facteur 5 existe toujours entre les quantités de métaux précieux (mp) des deux types de catalyseurs (0,11 mg de mp/15 mg CB pour les commerciaux contre 0,5 mg de mp/15 mg CB pour Pt-Pd/ Al_2O_3).

La Figure V- 18 présente l'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation du CB350 en présence du catalyseur synthétisé en laboratoire en configuration 3S-A et en présence de 500 mg de DPF1 ou DPF2.

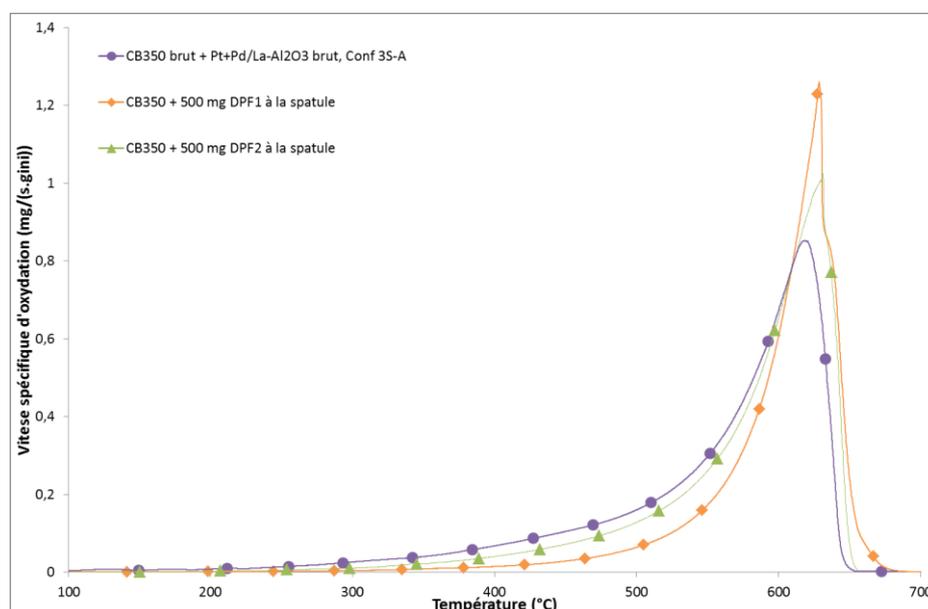


Figure V- 18 : Profils TPO sous $\text{NO}+\text{O}_2$ de l'oxydation catalysée du CB350 en présence du catalyseur préparé en laboratoire et des catalyseurs commerciaux

La Figure V- 18 montre que les deux catalyseurs commerciaux ne possèdent pas la même réactivité sur toute la plage de températures. En effet, entre 300 et 600 °C, DPF2 présente de plus grandes vitesses spécifiques d'oxydation du carbone. Cette différence de réactivité peut être attribuée à une différence de teneurs en sites métalliques catalytiques mais également à la présence de cendres dans DPF2. En effet, il a été montré que les cendres contiennent des éléments inorganiques pouvant jouer le rôle de catalyseur d'oxydation du carbone.

Le catalyseur préparé en laboratoire montre une réactivité très proche de DPF2. Bien que ce dernier possède cinq fois moins de sites actifs que Pt-Pd/La-Al₂O₃, la présence de cendres peut améliorer sa réactivité. Il est également à noter que la formulation des catalyseurs commerciaux n'est pas connue. Ces derniers peuvent ainsi contenir de nombreux éléments comme des stabilisants entraînant une meilleure efficacité. Il semble alors que le catalyseur simplifié Pt-Pd synthétisé ici en laboratoire soit représentatif des catalyseurs commerciaux composant les filtres à particules qui ont pour rôle principal de convertir NO en NO₂.

I.4. Oxydation catalysée de suies modèles dopées

I.4.1. Suies modèles dopées par Na

Impact du broyage

L'impact du broyage sur la suie modèle dopée a dans un premier temps été recherché. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température du CB-0,5Na brut et broyé est donnée en Figure V- 19. Les vitesses d'oxydation relevées à 400 °C sont données dans le Tableau V- 6.

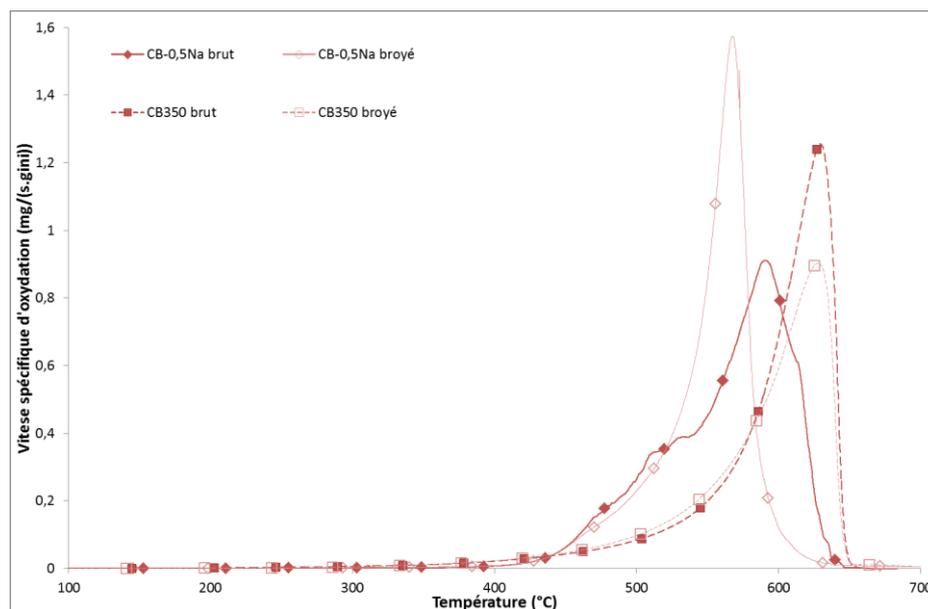


Figure V- 19 : Impact du broyage sur la réactivité du CB-0,5Na sous NO+O₂

CB-0,5Na		Pt-Pd/La-Al ₂ O ₃		Configuration	Vitesse spécifique d'oxydation (10 ⁻² mg/(s.g _{ini}))
Brut	Broyé	Brut	Broyé		
✓	✗	✗	✗	4	0,8
✗	✓	✗	✗	4	0,9
✓	✗	✓	✗	3S-A	6,8
✗	✓	✗	✓	4M	20,1

Tableau V- 6 : Vitesses spécifiques d'oxydation obtenues à 400 °C sous NO+O₂ pour les différentes configurations avec CB-0,5Na

Contrairement au CB350, il apparaît, sous NO+O₂, une différence de réactivité entre les CB-0,5Na brut et broyé. En effet, le CB-0,5Na broyé s'oxyde plus vite que son équivalent brut au-delà de 520 °C et sa combustion complète est obtenue plus rapidement. L'effet catalytique de Na sur la réaction C-O₂ semble ainsi accentué lorsque la granulométrie est faible.

Impact du contact noir de carbone-catalyseur

L'impact du contact noir de carbone-catalyseur dans le cas de l'oxydation catalysée d'une suie modèle dopée au sodium a été évalué via l'étude des configurations 3S-A et 4M. L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température mesurée, sous NO+O₂, pour le CB-0,5Na en présence de Pt-Pd/La-Al₂O₃ dans ces deux configurations, est donnée en Figure V- 20. Les vitesses d'oxydation relevées à 400 °C sont données dans le Tableau V- 6.

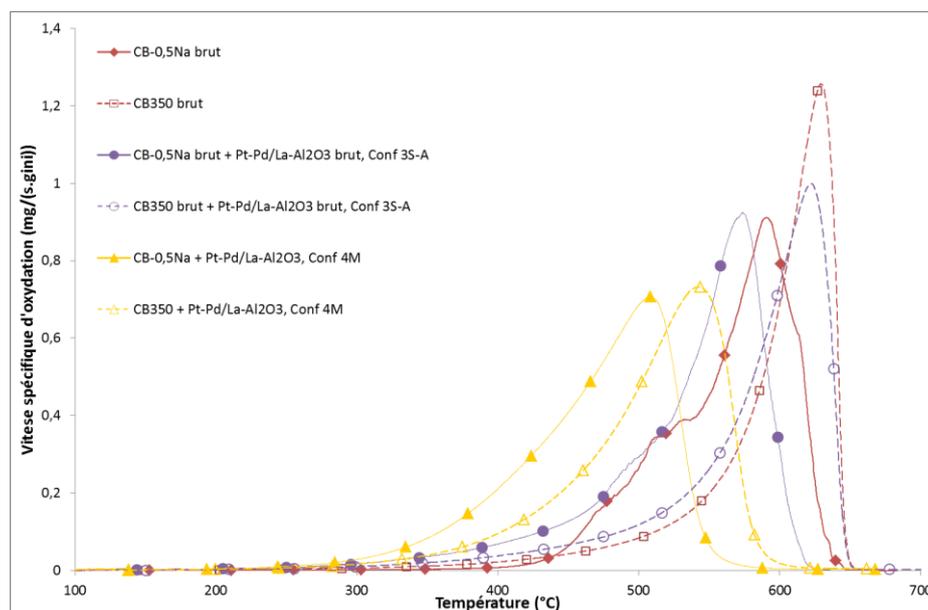


Figure V- 20 : Impact du contact noir de carbone-catalyseur sur l'oxydation catalysée du CB-0,5Na sous NO+O₂

Lorsque que le CB-0,5Na est placé en contact faible avec Pt-Pd/La-Al₂O₃ (Configuration 3S-A), un effet catalytique significatif est observé par rapport au CB350. En effet, la combustion complète du CB-0,5Na brut est obtenue à plus basses températures en présence de catalyseur (décalage de 25 °C), alors que dans le cas du CB350 brut aucune modification de la température de combustion totale n'est observée grâce au catalyseur. A 400 °C, la présence de Pt-Pd/La-Al₂O₃ en contact faible avec le CB-0,5Na brut permet de multiplier sa vitesse d'oxydation par 8,5 contre un facteur de 0,6 pour le CB350 brut. Les métaux alcalins sont connus pour augmenter l'activité catalytique d'un

catalyseur via une augmentation du contact entre ce dernier et la suie. En effet, ces éléments sont très mobiles et sont également capables de mouiller la surface (point de fusion bas) [19–23]. Il est alors possible que les 0,5 wt% de sodium présents sur la surface du noir de carbone améliorent son contact avec Pt-Pd/La-Al₂O₃, favorisant ainsi l'oxydation catalysée du CB-0,5Na.

L'impact global du catalyseur en contact fort sur l'oxydation du CB350 et du CB-0,5Na est en revanche du même ordre de grandeur pour les deux échantillons sous NO+O₂. En effet, la température de maximum de pic est décalée de 80 °C vers les basses températures dans le cas de l'échantillon dopé au sodium et de 90 °C pour l'échantillon de référence. A basses températures, dans le domaine de la régénération passive, un impact plus marqué du catalyseur en contact fort est observé pour le CB-0,5Na. En effet, $v_{spé}$ est multipliée par 4 en présence seule du catalyseur (CB350) contre un facteur 25 en présence simultanée de Na et du catalyseur (CB-0,5Na).

L'étude de l'oxydation catalysée d'une suie modèle dopée par Na montre que la présence de cet élément semble améliorer l'impact de Pt-Pd/La-Al₂O₃ via une augmentation du contact noir de carbone-catalyseur. La présence d'éléments inorganiques dans la composition des suies réelles pourrait alors permettre d'améliorer les performances des FAP catalysés.

I.4.2. Suies modèles dopées par P

Impact du broyage

L'étude de l'impact du broyage sur la réactivité du CB-0,5P a été évaluée sous NO+O₂ et NO+O₂+H₂O. Les vitesses spécifiques d'oxydation mesurées à 400 °C ainsi que les profils TPO obtenus pour le CB-0,5P brut et broyé sous les deux mélanges gazeux sont respectivement donnés par le Tableau V- 7 et la Figure V- 21.

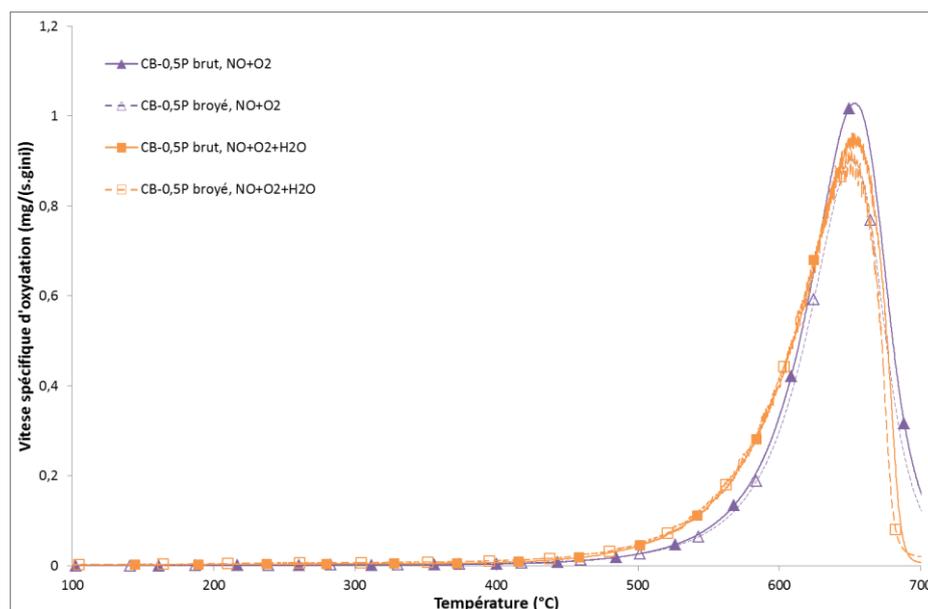


Figure V- 21 : Impact du broyage sur la réactivité de CB-0,5P sous NO+O₂ et NO+O₂+H₂O

CB-0,5P		Mélange gazeux	Vitesse spécifique d'oxydation (10^{-2} mg/(s.g _{ini}))
Brut	Broyé		
✓	✗	NO+O ₂	0,4
✗	✓	NO+O ₂	0,5
✓	✗	NO+O ₂ +H ₂ O	0,7
✗	✓	NO+O ₂ +H ₂ O	1,1

Tableau V- 7 : Vitesses spécifiques d'oxydation obtenues à 400 °C sous différents mélanges gazeux avec CB-0,5P brut ou broyé

La Figure V- 21 montre que l'ajout d'eau à un effluent contenant NO+O₂ permet d'augmenter légèrement les vitesses spécifiques d'oxydation du CB-0,5P entre 450 et 600 °C. De plus, la combustion complète de l'échantillon est obtenue avant 700 °C en présence d'eau.

