



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	2004 028 S
Cote	S/M ₃ 04/10
Loc	

THESE

présentée à l'Université de Metz
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention : Chimie, Chimie-Physique

par

Salvatore COLLURA

REACTIVITE DES SUIES DIESEL EN ATMOSPHERES OXYDANTES

Soutenue le 21 octobre 2004 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

M. G. DJEGA-MARIADASSOU
M. P. GILOT

Professeur, Université de Paris VI
Professeur, Université de Mulhouse

Membres du Jury :

M. J.N. ROUZAUD
M. N. CHAOUI
M. J.M. TRICHARD
M. B. AZAMBRE
M. J.V. WEBER

Directeur de Recherche au CNRS, ENS de Paris
Maître de Conférence, Université de Metz
Ingénieur, Technocentre Renault Guyancourt (invité)
Maître de Conférence, Université de Metz (co-encadrant)
Professeur, Université de Metz (Directeur de thèse)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 536005 5

Remerciements

"Qu'importe le flacon, pourvu qu'on ait l'ivresse."

ALFRED DE MUSSET

Remerciements

*A mia Madre,
A mio Padre e
A le mie Sorelli*

Remerciements

C'est une habitude saine que de remercier au début d'un tel travail tous ceux qui, plus ou moins directement, ont contribué à le rendre possible. Même si dans mon cas, cette liste peut sembler plus longue que de coutume, c'est avec mon enthousiasme le plus vif et le plus sincère que je voudrais rendre mérite à tous ceux qui (plus ou moins récemment) à leur manière m'ont aidé à mener à bien cette thèse. Je désire alors exprimer ma profonde gratitude :

au Professeur Jean Victor Weber pour avoir accepté de me diriger patiemment mais aussi spécialement car, en m'acceptant au Laboratoire de Chimie et Applications, il m'a permis de réaliser un rêve d'adolescent c'est-à-dire de faire de la recherche. Je tiens aussi ici à lui exprimer mon profond respect car c'est pour moi un modèle en temps que personne et en temps que scientifique.

au Docteur Bruno Azambre pour son aide et son soutien constant pendant la rédaction de cette thèse ainsi que pour tous les bons moments que j'ai pu passer avec lui au laboratoire et lors de séjours à l'étranger dans le cadre de différentes conférences.

au Docteur Nouari Chaoui pour avoir co-encadré le début de cette aventure. Je ne pense pas me tromper en disant que nous avons découvert pour la première fois le sujet et Zakopane ensemble, ce qui restera pour moi de très bons souvenirs.

au Professeur Gérard Djega-Mariadassou pour ses précieux conseils et ses nombreuses questions distillées au cours de réunions internes à notre petit groupe de travail, mais aussi pour avoir accepté d'être Rapporteur de ma thèse.

à Jean Noël Rouzaud (Directeur de Recherche au CNRS, ENS de Paris) qui m'a honoré en acceptant d'être Président de ce jury. Merci surtout pour cette phrase pleine de bon sens concernant l'utilisation abusive du mot « prégraphitique » : « on ne dit pas d'un tas de briques qu'il est prémur ».

au Professeur Patrick Gilot pour avoir accepté la charge d'être Rapporteur de ma thèse. C'est une immense joie pour moi d'avoir enfin pu mettre un visage sur une personne aussi prestigieuse dans le domaine de l'étude du comportement thermique des suies diesel.

à Jean-Michel Trichard (Ingénieur au Technocentre Renault à Guyancourt) pour m'avoir fait l'honneur d'être Examineur dans ce jury et pour avoir corrigé certains passages de cette thèse.

Remerciements

à mes amis thésards avec qui j'ai énormément aimé discuter, merci à vous de m'avoir écouté lorsque j'avais des problèmes, merci aussi pour vos conseils précieux. Chacun d'eux mérite un remerciement plus particulier :

- Yassine, qui a commencé sa thèse après la mienne et qui a fini avant moi, c'est non seulement un ami mais aussi un très grand scientifique en photocatalyse. D'ailleurs, c'est l'inventeur de la théorie de Lavoisier appliquée à l'espèce humaine : « Tout se perd, tout fout le camp ». Merci mon ami car c'est toi qui chaque matin entendais mes premières phrases idiotes concernant mes joies et mes peines liées au sport ou non. J'espère vraiment te revoir

- Tomek, un peu menteur ou plutôt « *joker* », je tiens à lui dire que c'est un très bon ami, voire un frère. Merci pour tous ces bons moments à Zakopane, à Saint-Avold et en Alsace. "Tomek, I find you as a good scientist not only in fact of that you are one of my best friend but also because when you say something you make all to proof it!"

- Antoine, je te remercie pour être venu assister à ma soutenance de thèse et aussi merci pour tous les après-midi où nous avons joué à Pro Evolution Soccer sur la playstation 2.