Quel que soit le mélange gazeux, il ressort que le broyage du CB-0,5P a très peu d'impact sur sa cinétique d'oxydation, comme observé précédemment pour le CB350. Ainsi, contrairement au sodium, une meilleure oxydation du carbone broyé n'est pas obtenue en présence de phosphore que le mélange contienne ou non de l'eau.

Impact du contact noir de carbone-catalyseur

L'impact du catalyseur, en configurations 3S-A et 4M, sur l'oxydation du noir de carbone dopé au phosphore a dans un premier temps été évalué sous un effluent gazeux contenant NO+O₂. La Figure V- 22 présente les profils TPO obtenus pour les deux configurations et le Tableau V- 8 rassemble les vitesses spécifiques d'oxydation relevées à 400 °C.

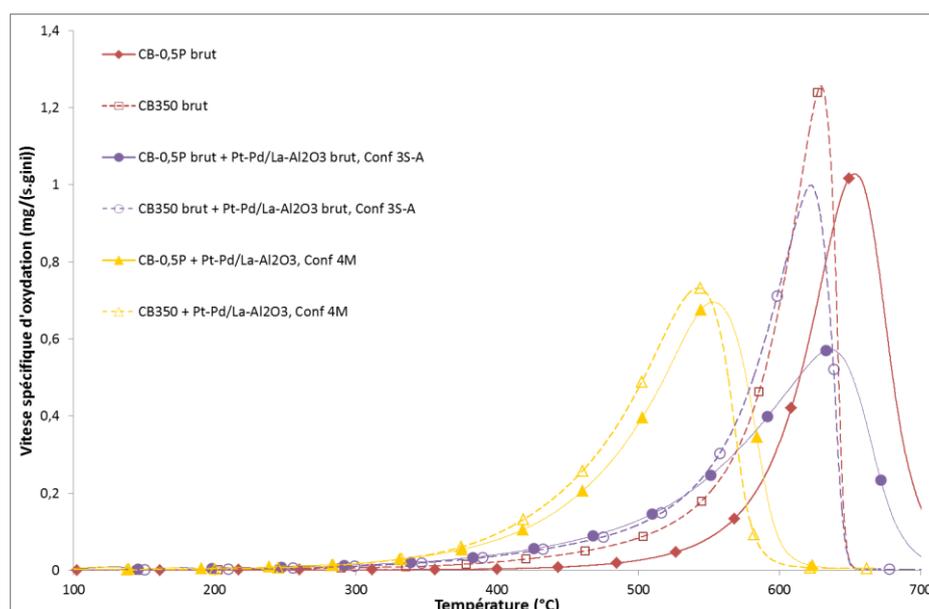


Figure V- 22 : Impact du contact noir de carbone-catalyseur sur l'oxydation catalysée du CB-0,5P sous NO+O₂

CB-0,5P		Pt-Pd/La-Al ₂ O ₃		Configuration	Mélange gazeux	Vitesse spécifique d'oxydation (10 ⁻² mg/(s.g _{ini}))
Brut	Broyé	Brut	Broyé			
✓	✗	✓	✗	3S-A	NO+O ₂	4,0
✗	✓	✗	✓	4M	NO+O ₂	7,9
✓	✗	✓	✗	3S-A	NO+O ₂ +H ₂ O	3,8
✗	✓	✗	✓	4M	NO+O ₂ +H ₂ O	10,0

Tableau V- 8 : Vitesses spécifiques d'oxydation obtenues à 400 °C pour l'oxydation catalysée du CB-0,5P sous différents mélanges gazeux

Pour rappel, l'ajout de Pt-Pd/La-Al₂O₃ en contact faible (Conf 3S-A) au CB350 permet de multiplier par 1,7 la vitesse spécifique d'oxydation à 400 °C sous NO+O₂ (Tableau V- 4). Dans les mêmes conditions, en présence de phosphore dans la composition du carbone, le catalyseur permet de multiplier cette vitesse par un facteur 10 (Tableau V- 8). La Figure V- 22 montre que le catalyseur semble avoir plus d'impact sur l'oxydation du CB-0,5P que sur le CB350 pour une température inférieure à 600 °C. A l'instar du sodium, il est possible que le phosphore améliore le contact entre le carbone et le catalyseur. En revanche, dans cette configuration, l'action du catalyseur n'est tout de même pas suffisante pour obtenir une combustion complète de l'échantillon dopé au P en-dessous de 700 °C.

En contact fort (Conf 4M), le catalyseur permet de décaler d'environ 100 °C vers les basses températures le maximum de pic pour l'oxydation du CB-0,5P (Figure V- 22) comme observé pour le CB-0,5Na et le CB350 (Figure V- 20). Ainsi, la présence de catalyseur en contact fort semble entraîner une amélioration du même ordre de grandeur, quel que soit l'échantillon carboné. Dans le cas du CB-0,5P, l'ajout de Pt-Pd/La-Al₂O₃ en configuration 4M permet d'oxyder entièrement l'échantillon via la réaction C-NO₂, contrant ainsi les difficultés d'oxydation à hautes températures (inhibition de la réaction C-O₂ par P).

Vu l'effet bénéfique de P sur la réaction C-NO₂-H₂O, l'oxydation catalysée du CB-0,5P a également été étudiée sous un effluent gazeux contenant NO+O₂+H₂O. Les vitesses spécifiques d'oxydation relevées à 400 °C sont données par le Tableau V- 8 et les profils TPO par la Figure V- 23.

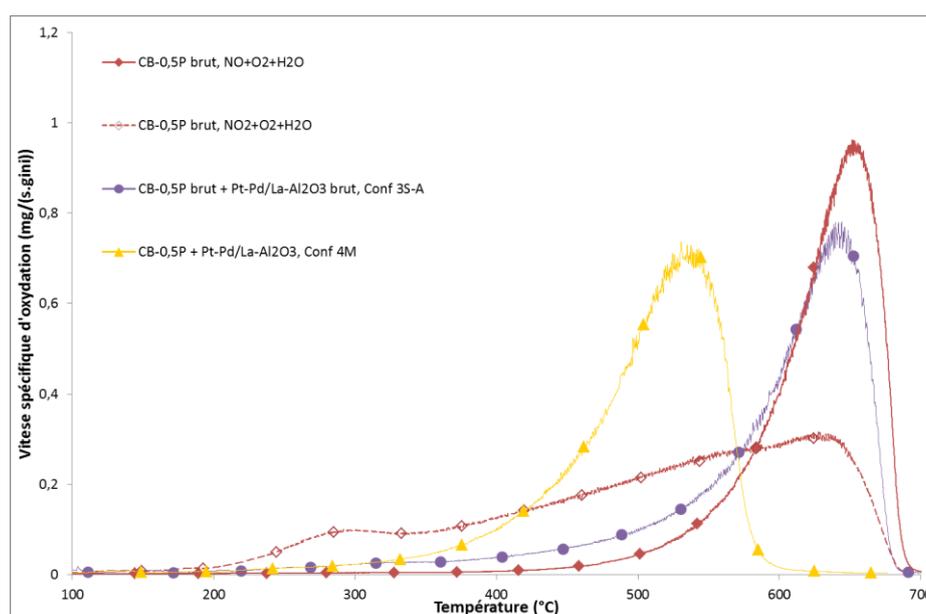


Figure V- 23 : Impact du contact noir de carbone-catalyseur sur l'oxydation catalysée du CB-0,5P sous NO+O₂+H₂O

L'ajout d'eau à l'effluent gazeux ne semble pas modifier l'impact du catalyseur sur l'oxydation du CB-0,5P. En effet, en contact faible de plus grandes vitesses spécifiques d'oxydation sont à nouveau obtenues pour une température inférieure à 600 °C, et en contact fort, l'oxydation complète de l'échantillon est atteinte avant 600 °C. En revanche, le fort effet catalytique de P sur la réaction C-NO₂ observé sous NO₂+O₂+H₂O n'est pas retrouvé en présence de catalyseur sous NO+O₂+H₂O. Il est alors possible que la concentration en NO₂ obtenue via l'oxydation de NO soit trop faible pour pouvoir apprécier l'effet catalytique du phosphore sur la réaction C-NO₂-H₂O. Il est également possible que la présence de catalyseur ne favorise pas cette réaction impliquant P.

Il a été montré précédemment, dans le cas du CB350, que l'effet catalytique de l'eau s'additionnait à celui du catalyseur en configuration 4M et ce quel que soit le mélange gazeux initial (NO+O₂ ou NO₂+O₂). Dans le cas du CB-0,5P brut, l'ajout d'eau au mélange gazeux NO₂+O₂ permet d'augmenter la vitesse spécifique d'oxydation à 400 °C de 34 %. En présence de catalyseur en configuration 4M, l'amélioration liée à l'eau pour un mélange gazeux contenant NO+O₂ est de 27 % à 400 °C. Ainsi, pour le CB-0,5P, il semble que l'augmentation de la vitesse spécifique liée à l'ajout de H₂O soit également du même ordre de grandeur que l'on soit ou non en présence de catalyseur.

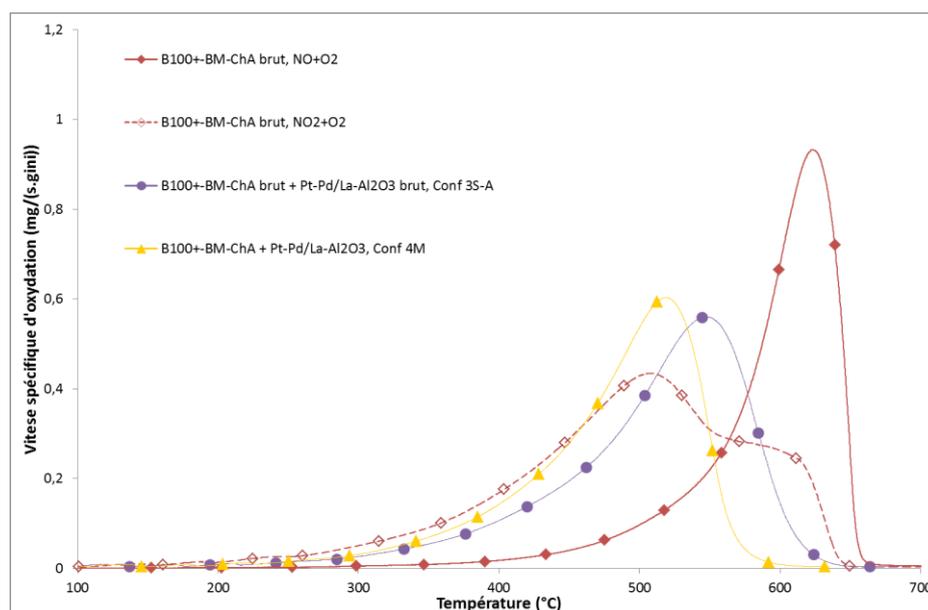
I.5. Oxydation de suies diesel réelles

L'étude de la réactivité du catalyseur vis-à-vis de l'oxydation de suies diesel réelles a été réalisée. Afin d'étudier également l'impact des éléments inorganiques pouvant se trouver dans la composition des suies, l'étude a été portée sur l'oxydation catalysée des suies B100⁺-BM-ChA et B100⁺⁺-BM-ChA (voir chapitre 4). Les deux types de contact noir de carbone-catalyseur faible (Configuration 3S-A) et fort (Configuration 4M) ont été testés. Enfin, l'oxydation catalysée des suies a été expérimentée sous NO+O₂ ainsi que sous NO+O₂+H₂O afin d'évaluer un possible impact du phosphore.

La granulométrie des suies diesel brutes étant très faible, l'étude de l'impact du broyage n'a pas été réalisée pour ces dernières.

I.5.1. Réactivité sous NO+O₂

L'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation en fonction de la température, mesurée au cours de l'oxydation catalysée de la suie B100⁺-BM-ChA sous NO+O₂, en configuration 3S-A et 4M, est donnée en Figure V- 22. Les vitesses spécifiques d'oxydation, relevées à 400 °C, sont données dans le Tableau V- 9.