- Abdel, merci beaucoup pour ta bonne humeur et pour avoir partagé durant mes deux dernières années le bureau des thésards avec moi, c'était très agréable car tu es quelqu'un de calme qui n'empiète pas sur la liberté d'autrui !

- Un merci tout particulier à mes deux nouveaux amis qui ont fait leur stage de DEA au LCA : Jésus (Mickaël), actuellement thésard à Mulhouse, et Emilio (Dominique), actuellement chercheur pour la plus grande société française (ANPE).

- Christelle, un grand merci pour les discussions « non scientifiques » que nous avons pu avoir dans le bureau, à Zakopane et à Oviedo. Merci aussi pour m'avoir conseillé de postuler pour faire mon stage de DEA au LCA lorsque nous étions ensemble au Laboratoire de Chimie Organique de Metz dirigé par Gilbert Kirsch.

- Et pour finir, milles merci à Julien mon compagnon de galère à Oviedo avec qui j'ai pu visiter les moindres recoins de cette ville magnifique et surtout, sans son idée lumineuse nous serions peut-être encore en train d'errer dans les rues de cette cité asturienne.

Au personnel enseignant et technique de l'IUT qu'ils trouvent ici le témoignage de mes plus vifs remerciements. Un merci tout particulier aux personnes qui ont joué avec et contre moi au baby-foot, c'est-à-dire Thierry, Fabrice, Didier, Johanna, Rocco (Aroul), Franck, Nawfel et Jérôme.

Je ne pourrais jamais oublier le soutien et l'aide des personnes chères de ma nombreuse et merveilleuse famille. Je réserve une reconnaissance particulière à ma mère et à

Remerciements

mon père qui ont fait d'énormes sacrifices pour mes sœurs et moi-même. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance. « Grazie mille per tutto ! ».

Un grand MERCI à mon ami d'enfance Gianni Cardia qui m'a fait énormément plaisir en assistant à la soutenance de ma thèse. Je te remercie pour avoir toujours été là pour moi quand je n'allais pas bien. Tu es mon ami depuis le CP et plus le temps passe, plus je te considère comme mon frère, j'espère que cette amitié ne s'éteindra jamais.

A présent, mes remerciements vont à des personnes que je ne connais pas du tout mais qui ont sans le savoir contribué à mon bonheur. Je désire alors exprimer ma reconnaissance :

à Michael Schumacher qui m'a rendu heureux durant mes trois années de labeur en remportant à chaque saison le titre de champion du monde des pilotes de Formule 1.



aux joueurs de la Squadra Azzura qui m'ont permis d'oublier mes vrais problèmes en ne remportant aucun trophée, car à chaque fois ce qui m'importait était de savoir ce qui n'allait pas dans l'équipe plutôt que dans ma vie privée.



aux joueurs d'Agrigente qui est une équipe de football virtuelle que j'ai créé sur internet (Hattrick) et dont je suis le Président. En particulier, à Mark Sebille qui est pour moi sans conteste le meilleur joueur de cette équipe et qui est pour beaucoup pour notre place de leader dans la division VI.317.



Résumé

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier la réactivité des suies d'échappement d'un véhicule diesel sous atmosphère oxydante. Les suies diesel présentées ici proviennent de deux lots obtenus sur un même banc moteur. Cette étude s'inscrit dans un projet intitulé « modélisation d'un filtre à particule catalysé » pour lequel plusieurs laboratoires (LTAC Metz, LRS Paris VI et LCA Saint-Avold) associés à Renault SA ont collaboré.

Tout d'abord les échantillons de suies ont été caractérisés par diverses techniques analytiques. C'est ainsi que nous avons pu déterminer les caractéristiques structurales et chimiques des suies ainsi que leur comportement thermique. Nous avons aussi mis en évidence l'existence d'interactions entre les suies et les composés adsorbés à leur surface lors de traitement thermique en atmosphère inerte (formation d'une couche carbonée microporeuse).

Concernant la réactivité des suies non catalysée sous air, les paramètres cinétiques ont été déterminés grâce à des analyses thermogravimétriques. Quelque soit l'échantillon de suie utilisé, les valeurs obtenues pour la combustion de la matrice carbonée des suies sont proches ($E_a = 140-170 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $n \sim 0,25$, $n_{O_2} \sim 0,72$). Ni la quantité de fraction organique soluble (FOS), volatile (FOV), ni les inclusions minérales et le traitement thermique ne semblent avoir d'influence sur les paramètres cinétiques de la combustion des suies.

L'effet d'un catalyseur de type Pt/ZrO₂-CeO₂ sur l'oxydation des suies sous air et sous un mélange contenant 10 % d'oxygène et 700 ppm de NO₂ dans l'argon a été étudié en thermobalance. En présence de catalyseur, l'énergie d'activation diminue et l'ordre de la réaction par rapport à la masse de suie augmente. Il y a un changement de mécanisme de réaction. Dans le cas de la réaction sous air, il semble que le contact entre les suies et le catalyseur soit nécessaire alors qu'en présence de NO₂ le catalyseur est actif même sans contact.

Enfin, la formation d'intermédiaires réactionnels (R-NO_x) créés lors de la réaction des suies et du NO₂ a été mise en évidence par thermogravimétrie. La nature de ces composés a été déterminée par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse en accord avec les résultats de la littérature. Des mécanismes possibles de formation et de décomposition de ces espèces ont été proposés grâce à l'analyse des gaz émis lors de la réaction suies-NO₂ et la thermodésorption des R-NO_x et R-O_x formés.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE.....	4
1. INTRODUCTION :.....	4
2. GENERALITES :.....	5
2.1. <i>La pollution liée aux véhicules particuliers diesel</i>	5
2.1.1. <i>Les différents types de polluants réglementés</i> :.....	5
2.1.2. <i>L'évolution des normes européennes et ses conséquences</i> :.....	6
2.2. <i>Formation des suies</i> :.....	10
2.3. <i>Formation des NO_x</i> :.....	14
3. STRUCTURE ET CARACTERISTIQUE DES SUIES :.....	14
3.1. <i>Structure microscopique</i> :.....	15
3.2. <i>Composition</i> :.....	19
3.3. <i>Surface spécifique</i> :.....	23
4. OXYDATION DES SUIES DIESEL :.....	23
4.1. <i>Oxydants présents dans les gaz d'échappement diesel</i> :.....	23
4.2. <i>Sites d'oxydation</i> :.....	24
4.3. <i>Aspects diffusionnels – régimes d'oxydation</i> :.....	24
4.4. <i>Réactions avec l'oxygène</i> :.....	25
4.4.1. <i>Proposition de mécanismes</i> :.....	25
4.4.2. <i>Les facteurs influents sur la cinétique de la réaction</i> :.....	28
4.4.2.1. <i>La diffusion du gaz réactif</i> :.....	28
4.4.2.2. <i>Influence de la fraction organique soluble</i> :.....	29
4.5. <i>Réactions avec NO_x</i> :.....	29
4.5.1. <i>La structure électronique des molécules NO et NO₂</i> :.....	29
4.5.1.1. <i>La molécule NO</i> :.....	29
4.5.1.2. <i>La molécule NO₂</i> :.....	29
4.5.2. <i>La gazéification des suies en présence de NO₂</i> :.....	30
5. CONCLUSION :.....	31
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :.....	33
CHAPITRE II : CARACTERISATION DES SUIES ET DE LEUR FRACTION ORGANIQUE SOLUBLE	41
1. INTRODUCTION :.....	41
2. PRODUCTION DES SUIES :.....	42
2.1. <i>Les suies vierges</i> :.....	42
2.2. <i>Les suies traitées thermiquement</i> :.....	43
2.3. <i>Les suies extraites</i> :.....	43
3. CARACTERISATION DES SUIES :.....	44
3.1. <i>Caractérisation chimique</i> :.....	44
3.1.1. <i>Composition Élémentaire</i> :.....	44
3.1.2. <i>Composition en éléments inorganiques</i> :.....	46
3.1.2.1. <i>Particules de type I</i> :.....	48
3.1.2.2. <i>Particules de type II</i> :.....	49
3.1.2.3. <i>Particules de type III</i> :.....	50
3.1.3. <i>Analyse de surface par spectrométrie de photoélectrons X</i> :.....	50
3.1.4. <i>Caractérisation des suies par DRIFTS</i> :.....	54
3.2. <i>Caractérisation structurale</i> :.....	58
3.2.1. <i>Imagerie par microscopie électronique</i> :.....	58
3.2.1.1. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> :.....	58
3.2.1.2. <i>Microscopie électronique à transmission (MET)</i>	59
3.2.2. <i>Isothermes d'adsorption et détermination de la surface spécifique</i> :.....	62
3.3. <i>Comportement thermique des suies</i> :.....	65
3.3.1. <i>Protocole expérimental</i> :.....	65
3.3.2. <i>Pyrolyse sous argon jusqu'à 900 °C</i> :.....	66
3.3.3. <i>Oxydation sous air jusqu'à 900 °C</i> :.....	67