 Figure V- 24 : Impact du contact noir de carbone-catalyseur sur l'oxydation catalysée de B100⁺-BM-ChA sous NO+O₂

B100 ⁺ -BM-ChA		Pt-Pd/La-Al ₂ O ₃		Configuration	Vitesse spécifique d'oxydation (10 ⁻² mg/(s.g _{ini}))
Brut	Broyé	Brut	Broyé		
✓	✗	✗	✗	4	1,7
✓	✗	✗	✗	4 (NO ₂ +O ₂)	16,9
✓	✗	✓	✗	3S-A	10,3
✗	✓	✗	✓	4M	14,5

 Tableau V- 9 : Vitesses spécifiques d'oxydation obtenues à 400 °C sous NO+O₂ pour les différentes configurations avec B100⁺-BM-ChA

L'oxydation catalysée du CB350 en configuration 3S-A sous NO+O₂ avait montré un impact faible du catalyseur (Figures V-16 et V-17). Contrairement au comportement observé avec la suie diesel modèle, l'ajout de catalyseur en contact faible à la suie B100⁺-BM-ChA permet d'abaisser la température de combustion complète de la suie d'environ 25 °C. De plus, la vitesse spécifique d'oxydation de B100⁺-BM-ChA est multipliée par 6 à 400 °C en présence de catalyseur en configuration 3S-A (Tableau V- 9). Dans le cas du CB350, la vitesse n'était même pas doublée (Tableau V- 4). Ce meilleur impact du catalyseur sur l'oxydation de la suie peut être lié à sa part d'éléments inorganiques (1,16 wt% de Ca) qui peut entraîner une amélioration du contact comme observé avec CB-0,5Na ainsi qu'à une différence de structure entre les suies diesel réelles et modèles. Il est également à noter que la suie diesel brute possède une granulométrie plus faible que le CB350 brut pouvant alors entraîner une plus grande réactivité vis-à-vis de la réaction C-NO₂ (voir I.2.1 - Impact du broyage).

Lorsque le catalyseur est placé en contact fort avec B100⁺-BM-ChA (Configuration 4M) une meilleure réactivité est encore obtenue. En effet, la combustion totale de la suie est atteinte avant 600 °C. Pour une température supérieure à 450 °C, la suie en présence de catalyseur en configuration 4M sous NO+O₂ est plus réactive que la suie seule sous NO₂+O₂. Cela peut être lié au fait qu'une même molécule de NO peut, en présence de catalyseur, participer plusieurs fois à la réaction d'oxydation du carbone. Comme observé précédemment pour les suies modèles, il semble que l'impact du catalyseur, en contact fort, sur la température de maximum de pic, est similaire quel que soit

l'échantillon. En effet, cette température est déplacée pour B100⁺-BM-ChA d'une centaine de degrés (115 °C) vers les basses températures.

L'oxydation non catalysée de la suie brute sous NO₂+O₂ se fait en deux étapes. Dans le chapitre précédent, il a été supposé que cette oxydation en deux temps est liée à la présence de différents types de sites carbonés possédant différentes réactivités. La présence de catalyseur en contact fort permet à la suie d'être totalement oxydée par NO₂. La configuration 3S-A présente un seul pic intermédiaire, laissant supposer la participation des deux réactions à part égale.

Les mêmes expériences ont ensuite été réalisées avec la suie B100⁺⁺-BM-ChA. Les profils TPO obtenus sont donnés par la Figure V- 25 et les vitesses spécifiques d'oxydation relevées à 400 °C sont rassemblées dans le Tableau V- 10.

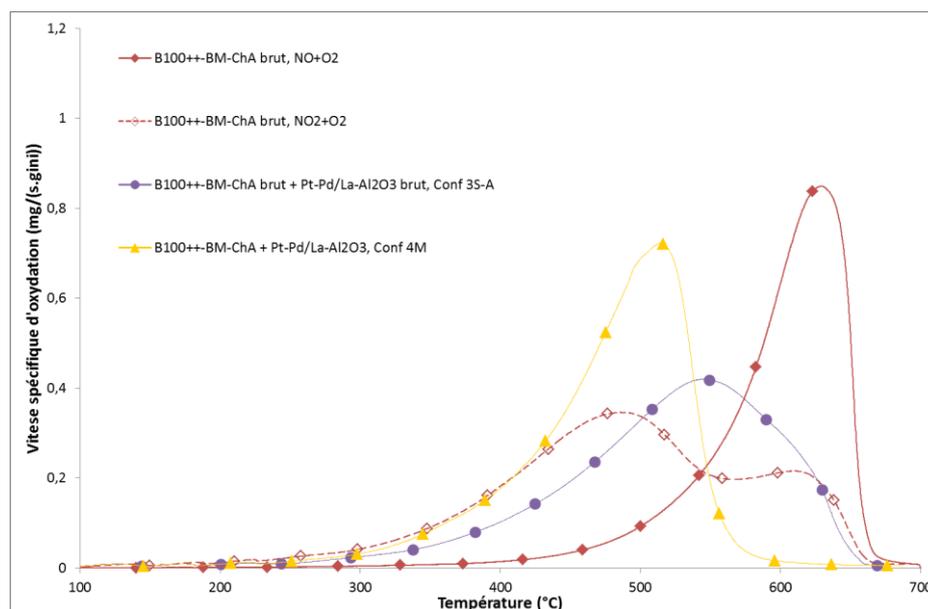


Figure V- 25 : Impact du contact noir de carbone-catalyseur sur l'oxydation catalysée de B100⁺⁺-BM-ChA sous NO+O₂

B100 ⁺⁺ -BM-ChA		Pt-Pd/La-Al ₂ O ₃		Configuration	Vitesse spécifique d'oxydation (10 ⁻² mg/(s.g.ini))
Brut	Broyé	Brut	Broyé		
✓	✗	✗	✗	4	1,4
✓	✗	✗	✗	4 (NO ₂ +O ₂)	18,2
✓	✗	✓	✗	3S-A	10,2
✗	✓	✗	✓	4M	17,7

Tableau V- 10 : Vitesses spécifiques d'oxydation obtenues à 400 °C sous NO+O₂ pour les différentes configurations avec B100⁺⁺-BM-ChA

Les comportements de la suie B100⁺⁺-BM-ChA en présence de catalyseur sont similaires à ceux observés pour la suie B100⁺-BM-ChA. En effet, sous NO+O₂, l'ordre de réactivité : non catalysée < Conf 3S-A < Conf 4 M, est retrouvé. De plus, la combustion totale par la réaction C-NO₂ en configuration 4M et celle intermédiaire pour la configuration 3S-A sont également retrouvées. La forte réactivité observée pour cette suie en contact faible peut-être liée soit à sa granulométrie soit à une différence de structure ou encore à une amélioration du contact via la présence de potassium en grande quantité (1,17 wt%) et/ou de phosphore (0,89 wt%).

Avec la suie B100⁺⁺-BM-ChA, le profil TPO obtenu en configuration 3S-A présente désormais un épaulement à hautes températures proche du pic caractéristique de la réaction C-O₂. Ce retard de combustion par rapport à la suie précédente pourrait être attribué à l'effet inhibiteur du phosphore contenu dans la suie B100⁺⁺-BM-ChA (0,89 wt% P). En effet, comme observé lors de l'oxydation catalysée de CB-0,5P, la présence de catalyseur en contact faible ne suffit pas à contrer l'inhibition de P sur la réaction C-O₂.

Enfin, Neri *et al.* [16] ont montré que le platine était capable d'oxyder la part de volatils des suies diesel réelles. Dans le cas de B100⁺-BM-ChA et B100⁺⁺-BM-ChA, aucun épaulement à basse température n'a été observé. De plus, une conversion plus élevée des suies n'a pas été atteinte en présence de catalyseur. Il semble alors que Pt-Pd/La-Al₂O₃ ne soit pas capable d'oxyder la part de volatils des suies étudiées ici.

I.5.2. Réactivité en présence d'eau

La suie provenant du biocarburant fortement dopé en K et P (B100⁺⁺-BM-ChA) a montré en TPO sous NO₂+O₂+H₂O une réactivité particulière liée aux éléments inorganiques qu'elle contient (voir chapitre 4). Il a alors été décidé d'évaluer également son oxydation catalysée en contact faible et fort en présence d'eau. Le Tableau V- 11 rassemble les vitesses spécifiques d'oxydation relevées à 400 °C et la Figure V- 26 présente les profils TPO obtenus.

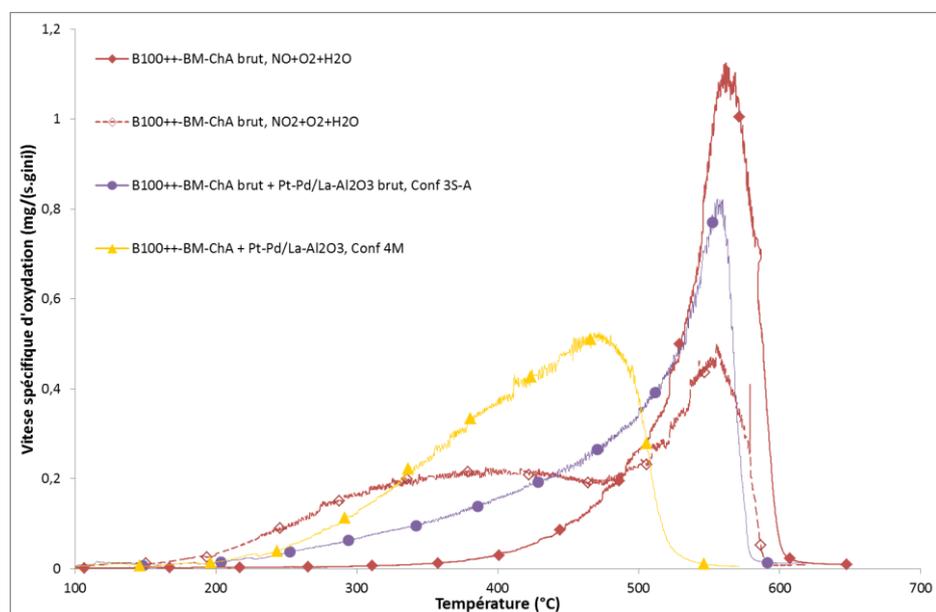


Figure V- 26 : Impact du contact noir de carbone-catalyseur sur l'oxydation catalysée de B100⁺⁺-BM-ChA sous NO+O₂+H₂O

B100 ⁺⁺ -BM-ChA		Pt-Pd/La-Al ₂ O ₃		Configuration	Vitesse spécifique d'oxydation (10 ⁻² mg/(s.g _{ini}))
Brut	Broyé	Brut	Broyé		
✓	✗	✗	✗	4	3,0
✓	✗	✗	✗	4 (NO ₂ +O ₂ +H ₂ O)	21,6
✓	✗	✓	✗	3S-A	15,7
✗	✓	✗	✓	4M	36,5

Tableau V- 11 : Vitesses spécifiques d'oxydation obtenues à 400 °C sous NO+O₂+H₂O pour les différentes configurations avec B100⁺⁺-BM-ChA

La présence d'eau dans un effluent gazeux contenant NO+O₂ permet de décaler la combustion complète de la suie B100⁺⁺-BM-ChA brute d'environ 50 °C vers les basses températures. De plus, les faibles émissions en CO et CO₂ mesurées pour des températures inférieures à 500 °C sous NO+O₂+H₂O, permet de confirmer que la forte réactivité observée pour ces températures sous NO₂+O₂+H₂O est bien liée à la présence de P dans la suie catalysant la réaction C-NO₂-H₂O.

L'ajout de catalyseur en contact faible à la suie B100⁺⁺-BM-ChA permet d'augmenter significativement sa vitesse d'oxydation pour des températures inférieures à 500 °C sous un effluent gazeux contenant NO+O₂+H₂O. En effet, à 400 °C $v_{spé}$ est multipliée par 5 en présence de Pt-Pd/La-Al₂O₃ en configuration 3S-A (Tableau V- 11). En revanche, la présence de catalyseur dans cette configuration ne suffit pas à atteindre, à basses températures (T < 400 °C), les vitesses spécifiques obtenues lors de l'oxydation non catalysée de la suie sous un effluent contenant NO₂+O₂+H₂O (Figure V- 26). Lors de l'oxydation catalysée de la suie diesel modèle dopée au phosphore, il avait été supposé que la concentration en NO₂ était trop faible pour apprécier l'effet catalytique de P sur la réaction C-NO₂-H₂O ou bien que ce dernier était inhibé par la présence du catalyseur. Le fort gain de réactivité obtenue en présence de catalyseur pour la suie B100⁺⁺-BM-ChA sous NO+O₂+H₂O semble plutôt valider la première hypothèse. De plus, le phosphore est présent en plus grande quantité dans la suie réelle (0,89 wt%) par rapport à la suie modèle (0,5 wt%), l'effet catalytique de P est également plus important.

Contrairement à l'oxydation catalysée en configuration 4M du CB-0,5P (Figure V- 23), celle de la suie B100⁺⁺-BM-ChA présente de fortes vitesses spécifiques d'oxydation à basses températures (Figure V- 26). En effet, en contact fort, la vitesse spécifique de l'oxydation catalysée de B100⁺⁺-BM-ChA atteint les 36,5.10⁻² mg/(s.g_{ini}) (Tableau V- 11). Ainsi, comme déjà observé en présence de catalyseur en contact faible, l'effet catalytique de P sur la réaction C-NO₂-H₂O est plus visible en contact fort, dans le cas de la suie diesel réelle que dans le cas de la suie diesel modèle.

L'additivité de l'effet catalytique de l'eau à l'effet catalytique de Pt-Pd/La-Al₂O₃ mis en évidence pour les suies diesel modèles n'est pas retrouvée ici. En effet, dans le cas de l'oxydation de la suie brute sous NO₂+O₂, l'amélioration liée à l'ajout d'eau s'élève à 19 %. En présence de catalyseur en configuration 4M sous NO+O₂, la présence de H₂O dans l'effluent double la vitesse d'oxydation (+ 106 %). Cette différence de comportement peut être liée à la différence de caractéristiques des suies diesel modèles et réelles (SOF, cendres, ...). Il est également possible qu'une sorte de synergie entre P-K-Pt et l'eau ait lieu.

I.5. Interprétation des résultats

L'oxydation catalysée de suies diesel modèles et réelles, en TPO et en isotherme, a permis de mettre en évidence les paramètres clés influençant sur l'activité catalytique de Pt-Pd/La-Al₂O₃ : la granulométrie, la structure, le contact et la configuration. Plusieurs hypothèses et interprétations sont proposées via les Figures V-27 à V-29 pour expliquer les phénomènes décrits précédemment.

Impact du broyage et de la granulométrie du carbone

Les différentes expériences ont montré que la diminution de la granulométrie du carbone impacte fortement les vitesses spécifiques d'oxydation sous NO₂+O₂. Sous NO+O₂, le broyage du carbone influe sur sa combustion uniquement en présence de catalyseur ou de métaux alcalins. Ainsi, une faible granulométrie du carbone semble favoriser la réaction C-NO₂. Ce comportement est en accord avec le travail de Seong et Choi [24]. En effet, ces auteurs ont montré que l'oxydation du carbone par l'oxygène a lieu principalement via une combustion interne des cristallites de carbone, alors que l'oxydation par le dioxyde d'azote opère via une combustion externe. Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées sur la forte augmentation de la surface spécifique des CB350 partiellement oxydés par NO₂ (voir chapitre 3). Le dioxyde d'azote sera alors sensible à la granulométrie du carbone, car cette dernière va influencer la surface de carbone directement en contact avec l'effluent gazeux.

Impact du contact noir de carbone-catalyseur

L'étude des différentes variantes de la configuration 3S a montré que le broyage séparé du noir de carbone et du catalyseur impacte l'activité catalytique de ce dernier. C'est en configuration 3S-A que Pt-Pd/La-Al₂O₃ possède le moins d'effet sur l'oxydation du carbone. Dans cette configuration, les deux composés sont mélangés à l'état brut à la spatule (Configuration 3S-A, Figure V- 27). Le contact entre le catalyseur et le CB350 se trouve être très faible. L'oxydation catalysée du carbone n'est donc pas favorisée.

Lors du broyage du CB350, une forte augmentation de la réactivité a été observée. La granulométrie du carbone ayant chuté, une plus grande surface carbonée est accessible aux oxydants gazeux (Configuration 3S-B, Figure V- 27). Les sites de carbone vont ainsi être plus nombreux à réagir simultanément entraînant une augmentation de la vitesse d'oxydation. Une plus grande surface de contact entre Pt-Pd/La-Al₂O₃ et le CB350 est également obtenue. L'oxydation catalysée des suies est donc plus favorable dans ces conditions par rapport à la configuration 3S-A.

Dans la configuration 3S-C, catalyseur et noir de carbone sont broyés séparément avant d'être mélangés. La granulométrie des deux composés est fortement diminuée (Configuration 3S-C, Figure V- 27). Lors du broyage du catalyseur, plus de sites de platine et de palladium sont accessibles aux gaz. La réaction d'oxydation de NO en NO₂ sur les sites catalytiques est favorisée, augmentant la concentration locale en NO₂. La surface de contact entre les deux composés augmente

significativement. En effet, une meilleure proximité entre les sites de carbone et les sites catalytiques est obtenue permettant la mise en place du mécanisme de dissociation de l'oxygène (voir 1.2.3).

La meilleure oxydation catalysée du carbone observée en configuration 3M est liée à la mise en place d'un contact fort entre les deux matériaux (Configuration 3M, Figure V- 27). En effet, en accord avec la littérature [16,25–28], l'oxydation catalysée des suies étant une réaction solide-solide, l'impact du catalyseur sur cette réaction est plus important lorsqu'ils sont placés en contact fort plutôt qu'en contact faible. Les expériences ont de plus montré que le contact intime n'a d'effet que sur la réaction C-NO₂.

Enfin, lorsque les suies contiennent des éléments inorganiques, une meilleure activité catalytique de Pt-Pd/La-Al₂O₃ est observée. Cette amélioration a été attribuée à la capacité des éléments inorganiques à augmenter le contact entre le carbone et le catalyseur compte tenu de leur grande mobilité et de leur capacité à mouiller la surface [19–23].

Impact de la dilution dans la silice

La meilleure réactivité obtenue en configuration 4 peut également être liée à un meilleur renouvellement de NO₂ en NO. En effet, dans cette configuration, le catalyseur est dilué dans la silice et est donc plus uniformément réparti dans le lit présent dans le réacteur. La probabilité pour qu'une molécule de NO rencontre un site catalytique est ainsi plus grande. Un meilleur renouvellement de NO en NO₂ est donc atteint. De même, la probabilité qu'une molécule de catalyseur se trouve en amont d'une molécule de carbone est plus élevée. Il est également à noter qu'en configuration 4, le temps de séjour est supérieur.

Contact réel entre une suie diesel et le catalyseur

Différents auteurs ont montré qu'au sein d'un monolithe de filtre à particules, il n'existe pas qu'un seul type de contact entre les suies diesel et le catalyseur [29,30]. Le contact fort mis en place à l'aide du mortier ne peut donc être totalement représentatif de celui rencontré dans la réalité. De plus, dans cette configuration, la morphologie des échantillons peut également être modifiée par le broyage.

Dans le cas des suies diesel réelles, l'ajout de catalyseur en configuration 3S-A a montré l'obtention d'un contact intermédiaire entre les contacts faible et fort. En effet, à basses températures, une réactivité similaire au contact fort a été obtenue. En revanche, contrairement à la configuration 4M, une combustion totale de la suie par la réaction C-NO₂ n'est pas atteinte. Ainsi le contact mis en place n'est pas assez fort pour oxyder totalement la suie sur la plage de températures de la régénération passive et la combustion de la suie se termine à hautes températures via la réaction C-O₂ avec un comportement similaire à un contact faible.

Il semble ainsi que l'oxydation de suies diesel réelles en configuration 3S-A avec un catalyseur Pt-Pd/La-Al₂O₃ soit la configuration la plus représentative de la régénération d'un filtre à particules en conditions réelles.

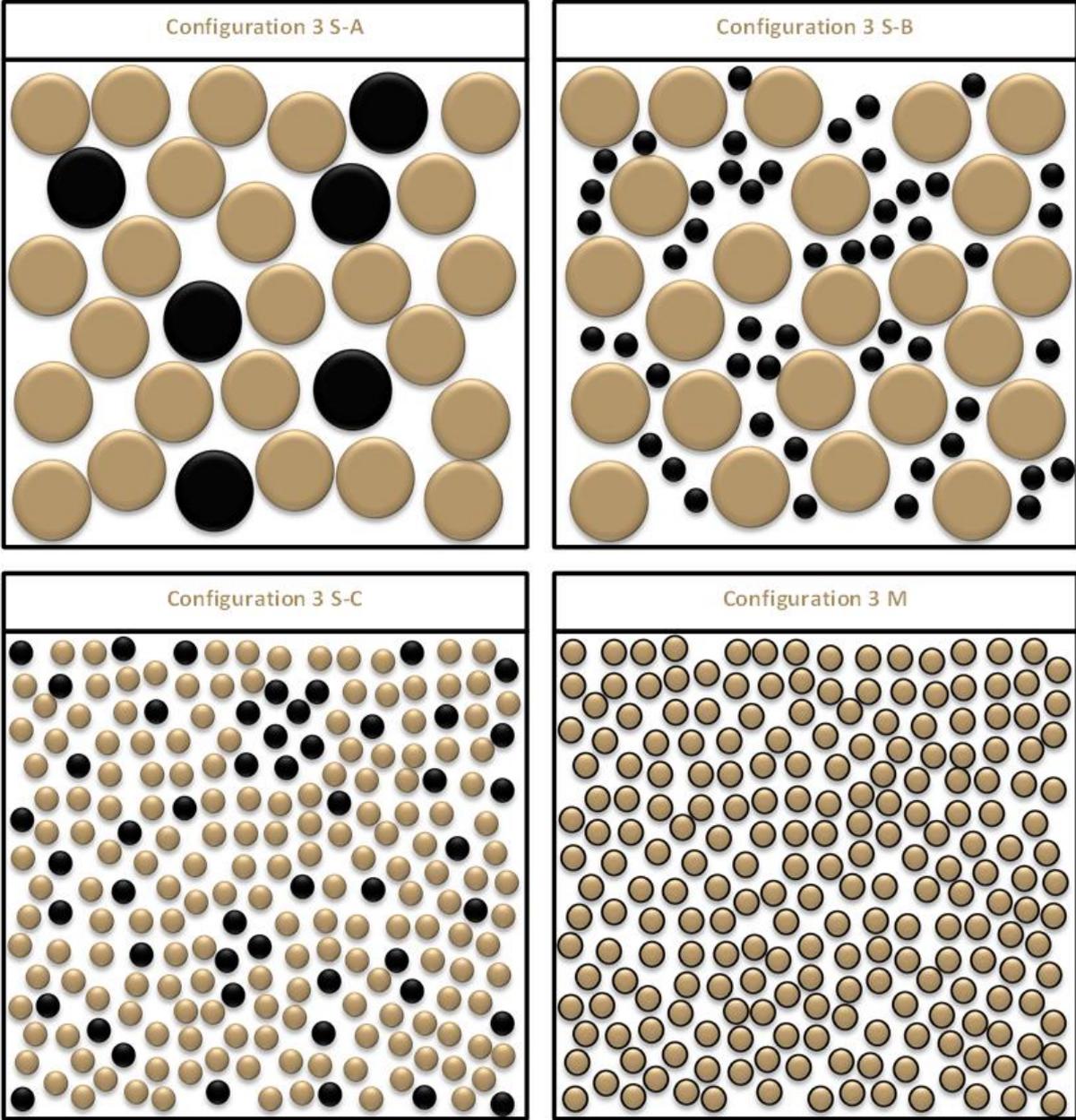


Figure V- 27 : Schéma du lit catalyseur-noir de carbone dans les configurations 3 (noir = noir de carbone, brun = catalyseur)

Proposition de mécanismes

Les différentes expériences ont montré que l'amélioration de l'activité catalytique est liée à l'augmentation du contact et à la diminution de la granulométrie des composés. L'action de Pt-Pd/La-Al₂O₃ vis-à-vis de l'oxydation du carbone est donc majoritairement liée à la proximité des sites actifs de carbone et de catalyseur et à la multiplication globale du nombre de sites actifs accessibles à l'effluent gazeux. En contact faible, il est attendu que l'oxydation du carbone se déroule selon le mécanisme en phase gazeuse décrit en Figure V- 28.

Lorsque le noir de carbone est broyé avec le catalyseur, un contact fort se met en place, laissant penser à la formation de particules constituées des deux composés intimement liés (Configuration 3M, Figure V- 27). Certains auteurs [16] ont mis en évidence une réaction de dissociation de l'oxygène dans le cas d'un contact fort. Les expériences réalisées sous un effluent contenant uniquement O₂ ont montré que ce mécanisme se met en place dès le contact de la configuration 3S-C et n'évolue pas avec l'augmentation du contact due au mortier (voir I.2.3). Ainsi, la meilleure activité du catalyseur observée en contact fort est donc bien liée à un impact sur la réaction C-NO₂. Il est alors probable que lors de l'oxydation de NO en NO₂, ce dernier peut réagir en étant directement adsorbé sur les sites catalytiques sans repasser par la phase gazeuse (mécanisme par adsorption, Figure V- 28). La suppression d'une des étapes de la réaction augmente ainsi significativement la vitesse d'oxydation du carbone.