4. CARACTERISATIONS DE LA FRACTION ORGANIQUE SOLUBLE (FOS) ET DE LA FRACTION ORGANIQUE VOLATILE (FOV) :	70
4.1. Composition de la FOV des suies :	70
4.1.1. Py/GC-MS - Protocole expérimental :	70
4.1.2. Analyse des résultats :	71
4.2. Composition de la FOS :	75
4.2.1. Analyse Py/GC-MS des extraits :	75
4.2.2. Analyse des extraits par spectrométrie infrarouge :	76
4.3. Discussion sur la composition de la FOS et de la FOV :	80
4.4. Analyses thermogravimétriques des suies et des extraits sous atmosphère inerte :	81
5. INTERACTIONS SUIES-FOS :	83
5.1. Analyses thermogravimétriques de la FOS imprégnée sur du SiC :	83
5.1.1. Imprégnation du SiC :	83
5.1.2. Analyse en thermobalance du mélange SiC-FOS.B :	84
5.2. Analyses par TPD-MS :	85
5.2.1. Protocole expérimental :	85
5.2.2. Gaz émis lors de la pyrolyse du mélange SiC-FOS.B :	85
5.2.3. Gaz émis lors de la pyrolyse des suies vierges B :	87
6. COMPOSITION SCHEMATIQUE DE LA MATIERE PARTICULAIRE :	91
7. CONCLUSIONS :	94
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	96
CHAPITRE III : CINETIQUE DE L'OXYDATION DE DIFFERENTES SUIES DIESEL	102
1. INTRODUCTION :	102
2. PRODUCTION DES ECHANTILLONS DE SUIES :	103
3. MODELISATION DE LA COMBUSTION DES SUIES :	103
3.1. Méthode d'Ozawa-Flynn-Wall :	105
3.2. Méthode de la régression non-linéaire :	106
3.3. Influences de paramètres expérimentaux sur les résultats cinétiques :	107
4. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE EN MODE DYNAMIQUE :	107
4.1. Combustion dans l'air :	108
4.2. Influence de la concentration en oxygène :	113
4.3. Détermination des paramètres cinétiques :	119
4.3.1. Méthode d'Ozawa-Flynn-Wall :	119
4.3.2. Méthode de la régression non-linéaire :	121
4.3.2.1. Mécanisme M1 :	122
4.3.2.2. Mécanisme M2 :	126
5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE EN MODE ISOTHERME :	128
5.1. Combustion dans l'air :	129
5.2. Influence de la concentration en oxygène :	132
5.3. Détermination des paramètres cinétiques :	135
5.3.1. Détermination de E_a , A et n :	135
5.3.2. Détermination de n_{O_2} :	139
6. EFFET DE COMPENSATION ET PARAMETRES CINETIQUES :	141
7. CONCLUSIONS :	143
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	145
CHAPITRE IV : REACTIVITE DES SUIES EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR	149
1. INTRODUCTION :	149
2. ECHANTILLONS :	150
2.1. Suies :	150
2.2. Catalyseur :	150
2.3. Mélange suies-catalyseur :	151
3. OXYDATION CATALYTIQUE DES SUIES SOUS AIR :	152
3.1. Stabilité du catalyseur :	152
3.2. Réactivité des suies en présence de catalyseur dans l'air :	155
4. OXYDATION CATALYTIQUE DES SUIES SOUS 700 PPM DE NO_2 ET 10 % D'OXYGENE DANS L'ARGON :	161
4.1. Réactivité du catalyseur seul :	161
4.2. Réaction avec 700 ppm de NO_2 et 10 % d'oxygène dans l'argon :	161
5. CONCLUSIONS :	167

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	169
CHAPITRE V : ASPECTS MECANISTIQUES DE LA REACTION SUIES-NO₂	173
1. INTRODUCTION :	173
2. ECHANTILLONS DE SUIES ETUDIES :	173
2.1. <i>Suies traitées thermiquement sous argon</i> :	174
2.2. <i>Suies extraites au DCM et toluène</i> :	174
3. SUIVI THERMOGRAVIMETRIQUE DE LA REACTION SUIES-NO ₂ :	174
3.1. <i>Protocole expérimental</i> :	174
3.2. <i>Régimes cinétiques d'adsorption</i> :	175
3.3. <i>Stabilité thermique des espèces formées</i> :	177
4. MISE EN EVIDENCE DES R-O _x ET R-NO _x SUR LES SUIES PAR DRIFTS <i>IN SITU</i> :	179
4.1. <i>Procédure expérimentale</i> :	179
4.2. <i>Influence du temps de réaction sur les espèces formées</i> :	180
4.3. <i>Influence de la température de réaction (40 et 100 °C)</i> :	182
4.4. <i>Influence des post-traitements réalisés sur les suies</i> :	183
4.4.1. <i>Suies extraites</i> :	183
4.4.2. <i>Suies traitées thermiquement sous argon</i> :	185
4.5. <i>Stabilité thermique des espèces adsorbées</i> :	186
5. ANALYSE DES GAZ EMIS PENDANT LA REACTION SUIES-NO ₂ :	187
5.1. <i>Adsorption de NO₂ en mode isotherme</i> :	187
5.2. <i>Stabilité thermique des espèces formées</i> :	189
6. MECANISMES DE REACTION :	190
6.1. <i>Formation des espèces adsorbées</i> :	190
6.2. <i>Dégradation thermique sous atmosphère inerte</i> :	191
7. COMPARAISON DE LA REACTIVITE DE DIFFERENTS MATERIAUX CARBONES :	191
7.1. <i>Les nanotubes de carbone</i> :	191
7.1.1. <i>Caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon étudié</i> :	191
7.1.2. <i>Interactions avec NO₂ à basse température</i> :	193
7.1.3. <i>Ouverture des nanotubes par NO₂</i> :	194
7.2. <i>Le diamant</i> :	195
7.3. <i>Le semi-coke ex-cellulose</i> :	198
8. CONCLUSIONS :	200
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	202
CONCLUSION GENERALE	205
ANNEXES	208
ANNEXE A :	209
ANNEXE B :	211
ANNEXE C :	213
ANNEXE D :	215
LISTE DES TABLEAUX	237
LISTE DES FIGURES	239