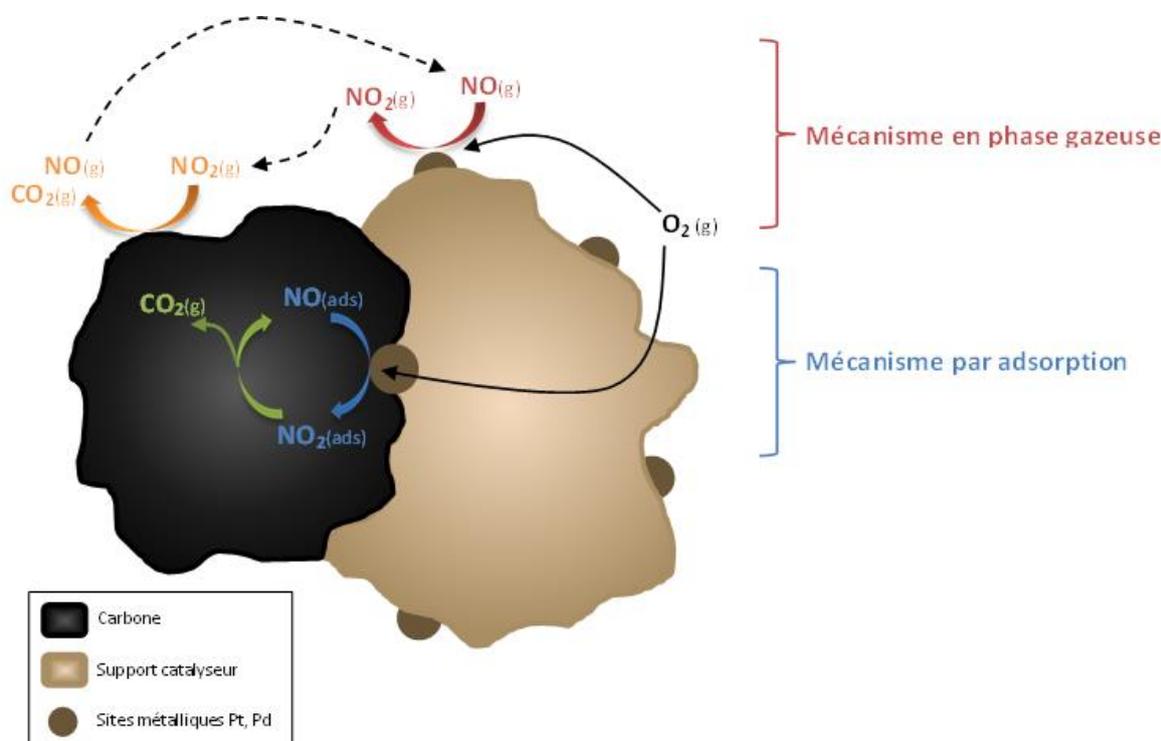


Figure V- 28 : Différents mécanismes d'oxydation du carbone en présence de catalyseur

Les expériences ont montré que la présence d'éléments inorganiques, et en particulier les métaux alcalins dans la composition des suies, permet l'obtention de meilleures vitesses spécifiques d'oxydation en contact faible. Dans le chapitre portant sur l'étude des noirs de carbone dopés (voir chapitre 3), il a été supposé que les métaux alcalins peuvent jouer le rôle de transporteur de NO_2 sur la surface carbonée, via la formation d'espèces nitrates. Ainsi, de manière similaire, le NO_2 produit par oxydation du NO sur les sites catalytiques peut s'absorber sur un métal alcalin (M) pour former MNO_3 qui pourra ensuite faciliter la réaction de NO_2 avec la surface carbonée (Figure V- 29). La littérature attribue la meilleure efficacité du catalyseur en présence de métaux alcalins à l'augmentation du contact entre le carbone et le catalyseur, grâce à la grande mobilité des métaux alcalins et à leur capacité à mouiller la surface de par leur point de fusion bas [19–23]. Dans cette configuration, une molécule de NO_2 , produite sur un site catalytique, peut être transférée à un site actif de carbone, sans repasser en phase gaz, par un transport via les sites de métaux alcalins et ce même si les deux sites actifs sont éloignés.

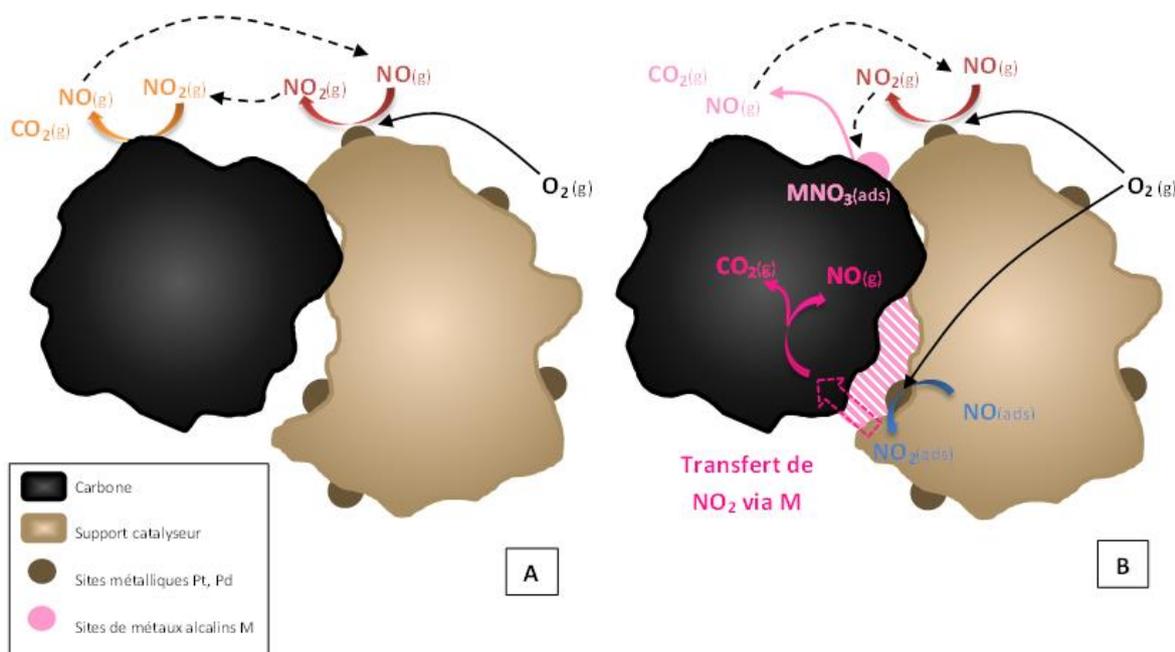


Figure V- 29 : Différents mécanismes d'oxydation du carbone en présence de catalyseur en contact faible et en présence (B) ou non (A) de métaux alcalins

II. Modélisation

Dans cette partie, le développement d'un modèle simulant l'oxydation du carbone en présence d'un catalyseur à base de platine a été réalisé. Le lit de suie simulé est désormais fractionné en cellules pour former une matrice tridimensionnelle. Chaque cellule est repérée par ses coordonnées (i, j, k) et possède une arête de 60 μm . Afin de différencier ce nouveau modèle du premier développé pour l'oxydation non catalysée des suies (voir chapitre 3 et 4), ces derniers seront respectivement notés modèle dit « cellule » et modèle dit « en couche » dans le suite de cette partie.

Expérimentalement, le lit de suies est composé de 15 mg de noir de carbone, 50 mg de catalyseur et 200 mg de SiO_2 . Pour des raisons pratiques liées au temps de calcul et à la mémoire nécessaire aux calculs, un lit de suies de dimensions réduites a été considéré. De plus, la silice étant inerte vis-à-vis de la réaction d'oxydation du carbone, cette dernière n'a pas été prise en compte dans le modèle. Le rapport des masses de carbone et de catalyseur expérimental sera toutefois conservé pour le modèle. Enfin, pour respecter les nouvelles dimensions réduites du lit, le débit total D entrant dans le réacteur simulé a été divisé par un facteur permettant de maintenir un rapport flux/masse identique entre l'expérimental et le modèle.

Le débit D_v traversant chaque colonne est égal au débit total D divisé par le nombre total de colonnes $(i_{max}j_{max})$ selon :

$$D_v = \frac{D}{i_{max}j_{max}} \quad (\text{V-1})$$

Une répartition équivalente du débit dans chaque colonne est ici possible, car le régime présent dans le réacteur est laminaire ($Re \approx 10$). Contrairement au premier modèle établi pour l'oxydation non catalysée du carbone, les bilans de matières sont désormais réalisés en nombre de moles. Ainsi le nombre de moles de NO injecté pendant dt dans l'une des colonnes du lit est donné par :

$$n_{NO}(i, j, k, 0) = \frac{D_v(T)X_{NO}(i, j, k, 0)dt}{V_m} \quad (\text{V-2})$$

A l'instar du modèle dit « en couche », seule la régénération passive du filtre à particules sera considérée ($T < 450$ °C). Seules les réactions directes C-NO₂ et coopératives C-NO₂-O₂ sont donc prises en compte pour l'oxydation du carbone (voir chapitre 3).

Afin d'alléger le modèle, l'action du catalyseur sera réduite à l'oxydation de NO en NO₂. En effet, seul l'apport de NO₂ par les sites métalliques a un impact significatif sur l'oxydation du carbone sur la plage de températures correspondant aux conditions de la régénération passive ($T < 450$ °C). De plus, il a été observé expérimentalement que le CO est converti en quasi-totalité en CO₂ sur les sites métalliques. Ainsi pour ce modèle dit « cellule », les émissions en CO_x, correspondant aux émissions en CO + CO₂ confondues, seront simulées.

Les bilans de matières sont ensuite écrits en fonction de la cellule rencontrée :

- Lorsque le gaz traverse une cellule dans laquelle il y a du noir de carbone, les équations de la perte en masse et des concentrations en gaz entre l'entrée et la sortie de la cellule sont données par le système (V-3) :

$$\begin{cases} m(i, j, k, l + 1) = m(i, j, k, l) - m(i, j, k, l)(r_1 + r_2 + (r_3 + r_4)X_{O_2}^\beta)n_{NO_2}(i, j, k, l) \frac{V}{D_v dt} P_{tot} dt \\ n_{NO_2}(i, j, k + 1, l) = n_{NO_2}(i, j, k, l) - \frac{V}{D_v M_C} m(i, j, k, l)(2r_1 + r_2 + r_3 X_{O_2}^\beta)n_{NO_2}(i, j, k, l) P_{tot} \\ n_{NO}(i, j, k + 1, l) = n_{NO}(i, j, k, l) + \frac{V}{D_v M_C} m(i, j, k, l)(2r_1 + r_2 + r_3 X_{O_2}^\beta)n_{NO_2}(i, j, k, l) P_{tot} \\ n_{CO_2}(i, j, k + 1, l) = n_{CO_2}(i, j, k, l) + \frac{V}{D_v M_C} m(i, j, k, l)(r_1 + r_3 X_{O_2}^\beta)n_{NO_2}(i, j, k, l) P_{tot} \\ n_{CO}(i, j, k + 1, l) = n_{CO}(i, j, k, l) + \frac{V}{D_v M_C} m(i, j, k, l)(r_2 + r_4 X_{O_2}^\beta)n_{NO_2}(i, j, k, l) P_{tot} \end{cases} \quad (V-3)$$

- Lorsque le gaz traverse une cellule contenant du catalyseur, les équations pour les émissions gazeuses forment le système (V-4) :

$$\begin{cases} n_{NO}(i, j, k + 1, l) = n_{NO}(i, j, k, l) - dt k_{cata} m_{cata} \left(\frac{V}{D_v dt} n_{NO}(i, j, k, l) \right)^\alpha P_{tot}^{\alpha+\beta} X_{O_2}^\beta \\ n_{NO_2}(i, j, k + 1, l) = -n_{NO_2}(i, j, k + 1, l) + n_{NO_2}(i, j, 0, l) \\ n_{CO}(i, j, k + 1, l) = n_{CO}(i, j, k, l) \\ n_{CO_2}(i, j, k + 1, l) = n_{CO_2}(i, j, k, l) \end{cases} \quad (V-4)$$

Les bilans de matières sont ainsi écrits, pour un pas de temps donné, pour chaque colonne en fonction des cellules successivement rencontrées par le gaz. Une fois la sortie du lit atteinte, les quantités de matières sont sommées, afin de calculer les différentes concentrations gazeuses en sortie de réacteur et la masse de carbone restante.

Il a dans un premier temps été vérifié que le modèle ainsi créé donne des résultats en accord avec ceux obtenus avec le premier modèle dit « en couche ». Pour cela, le lit a été entièrement rempli avec des cellules de noir de carbone. Des résultats similaires ont été obtenus pour les deux modèles pour le CB350. Le découpage du lit en cellules, ainsi que la mise en place d'un lit de taille réduit semble donc permettre une bonne modélisation de l'oxydation du noir de carbone.

Les constantes de réaction pour l'oxydation du carbone seront fixées pour le modèle dit « cellule ». Comme ces dernières sont similaires pour les deux modèles, elles sont prises égales à celles déterminées pour le modèle dit « en couche » (Voir chapitre 3). Les constantes de réactions pour le catalyseur seront en revanche optimisées.

En présence de catalyseur, la répartition de la nature des cellules (noir de carbone ou catalyseur) a tout d'abord été réalisée aléatoirement. Une coupe verticale du lit de suie simulé est donnée en Figure V- 30. Ce lit se veut représentatif du contact faible obtenu en configuration 3S-A où le mélange noir de carbone-catalyseur est réalisé à la spatule puis placé en couche sur le lit de silice.

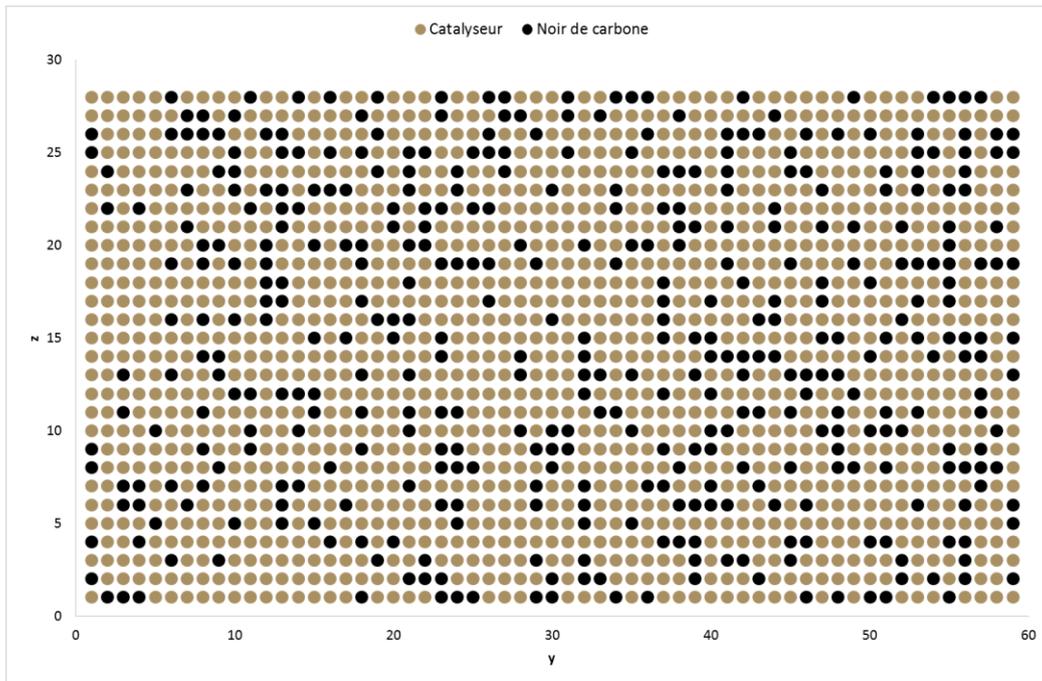


Figure V- 30 : Coupe verticale du lit de suies simulé avec un placement aléatoire

La Figure V- 31 présente l'évolution de la perte en masse et des émissions gazeuses en NO_2 , NO et CO_x obtenues par simulation grâce au modèle dit « cellule » avec le placement aléatoire sous $\text{NO}+\text{O}_2$ (courbes en pointillés). Ces résultats simulés sont comparés aux résultats expérimentaux mesurés lors de l'oxydation en rampe de température du CB350 en configuration 3S-A en présence de Pt-Pd/La- Al_2O_3 (courbes en trait plein).

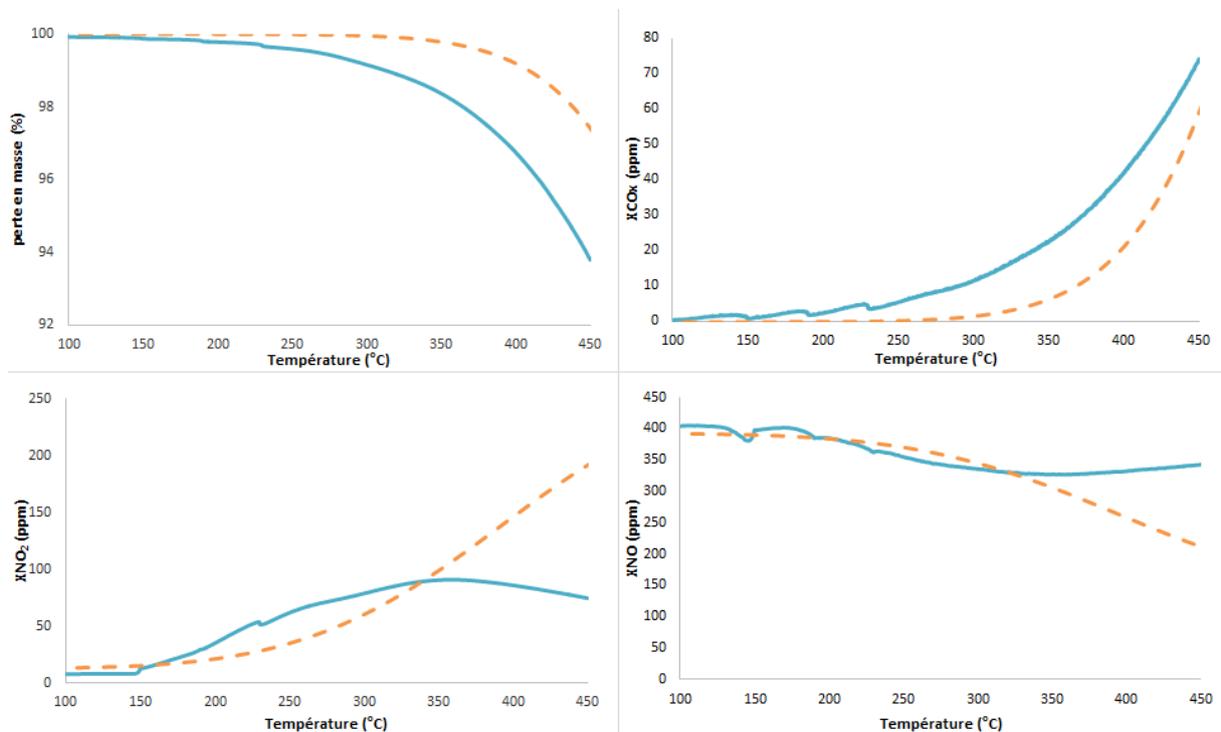


Figure V- 31 : Evolution de la perte en masse et des émissions en NO_2 , NO et CO_x au cours de l'oxydation catalysée du CB350 en rampe de température sous $\text{NO}+\text{O}_2$: courbe expérimentale de la configuration 3S-A – trait plein / courbe simulée avec le placement aléatoire – pointillés

La Figure V- 31 montre que la corrélation entre résultats expérimentaux et simulés n'est pas parfaite. En deçà de 300 °C les écarts restent tout de même acceptables. De plus, au-delà de cette température, les tendances observées expérimentalement sont bien reproduites avec les données simulées. Le modèle dit « cellule » développé ici avec un lit de suie et un débit réduits permet tout de même de bien décrire l'oxydation catalysée du noir de carbone en contact faible. Une optimisation du modèle pourrait se faire en considérant les différentes étapes du mécanisme global de l'oxydation du carbone en présence du platine et de palladium, en prenant en compte par exemple les étapes d'adsorption-désorption des NO_x.

La modélisation du contact fort obtenu en configuration 4M, où le CB350 et le catalyseur sont broyés ensemble au mortier, a également été effectuée. Pour cela, le placement des cellules ne se fait plus de manière totalement aléatoire. En effet, pour mieux modéliser la proximité obtenue entre les deux composés, une cellule de noir de carbone sera toujours entourée de catalyseur dans une colonne. Une coupe verticale du lit de suie ainsi obtenu est donnée en Figure V- 32.

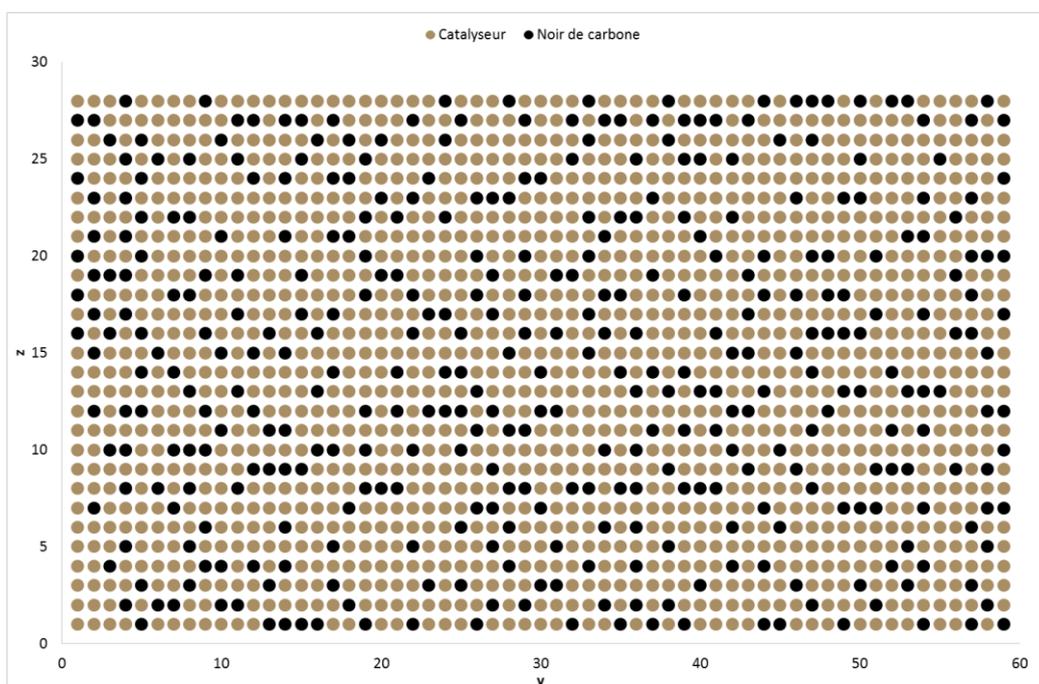


Figure V- 32 : Coupe verticale du lit de suies simulé avec un placement de cellule forcé

La Figure V- 33 présente l'évolution de la perte en masse et des émissions gazeuses en NO₂, NO et CO_x calculée par simulation avec ce placement forcé sous NO+O₂ (courbes en pointillés). Ces résultats simulés sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation en rampe de température du CB350 en configuration 4M avec Pt-Pd/La-Al₂O₃ (courbes en trait plein).

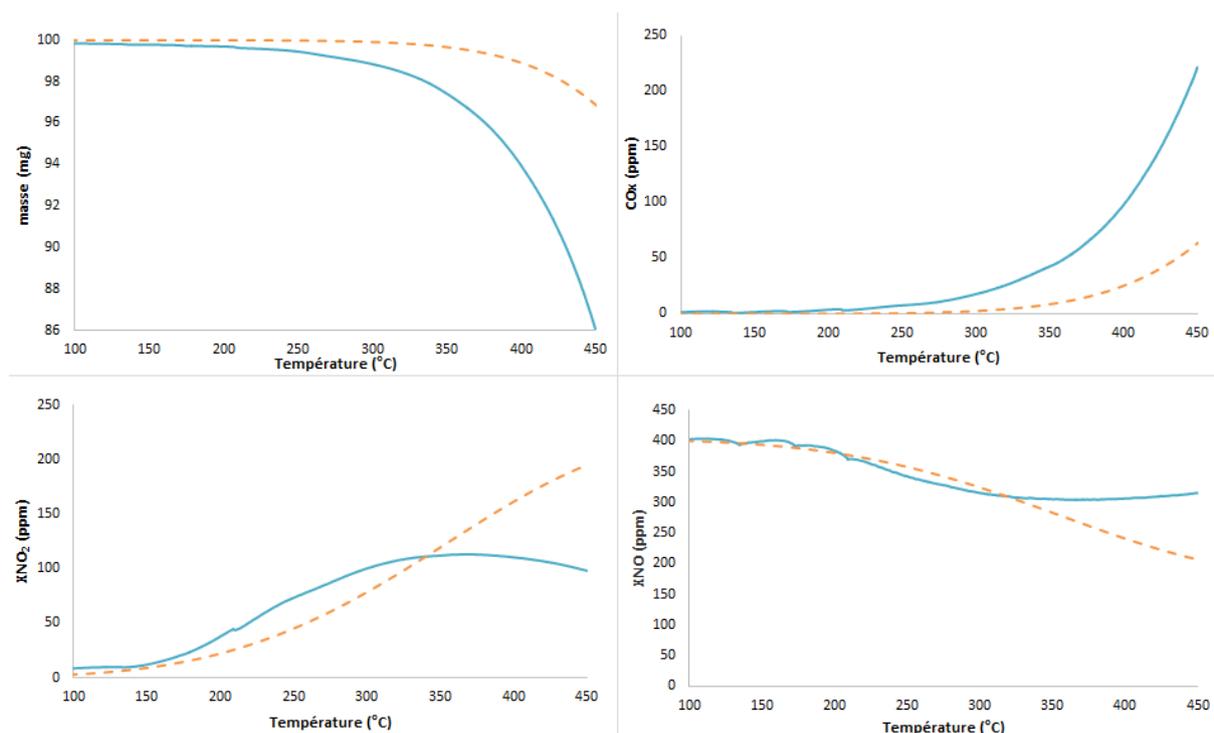


Figure V- 33 : Evolution de la perte en masse et des émissions en NO_2 , NO et CO_x au cours de l'oxydation catalysée du CB350 en rampe de température sous $\text{NO}+\text{O}_2$: courbe expérimentale de la configuration 4M – trait plein / courbe simulée avec le placement forcé - pointillés

A nouveau une corrélation moyenne entre résultats expérimentaux et simulés est observée. En revanche, peu de différences sont observées entre les résultats simulés des deux types de placement. Un contact forcé entre noir de carbone et catalyseur dans le modèle ne semble donc pas suffisant pour traduire la forte efficacité de Pt-Pd/La- Al_2O_3 observée lors des TPO sous $\text{NO}+\text{O}_2$ en configuration 4M. Comme proposé précédemment la prise en compte des étapes d'adsorption-désorption des NO_x pourrait être une piste prometteuse d'amélioration du modèle. En effet, comme développé en I.5, la meilleure efficacité en contact fort serait liée à la suppression de l'étape de désorption de NO_2 . La prise en compte de ces sous-étapes pourrait ainsi permettre de mieux différencier les deux types de contact mais également de valider l'hypothèse proposée.

Pour chacun des deux cas, une recherche des constantes cinétiques pour la réaction d'oxydation de NO en NO_2 a été réalisée de sorte à minimiser l'écart entre les résultats simulés et expérimentaux. Le Tableau V- 12 rassemble les valeurs obtenues.