Introduction générale

Chaque été, la pollution atmosphérique revient inlassablement à la une des journaux. Nous avons tous en mémoire la canicule de l'été 2003. Une telle situation n'avait jamais été rencontrée depuis 1991, date à laquelle les mesures de l'ozone ont été généralisées à l'ensemble du pays [1]. En plus d'une pollution à l'ozone sévère, de fortes concentrations en particules (PM 10) et en oxydes d'azote (NO_x) ont été mesurées dans les grandes agglomérations. Pour palier à ces problèmes de santé publique, les réglementations européennes imposent une diminution des émissions polluantes des véhicules d'ici 2005 [2]. Par exemple, une des mesures envisagées pour les véhicules particuliers diesel est la diminution de moitié des rejets de particules et de NO_x .

Pour atteindre ces exigences, les constructeurs automobiles développent de nouveaux systèmes composés à la fois d'un filtre à particules (FAP) et d'un catalyseur De NO_x [3].

L'objectif de cette thèse est l'étude du comportement des suies diesel dans des atmosphères oxydantes présentant une composition gazeuse proche des effluents émis par les moteurs. Notre objectif était de déterminer les paramètres cinétiques globaux de la gazéification des suies diesel pour concevoir un modèle de filtre à particules catalytique. Nous avons aussi étudié les réactions suies- NO_x , car la gazéification des suies par NO_2 peut être une étape clé dans une configuration mixte filtre à particules catalytique/catalyseur de NO_x .

Ce travail a été réalisé en parallèle avec la Thèse de Pierre Darcy (LRS Paris VI/Renault SA) et s'inscrit dans le cadre du Jumelage Franco-Polonais « Matériaux carbonés et catalytiques pour l'environnement » ainsi que dans une collaboration industrielle avec le fabricant automobile Renault SA. Le Jumelage est un ensemble de laboratoires français (5) et polonais (7) supporté par le Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) et l'Académie Polonaise des Sciences (PAN). L'objectif de Renault SA est d'obtenir un modèle mathématique approprié à la conception de nouveaux systèmes de filtration catalysés pour l'ensemble de ces véhicules particuliers actuels et futurs.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

- le chapitre I est consacré à la bibliographie concernant la caractérisation et l'oxydation des suies diesel. Nous rappellerons les principales méthodes d'élimination des oxydes d'azotes et de filtration des suies. Nous donnerons les mécanismes de formation des oxydes d'azote et des suies. Il sera aussi question de l'oxydation des suies par l'oxygène et le dioxyde d'azote ;

- le chapitre II regroupe les analyses effectuées pour caractériser les suies étudiées et leur fraction organique soluble (FOS). Nous aborderons l'existence éventuelle d'interactions suies-FOS ;
- le chapitre III présente une étude cinétique détaillée de l'oxydation des suies sous air en thermobalance. Cette partie a pour but de mettre en évidence le rôle éventuel des composés adsorbés contenus dans la fraction organique soluble sur la combustion des suies ;
- le chapitre IV est une approche cinétique et mécanistique de l'oxydation des suies en présence d'un catalyseur de type Pt/ZrO₂-CeO₂ fourni par le LRS;
- le chapitre V est consacré à l'étude de la réaction entre les suies et le dioxyde d'azote à basse température (≤ 200 °C). Il sera question ici de mettre en évidence l'existence, la nature et la stabilité thermique des intermédiaires réactifs qui se forment à la surface des suies (R-NO_x). Certains aspects de la réaction carbone-NO₂ sur d'autres matériaux carbonés plus ou moins organisés seront abordés.

[1] C. Elichegaray, J. Colosio, S. Bouallala, Premier bilan de la pollution photochimique observée en France au cours de l'été 2003. ADEME département air (2003).

[2] B. Derenaika, D. Uner, A simplified approach to determine the activation energies of uncatalyzed and catalyzed combustion of soot. Applied Catalysis B 40 (2003), p. 219-229.