	Contacte faible - Placement aléatoire	Contacte fort - Placement forcé
$A_{\text{cat}} (\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$
$Ea_{\text{cat}} (\text{kJ/mol})$	40,5	30,5

Tableau V- 12 : Constantes cinétiques liée à l'action du catalyseur en fonction du contact

Le Tableau V- 12 montre bien que les énergies d'activation (Ea_{cat}) et les facteurs pré-exponentiels (A_{cat}) obtenus pour les deux types de contact sont du même ordre de grandeur. Pour l'oxydation de NO sur un catalyseur Pt/ Al_2O_3 , Bhatia *et al.* [15] ainsi que Mulla *et al.* [14] présentent des énergies

d'activation proches de 80 kJ/mol et Olsson *et al.* [31] annoncent une énergie d'activation de 40,8 kJ/mol. Les énergies d'activation trouvées avec le modèle dit « cellule » sont donc globalement en accord avec la littérature. Cela permet de confirmer que, même si les résultats obtenus avec ce modèle simplifié ne reproduisent pas encore parfaitement les résultats expérimentaux, ce modèle permet une description correcte des phénomènes observés pendant l'oxydation catalysée du noir de carbone.

Conclusions

Les catalyseurs FAP ayant pour rôle principal de convertir NO en NO₂ [1–3], un faible impact du catalyseur sur l'oxydation du carbone a été observé en présence d'un ratio NO₂/NO_x de 1 dans l'effluent gazeux. En effet, la fraction de NO ayant été reconvertie en NO₂ après réaction avec le carbone est faible devant la concentration totale en dioxyde d'azote. De plus, certains auteurs ont montré que NO₂ peut inhiber l'oxydation de NO sur des sites de platine [14,15].

Les différentes expériences ont montré que le broyage du carbone et donc sa granulométrie a un impact important sur la réaction C-NO₂ de par son mécanisme de combustion externe de la cristallite de carbone. Le catalyseur aura ainsi plus d'impact sur l'oxydation du carbone lorsque ce dernier sera broyé.

Plus le contact entre le carbone et le catalyseur augmente (faible granulométrie ou broyage au mortier), plus l'action catalytique de Pt-Pd/La-Al₂O₃ sur l'oxydation du carbone est élevée. Cette forte amélioration de la réaction a été attribuée à la proximité des sites de platine avec les sites de carbones réduisant ainsi le temps de transport de NO une fois oxydé en NO₂. Il a également été supposé que lorsqu'un contact vraiment intime a été mis en place, NO₂ est capable de réagir adsorbé sur un site métallique avec le carbone sans repasser en phase gazeuse (mécanisme par adsorption, Figure V- 28).

La présence d'éléments inorganiques, pouvant provenir du biodiesel, dans la composition des suies induit un impact significatif sur l'efficacité du catalyseur. En effet, lorsque les suies (modèles ou réelles) contiennent des métaux alcalins, une meilleure activité catalytique est observée en contact faible sur toute la plage de températures. Cette amélioration a été attribuée à la capacité de ces éléments inorganiques à améliorer le contact entre le carbone et le catalyseur de par leur grande mobilité et leur capacité à mouiller la surface [19–23]. En présence de phosphore dans les suies diesel réelles, un impact significatif sur l'oxydation du carbone a été observé en présence d'eau et de NO_x dans l'effluent gazeux laissant supposer la présence d'une synergie entre les sites catalytiques de métaux précieux et le phosphore.

L'oxydation catalysée des suies diesel réelles n'a pas montré d'impact significatif sur l'oxydation de la part de volatils. En revanche, un fort impact du catalyseur en contact faible a été observé. Cette différence de comportement avec la suie diesel modèle non dopée est attribuée à la présence d'une quantité non négligeable d'élément inorganique pouvant augmenter le contact mais également à la différence générale de structure et de granulométrie des deux échantillons carbonés. Aux vus des résultats obtenus, il apparaît que la configuration 3S-A (composés bruts mélangés à la spatule) avec les suies diesel réelles soit la configuration la plus représentative du contact existant entre la suie et le catalyseur au sein d'un filtre à particules.

Enfin, le développement d'un nouveau modèle dit « cellule » a été entrepris dans cette partie. Ce modèle simple permet de décrire les tendances observées expérimentalement en TPO. Les constantes cinétiques, liées à l'oxydation de NO sur le catalyseur, extraites de ce modèle sont également proches de celles décrites dans la littérature. Une des améliorations possibles de ce modèle serait la prise en compte de toutes les étapes du mécanisme global de l'oxydation catalysée du noir de carbone. Cette amélioration pourrait également permettre de percevoir les différences d'efficacité du catalyseur liée aux différents types de contact étudiés.

Références

- [1] M. Jeguirim, Contribution à la compréhension du mécanisme d'oxydation des suies par le dioxyde d'azote dans les conditions d'échappement diesel - Influence de la présence d'un catalyseur à base de platine, Mulhouse, 2005.
- [2] M. Jeguirim, V. Tschamber, J.F. Brilhac, Kinetics of catalyzed and non-catalyzed soot oxidation with nitrogen dioxide under regeneration particle trap conditions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 770–776. doi:10.1002/jctb.2110.
- [3] M. Schejbal, J. Štěpánek, M. Marek, P. Kočí, M. Kubíček, Modelling of soot oxidation by NO₂ in various types of diesel particulate filters, *Fuel*. 89 (2010) 2365–2375. doi:10.1016/j.fuel.2010.04.018.
- [4] A. Sassi, E. Rohart, G. Belot, Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne - Moteurs à allumage par compression, *Tech. Ing.* (2011).
- [5] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, Metal oxides as catalysts for the oxidation of soot, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 64 (1996) 295–302. doi:10.1016/S0923-0467(96)03138-7.
- [6] J.P.A. Neeft, O.P. van Pruissen, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases II. Contact between soot and catalyst under practical conditions, *Appl. Catal. B Environ.* 12 (1997) 21–31. doi:10.1016/S0926-3373(96)00060-4.
- [7] M. Issa, C. Petit, A. Brillard, J.-F. Brilhac, Oxidation of carbon by CeO₂: Effect of the contact between carbon and catalyst particles, *Fuel*. 87 (2008) 740–750. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.053.
- [8] B. Bassou, N. Guilhaume, K. Lombaert, C. Mirodatos, D. Bianchi, Experimental Microkinetic Approach of the Catalytic Oxidation of Diesel Soot by Ceria Using Temperature-Programmed Experiments. Part 1: Impact and Evolution of the Ceria/Soot Contacts during Soot Oxidation, *Energy Fuels*. 24 (2010) 4766–4780. doi:10.1021/ef100581z.
- [9] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015). doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [10] A. Simon-Masseron, H. Nouali, C. Vaulot, Caractérisation de matériaux par adsorption de gaz, Formation UHA, (2017).
- [11] M. Trueba, S.P. Trasatti, γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005 (2005) 3393–3403. doi:10.1002/ejic.200500348.
- [12] A.P. Wong, E.A. Kyriakidou, T.J. Toops, J.R. Regalbuto, The catalytic behavior of precisely synthesized Pt–Pd bimetallic catalysts for use as diesel oxidation catalysts, *Catal. Today*. 267 (2016) 145–156. doi:10.1016/j.cattod.2016.02.011.
- [13] G.W. Graham, H.-W. Jen, O. Ezekoye, R.J. Kudla, W. Chun, X.Q. Pan, R.W. McCabe, Effect of alloy composition on dispersion stability and catalytic activity for NO oxidation over alumina-supported Pt–Pd catalysts, *Catal. Lett.* 116 (2007) 1–8. doi:10.1007/s10562-007-9124-7.
- [14] S.S. Mulla, N. Chen, W.N. Delgass, W.S. Epling, F.H. Ribeiro, NO₂ inhibits the catalytic reaction of NO and O₂ over Pt, *Catal. Lett.* 100 (2005) 267–270. doi:10.1007/s10562-004-3466-1.
- [15] D. Bhatia, R.W. McCabe, M.P. Harold, V. Balakotaiah, Experimental and kinetic study of NO oxidation on model Pt catalysts, *J. Catal.* 266 (2009) 106–119. doi:10.1016/j.jcat.2009.05.020.
- [16] G. Neri, L. Bonaccorsi, A. Donato, C. Milone, M.G. Musolino, A.M. Visco, Catalytic combustion of diesel soot over metal oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 11 (1997) 217–231. doi:10.1016/S0926-3373(96)00045-8.
- [17] F. Jacquot, V. Logie, J.F. Brilhac, P. Gilot, Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂: Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon*. 40 (2002) 335–343. doi:10.1016/S0008-6223(01)00103-8.
- [18] N. Zouaoui, M. Labaki, M. Jeguirim, Diesel soot oxidation by nitrogen dioxide, oxygen and water under engine exhaust conditions: Kinetics data related to the reaction mechanism, *Comptes Rendus Chim.* 17 (2014) 672–680. doi:10.1016/j.crci.2013.09.004.

- [19] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Diesel soot combustion activity of ceria promoted with alkali metals, *Catal. Today*. 136 (2008) 3–10. doi:10.1016/j.cattod.2008.01.002.
- [20] M.S. Gross, M.A. Ulla, C.A. Querini, Catalytic oxidation of diesel soot: New characterization and kinetic evidence related to the reaction mechanism on K/CeO₂ catalyst, *Appl. Catal. Gen.* 360 (2009) 81–88. doi:10.1016/j.apcata.2009.03.011.
- [21] K. Tikhomirov, O. Kröcher, A. Wokaun, Influence of Potassium Doping on the Activity and the Sulfur Poisoning Resistance of Soot Oxidation Catalysts, *Catal. Lett.* 109 (2006) 49–53. doi:10.1007/s10562-006-0055-5.
- [22] H. An, P.J. McGinn, Catalytic behavior of potassium containing compounds for diesel soot combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 62 (2006) 46–56. doi:10.1016/j.apcatb.2005.06.013.
- [23] V.G. Milt, M.L. Pissarello, E.E. Miró, C.A. Querini, Abatement of diesel-exhaust pollutants: NO_x storage and soot combustion on K/La₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 41 (2003) 397–414. doi:10.1016/S0926-3373(02)00175-3.
- [24] H. Seong, S. Choi, Oxidation-derived maturing process of soot, dependent on O₂–NO₂ mixtures and temperatures, *Carbon*. 93 (2015) 1068–1076. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.008.
- [25] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, Soot combustion with K/MgO as catalyst, *Appl. Catal. Gen.* 297 (2006) 125–134. doi:10.1016/j.apcata.2005.08.042.
- [26] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, Soot combustion with K/MgO as catalyst: II. Effect of K-precursor, *Appl. Catal. Gen.* 314 (2006) 81–88. doi:10.1016/j.apcata.2006.08.002.
- [27] L. Zhu, X. Wang, Improving Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ soot combustion catalysts by KNO₃ loading, *React. Kinet. Mech. Catal.* 112 (2014) 383–395. doi:10.1007/s11144-014-0705-3.
- [28] A. Alinezhadchamazketi, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Nemati, Catalytic evaluation of promoted CeO₂-ZrO₂ by transition, alkali, and alkaline-earth metal oxides for diesel soot oxidation, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 2498–2506. doi:10.1016/S1001-0742(12)60334-9.
- [29] S. Daido, N. Tagaki, Visualization of the PM Deposition and Oxidation Behavior Inside the DPF Wall, *SAE Tech. Pap.* (2009). doi:10.4271/2009-01-1473.
- [30] B. Southward, S. Basso, An investigation into the NO₂-Decoupling of Catalyst to Soot Contact and Its Implications for Catalysed DPF Performance, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 1(1). (2009) 239–251. doi:10.4271/2008-01-0481.
- [31] L. Olsson, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson, A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 10433–10439. doi:10.1021/jp9918757.

Conclusions générales

Afin d'être en accord avec les différentes normes régulant les émissions de polluants des véhicules diesel, ces derniers doivent être équipés d'une ligne complexe de post-traitement des effluents devant prouver son efficacité tout au long de la durée de vie du véhicule. Il est connu que le biodiesel, par rapport à son équivalent diesel fossile, peut contenir des éléments inorganiques comme le sodium, le potassium et le phosphore. Ces impuretés peuvent alors interagir avec les différents éléments de la ligne d'échappement et en modifier leur comportement. Cette thèse s'inscrit dans le projet ANR AppiBio qui a pour but d'améliorer les connaissances sur l'impact des impuretés du biodiesel sur les différents systèmes de dépollution de la ligne d'échappement. Ces travaux se sont particulièrement intéressés à évaluer l'impact de ces éléments sur le fonctionnement du filtre à particules.

L'étude de suies diesel modèles dopées par du sodium, du potassium ou du phosphore a montré que les métaux alcalins possèdent un impact bénéfique sur l'oxydation du carbone vis-à-vis des deux types de régénérations (passive ou active). Cette amélioration a été attribuée à la capacité de Na et K à jouer le rôle de transporteur d'oxygène et de NO₂ sur la surface carbonée. Il a également été montré que ces éléments entraînent une modification du nombre et/ou de la nature de sites actifs pour les réactions directe et coopérative. Le phosphore possède un effet inhibiteur sur l'oxydation du carbone par la réaction C-O₂. Cela a été attribué à une stabilisation de la surface carbonée selon la formation de liaisons C-O-P mais également à un blocage physique via la forme phosphate de P. En revanche cet élément possède un effet catalytique fort sur la réaction C-NO₂ en présence d'eau dans l'effluent. L'eau catalyse la régénération passive du carbone via la formation d'acide nitrique. De façon similaire, il a été proposé que le phosphore est capable de réagir avec l'eau pour former de l'acide phosphorique qui va ainsi catalyser la réaction C-NO₂-H₂O. Enfin, en présence de plusieurs éléments inorganiques, une addition de leur effet bénéfique ou inhibiteur a été observée.

La production de suies diesel réelles sur banc moteur et véhicule a montré que le fonctionnement moteur a un impact significatif sur les caractéristiques des suies produites. L'augmentation de la part de biodiesel dans le carburant diminue la quantité de suies produites et ces dernières sont plus réactives. Le dopage de biocarburant par K et P a pu mettre en évidence que les impuretés présentes dans le carburants vont se retrouver dans la composition même des suies et ainsi modifier leur réactivité. L'étude des différentes suies a tout de même montré que la seule présence d'éléments inorganiques au sein des suies ne suffit pas toujours à décrire les différences de réactivité observées. Ces dernières dépendent en réalité de l'action complexe d'un mélange des caractéristiques des suies (surface spécifique, structure carbonée,...). L'extraction des constantes cinétiques de réaction via le modèle a montré que la réactivité des suies B7 et B100⁺ à basse température (T < 350 °C) est liée à leur énergie d'activation, alors que leur réactivité à haute température (T > 350 °C) est liée au nombre de sites actifs. L'oxydation de la suie B100⁺⁺-BM-ChA, de par sa forte teneur en éléments inorganiques n'a en revanche pas pu être modélisée de manière satisfaisante. Le développement d'un modèle mathématique similaire mais considérant les différentes étapes du mécanisme réactionnel, ainsi que la nature des intermédiaires réactionnels, semble alors nécessaire.

L'étude de l'oxydation catalysée des suies diesel modèles et réelles, en présence d'un catalyseur représentatif de ceux composant les FAP commerciaux, a montré que, plus le contact entre le catalyseur et le carbone est fort, plus le catalyseur est efficace. La présence de métaux alcalins, de par leur forte mobilité et leur faible point de fusion, permet d'augmenter le contact entre le carbone et le catalyseur et améliore ainsi son efficacité. Le catalyseur à base de platine et de palladium a pour

but principal d'aider la régénération passive en augmentant la concentration locale en NO_2 de l'effluent (oxydation de NO) via un mécanisme en phase gazeuse. Il a été proposé que l'augmentation du contact entre les deux composés permette de favoriser un mécanisme dit de mécanisme par adsorption où le NO_2 formé sur un site catalytique de platine est capable de réagir avec le carbone directement adsorbé, sans repasser en phase gazeuse. Il a également été montré que lorsque le contact entre le carbone et le catalyseur est suffisamment fort (à partir de la configuration 3S-C), un mécanisme de dissociation de l'oxygène peut se mettre en place. Dans le cas de l'oxydation de suies diesel réelles, il a été proposé que la configuration la plus représentative de la régénération d'un FAP dans des conditions réelles est la configuration 3S-A. Enfin, le développement d'un nouveau modèle dit « cellule » a été entrepris dans cette partie. Ce modèle simple permet de décrire les tendances observées expérimentalement en TPO et d'extraire des constantes cinétiques, liées à l'oxydation de NO sur le catalyseur, proches de celles décrites dans la littérature. Ce modèle nécessite toutefois encore quelques améliorations comme la prise en compte de toutes les étapes du mécanisme global de l'oxydation catalysée du noir de carbone.

En plus de l'optimisation des modèles mathématiques développés au cours de ces travaux, il serait nécessaire d'évaluer la réactivité des suies diesel sous des effluents gazeux encore plus représentatifs des échappements diesel poids lourds réels. En effet, ces derniers contiennent des hydrocarbures, des aldéhydes et du CO pouvant interagir dans les réactions d'oxydation du carbone. L'étude des métaux alcalino-terreux (Ca , Mg) provenant du biodiesel pourrait aussi mettre en évidence une activité catalytique de ces composés vis-à-vis de la régénération passive. Enfin, de par la présence d'une grande quantité d'éléments inorganiques, le biodiesel conduit également à la formation conséquente de cendres. Ces dernières, via la création d'une barrière physique, pourraient empêcher le contact entre les suies et le catalyseur et ainsi diminuer son efficacité.

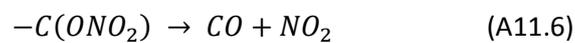
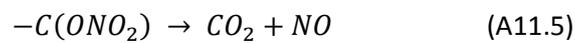
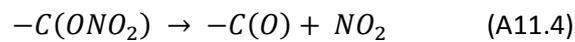
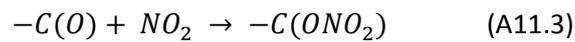
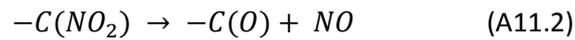
Annexes

Annexes

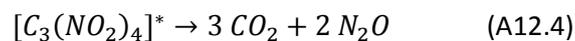
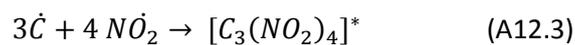
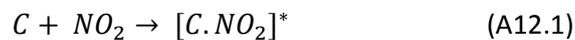
Annexe 1 : Mécanisme d'oxydation du carbone par NO_2	247
Annexe 2 : Mécanisme d'oxydation du carbone par O_2	248
Annexe 3 : Mécanisme d'oxydation du carbone par NO_2 et O_2	250
Références.....	252

Annexe 1 : Mécanisme d'oxydation du carbone par NO₂

Jeguirim [1] a montré, par l'étude de l'adsorption et de la désorption du dioxyde d'azote, la formation de complexes de surface notés $-C(O)$ et $-C(NO_2)$. Ces derniers se décomposeraient ensuite en CO₂, CO, NO mais aussi en NO₂. Le mécanisme (réactions A11) proposé, valable pour une température comprise entre 300 et 450 °C, est décrit ci-dessous :

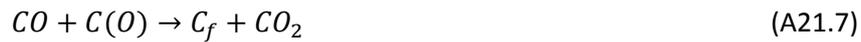
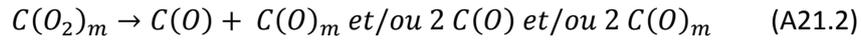


Selon Chughtai *et al.* [2], le mécanisme de l'oxydation du carbone dépend de la concentration en NO₂ : à basse concentration, une réaction rédox partielle aurait lieu formant NO et CO (réactions A12.1 et A12.2), alors qu'à haute concentration la réaction deviendrait complète et conduirait aux produits CO₂ et N₂O (réactions A12.3 et A12.4). $[C_3(NO_2)_4]^*$ et $[C.NO_2]^*$ représentent des molécules intermédiaires.

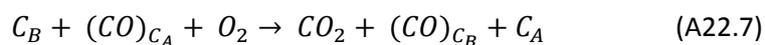
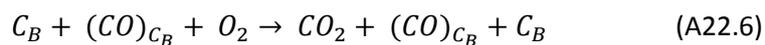
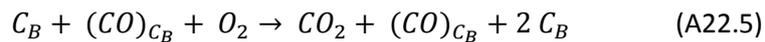


Annexe 2 : Mécanisme d'oxydation du carbone par O₂

Marsh et Kuo [3] ont présenté un mécanisme impliquant des sites de carbone libres notés C_f, de l'oxygène moléculaire ou atomique localement chimisorbé noté respectivement C(O₂) et C(O) et de l'oxygène moléculaire ou atomique mobile noté respectivement C(O₂)_m et C(O)_m. Il est décrit ci-dessous (réactions A21) :



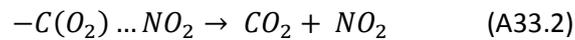
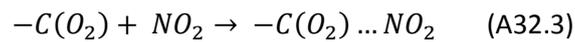
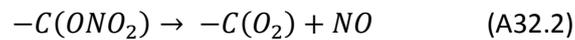
A l'instar de Marsh et Kuo [3], Ahmed *et al.* [4] ont développé un modèle mécanistique impliquant des sites de carbone libres et des complexes formés par l'adsorption d'oxygène. Par contre, ces auteurs ont mis en évidence la présence de deux types de sites de carbone différents (notés C_B et C_A). Les oxygènes adsorbés sur ces sites (notés C(O₂)_A et C(O₂)_B) et ainsi les complexes formés (notés (CO)_{CA} et (CO)_{CB}) présentent aussi des réactivités différentes. Le mécanisme proposé par Ahmed *et al.* [4] est donné ci-dessous (réactions A22) :



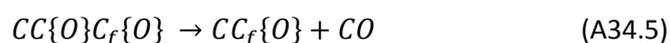
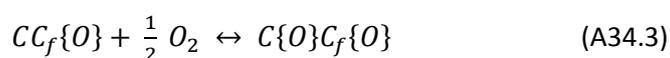
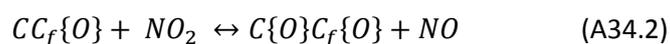
Les sites C_A se révèlent être les plus réactifs à l'adsorption de l'oxygène mais sont rapidement saturés. En revanche, ces sites n'apportent pas une grande contribution à la formation de CO_2 qui se fait préférentiellement sur les sites C_B . L'adsorption de l'oxygène sur ces derniers est très lente et n'apparaît qu'après saturation des sites C_A . La formation de CO est due à la désorption directe d'un complexe, alors que celle de CO_2 provient de la réaction complexe-oxygène (adsorbé ou gazeux).

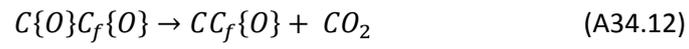
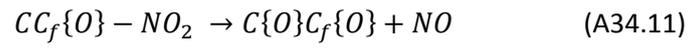
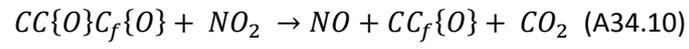
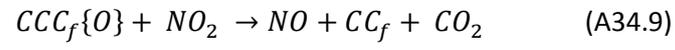
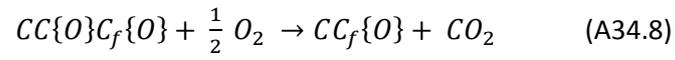
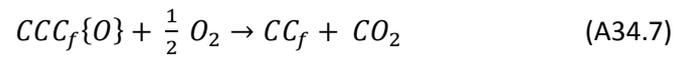
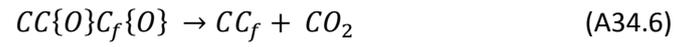
Annexe 3 : Mécanisme d'oxydation du carbone par NO₂ et O₂

Jeguirim [1] a déterminé, qu'à basse température, l'oxygène forme des complexes de surfaces avec le carbone (voir chapitre 1). Ces derniers s'ajoutent à ceux formés par NO₂. Il décrit que l'oxydation du noir de carbone se déroule en deux séquences en présence de ces deux composés. Dans une première étape, le dioxyde d'azote réagit avec les complexes formés selon la réaction A11.2 pour former ensuite CO et CO₂ selon A11.5 et A11.6 (Voir Annexe 1). Dans la deuxième séquence, le dioxyde d'azote réagit avec les complexes formés par O₂ (réaction A31) pour créer de nouvelles espèces intermédiaires selon les réactions A32, ces derniers se décomposant d'après les réactions A33.



Par l'étude de surface de suies après un traitement sous NO₂ et O₂, Setiabudi *et al.* [5] ont montré que ce mélange gazeux entraîne une plus faible formation de complexes de surface que NO₂ seul. En effet, l'oxygène, étant en large excès, réagit avec les complexes formés par NO₂ : ils sont soit oxydés, soit décomposés pour former CO et CO₂. Ils ont ainsi également proposé un mécanisme décrit ci-dessous (réactions A34) avec CC_f représentant un atome de carbone libre, CC_f{O} et C{O}C_f{O}, des complexes de surfaces et CC_f{O}-NO₂, le complexe contenant NO₂. La formation des complexes est tout d'abord initiée par NO₂ selon A34.1 et A34.2, certains peuvent aussi être formés par O₂ selon A34.3. Les complexes se décomposent ensuite, soit par dissociation thermique (réactions A34.4 à A34.6), soit par réaction avec l'oxygène et le dioxyde d'azote (réactions A34.7 à 21.10). O₂ étant toujours en excès dans un échappement diesel, les réactions A34.7 et A34.8 seront majoritaires. Enfin, les réactions A34.11 et A34.12 expliquent la formation de NO par décomposition d'un complexe NO₂. Il est aussi à noter que la première réaction peut avoir lieu avec l'oxygène mais uniquement à haute température.





Références

- [1] M. Jeguirim, Contribution à la compréhension du mécanisme d'oxydation des suies par le dioxyde d'azote dans les conditions d'échappement diesel - Influence de la présence d'un catalyseur à base de platine, Mulhouse, 2005.
- [2] A.R. Chughtai, W.F. Welch, D.M. Smith, A spectroscopic and gravimetric study of the soot-NO₂N₂O₄ reaction at various temperatures, *Carbon*. 28 (1990) 411–421. doi:10.1016/0008-6223(90)90015-Q.
- [3] H. Marsh, K. Kuo, Chapter 4 - Kinetics and Catalysis of Carbon Gasification, in: H.M.A.S. Edwards, R. Menendez, B. Rand, S. West, A.J. Hosty, K. Kuo, B. McEnaney, T. Mays, D.J. Johnson, J.W. Patrick, D.E. Clarke, J.C. Crelling, R.J. Gray (Eds.), *Introd. Carbon Sci.*, Butterworth-Heinemann, 1989: pp. 107–151. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780408038379500099> (accessed May 26, 2015).
- [4] S. Ahmed, M.H. Back, J.M. Roscoe, A kinetic model for the low temperature oxidation of carbon: I, *Combust. Flame*. 70 (1987) 1–16. doi:10.1016/0010-2180(87)90155-6.
- [5] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, *Appl. Catal. B Environ.* 50 (2004) 185–194. doi:10.1016/j.apcatb.2004.01.004.