[3] G. Djéga-Mariadassou, A. Krzton, S. Calvo, G. Blanchard, F. Delacroix, R. Noirot, G. Plassat, E. Tena, DeNO_x catalysis: European targets and developments. Catalytic NO decomposition, Three-Way Catalysis, NO_x-Trap, deNO_x of mobile and stationary sources, assisted-plasma deNO_x catalysis. Models and basic problems submitted to the "Jumelage" group. Séminaire du « Jumelage » Matériaux Carbonés et Catalytiques pour l'Environnement 2002, p. 183-191.

Chapitre I

Bibliographie

Chapitre I : Bibliographie

1. Introduction :

Les voitures diesel sont très appréciées par les Français : d'après les chiffres reportés dans le Tableau I.1, 17 707 000 d'entre elles sont en circulation, soit près de 49,7 % du parc automobile au 1^{er} janvier 2004 [1]. Cet engouement, qui ne se dément pas depuis plus de 20 ans, devrait rester aussi fort dans les prochaines années et inquiète les professionnels de la santé et du ministère de l'Environnement [2]. Certes, les moteurs diesel consomment moins de carburant que les moteurs à essence et rejettent peu de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures, mais ils émettent davantage d'oxydes d'azote (NO_x), de soufre et jusqu'à 100 fois plus de particules (suies). Des particules d'autant plus nocives pour la santé qu'elles sont particulièrement fines et peuvent donc pénétrer très profondément dans les bronches. Une étude réalisée en mars 2004 par l'Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnementale (AFSSE) a mis en évidence l'impact de ces particules sur la santé humaine. Ces données suggèrent qu'une exposition au long cours à des particules ultrafines issues de la motorisation diesel pourrait contribuer à l'accroissement du risque de développer un asthme, notamment chez l'enfant [3 et 4]. Qui plus est, ces suies sont de véritables pièges à polluants. Sur leur surface peuvent s'adsorber un grand nombre de substances : des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), réputés pour leur pouvoir cancérigène, des hydrocarbures légers (hexane, pentane...), des sulfates, des métaux (fer, zinc...), ...

	Parc au 01/01/2002 (en milliers)	Parc au 01/01/2003 (en milliers)	Parc au 01/01/2004 (en milliers)	Variation 2004/2003 (en %)
Total des véhicules	34597	35144	35628	1,4
Essence et autres énergies	19022	18485	17921	-3,1
Diesel	15575	16659	17707	6,3
Part du diesel	45,0 %	47,4 %	49,7 %	

Tableau I.1 : Répartition du parc automobile français au 01/01/2004 [1].

Dans ce chapitre, nous rappelons tout d'abord quelques généralités concernant la pollution liée aux véhicules diesels légers et nous décrivons la formation des suies et des oxydes d'azotes (NO_x). Dans une seconde partie, nous résumons les propriétés et caractéristiques des suies diesel sur la base des données de la littérature. Enfin, nous terminerons par la description de la réactivité des suies vis-à-vis de l'oxygène et du dioxyde d'azote.

2. Généralités :

2.1. La pollution liée aux véhicules particuliers diesel.

2.1.1. Les différents types de polluants réglementés :

Aujourd'hui les principaux polluants faisant l'objet d'une attention suivie en terme de santé (asthme, allergies, infections respiratoires et cancers) de la part des pouvoirs publics sont les suivants :

- les particules issues des moteurs diesel rendues toxiques par la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés (HAP). Ces composés ont une action génotoxique (mutagène) et sont capables de léser le matériel génétique cellulaire (l'ADN). Ces atteintes peuvent concerner des parties plus ou moins étendues du génome. Il peut s'agir d'altérations structurales d'un gène ou d'un chromosome ou encore d'une modification du nombre de chromosomes [5]. Les particules de suies peuvent facilement être aspirées dans les alvéoles pulmonaires en raison de leur faible granulométrie (particules de diamètre inférieur à 2,5 microns). Un autre aspect beaucoup moins connu est leur participation à l'effet de serre et donc au réchauffement de la planète [6 et 7].
- les oxydes d'azote (NO , NO_2) aussi bien pour leur action directe sur l'organisme que pour leur contribution par réaction avec les composés organiques volatils à la production d'ozone troposphérique. La toxicité du NO_2 est plus importante que celle de NO en raison des propriétés oxydantes de cette molécule. C'est un gaz irritant qui pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires. Il peut entraîner une altération de la fonction respiratoire et une hyper-réactivité bronchique chez l'asthmatique et, chez l'enfant, augmenter la sensibilité des bronches aux infections microbiennes [8 et 9].

- l'ozone, polluant secondaire ($\text{NO}_x + \text{HC} + h\nu \Rightarrow \text{O}_3$), par son action oxydante dans les voies respiratoires supérieures et les poumons, même à très faible concentration. Les symptômes (toux, inconfort thoracique,...) apparaissent à partir de $180 \mu\text{g.m}^{-3}$ d'air respiré (seuil d'information) [10].
- le benzène rendu dangereux par son hémato toxicité et ses effets cancérogènes reconnus chez l'homme [11].

Comme l'illustre le Tableau I.2, l'ensemble de ces produits fait l'objet de réglementations au niveau de l'Union européenne en matière de qualité de l'air. D'ici à 2005, les quantités émises de NO_x et de particules par les véhicules diesels doivent fortement diminuer.

Année	CO (g.km ⁻¹)	HC + NO _x (g.km ⁻¹)	NO _x (g.km ⁻¹)	Particules (g.km ⁻¹)
2000	0,64	0,56	0,50	0,05
2005	0,50	0,30	0,25	0,025

Tableau I.2 : Réglementation anti-pollution en vigueur ou prévue en Europe pour les voitures particulières équipées d'un moteur diesel.

2.1.2. L'évolution des normes européennes et ses conséquences :

En 2005, les niveaux d'émission de NO_x pour les véhicules particuliers dans la réglementation EURO IV (0.25 g.km^{-1}) n'imposeront vraisemblablement pas une mise en place systématique de systèmes de post-traitement dédiés à leur élimination. Par contre, concernant les rejets de particules, la filtration sera pratiquement systématique (ligne d'échappement composée d'un FAP).. Pour atteindre les normes imposées par la réglementation EURO V, la filtration sera généralisée et dans certains cas un post-traitement des NO_x sera nécessaire (ligne d'échappement composée d'un FAP et d'un piège à NO_x).

Afin d'éliminer les oxydes d'azotes des gaz d'échappement, deux technologies principales sont envisageables :

- Le piège à NO_x (NO_x trap) [12, 13, 14 et 15] : cette stratégie s'appuie sur une transformation du NO en NO_2 pendant le fonctionnement en mélange pauvre (oxygène en excès), qui est alors stocké sous forme de nitrates sur les oxydes de métaux tels que le barium, le strontium, le lanthanum,... Quand la capacité maximale de stockage du piège est atteinte,

une séquence de fonctionnement en mélange riche (oxygène en défaut) permet de déstocker les nitrates instables dans ces conditions. Ces nitrates sont alors libérés, sous forme de NO_x, eux-mêmes réduits pendant cette phase de fonctionnement en mélange gazole:air supérieure à 1, via des sites actifs à base de rhodium, par exemple. Cependant, les sites de stockage, très réactifs également vis-à-vis du SO₂, peuvent stocker le soufre sous forme de sulfates qui inhibent alors le piège [14]. Le principe de ce système est représenté sur la Figure I.1.

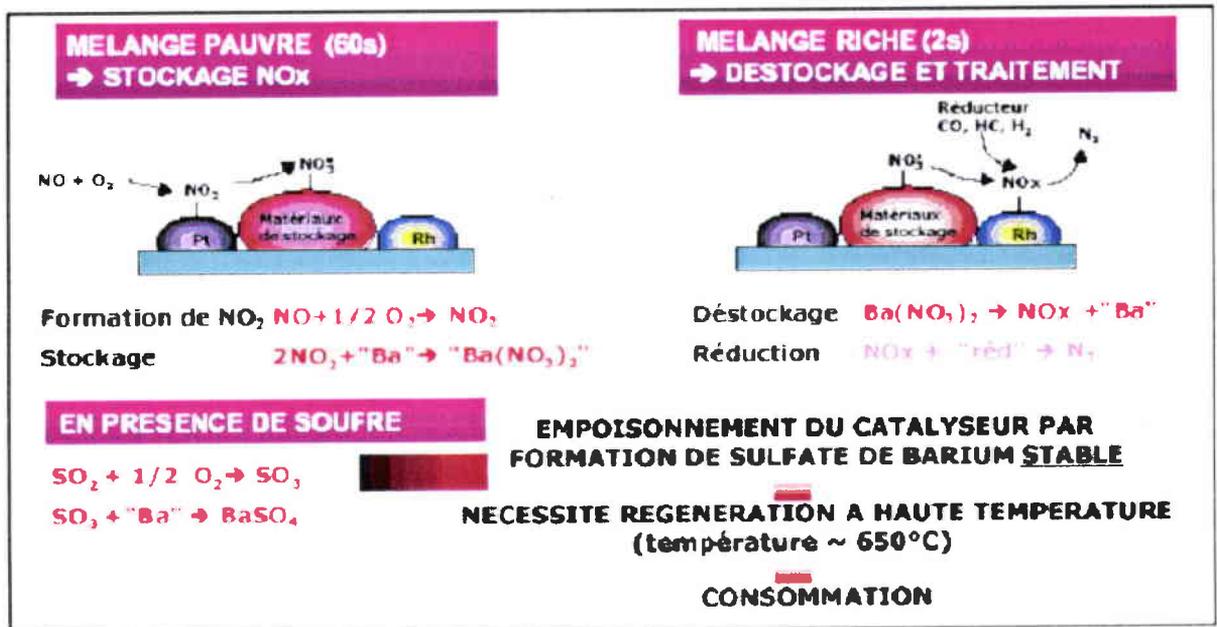


Figure I.1 : Principe du piège à NO_x [16].

- La réduction catalytique sélective (SCR, selective catalytic reduction) [17 et 18] : il s'agit d'un système d'élimination des NO_x par une décomposition catalytique en continu en présence de réducteur (monoxyde de carbone, hydrocarbures, ammoniac ou urée). Ces systèmes sont actifs à relativement basses et moyennes températures (300-450 °C) en fonction du catalyseur utilisé. Le réducteur le plus en vue aujourd'hui est l'urée mais ce procédé peut contribuer à des émissions significatives d'ammoniac. La réaction globale avec l'urée est la suivante :



Il a été établi que l'ammoniac est actif pendant la réaction. Il est formé par thermolyse de l'urée (2) puis hydrolyse de l'acide isocyanique produit (3).





Ce procédé est considéré comme le plus performant pour réduire les NO_x (efficacité comprise entre 80 et 98 %) [19]. Cependant, comme il nécessite un grand réservoir d'urée, il est généralement utilisé pour traiter les NO_x émis par les sources fixes (par exemple chaudière) et dans certains cas sur les poids lourds.

Pour les particules, la solution la plus adaptée est la filtration. C'est ensuite l'opération de régénération qu'il convient de maîtriser car il faut une thermique très élevée pour brûler les suies (environ 600 °C). Dans des conditions d'échappement diesel classiques, cette température ne peut être atteinte à part sur des points moteur très chargés. Il y a donc trois procédés principaux envisagés pour améliorer cette régénération :

- Les filtres à régénération continue (CRT, continuously regenerating trap) : ce système fonctionne par la régénération continue du filtre provoquée par l'oxydation catalytique du NO en NO_2 , à une température supérieure à 280 °C [20, 21 et 22]. Le NO_2 formé permet l'oxydation continue des suies qui seront collectées sur le filtre. Toutefois, la cinétique de transformation du NO en NO_2 sur le catalyseur d'oxydation très fortement chargé en platine est sévèrement concurrencée par l'oxydation du SO_2 en SO_3 . Un faible taux de soufre dans le gazole est donc nécessaire pour un fonctionnement efficace de ces systèmes.

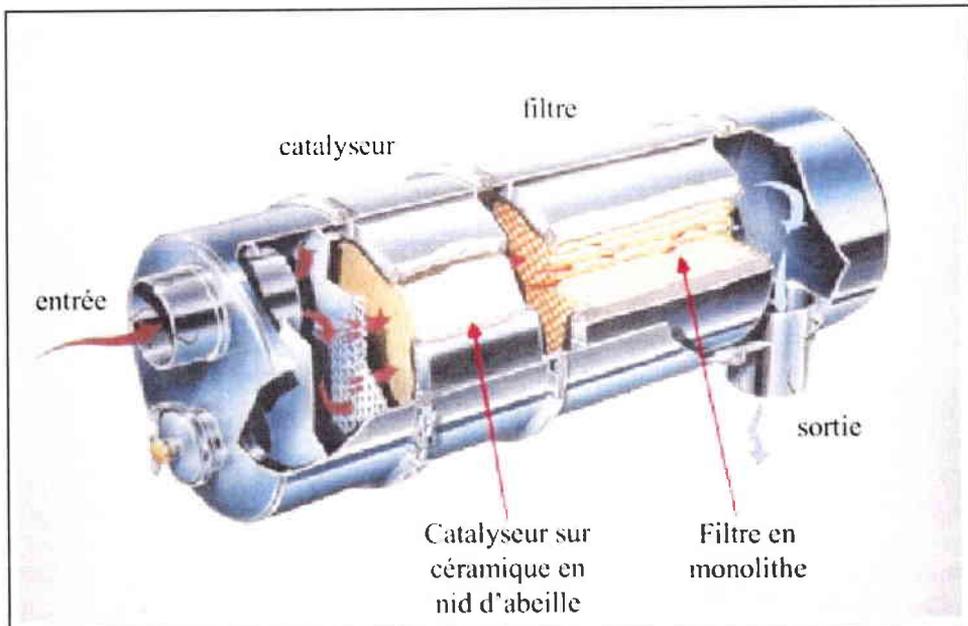


Figure I.2 : Vue en coupe d'un filtre CRT [23].

- Les filtres ayant recours à un catalyseur d'oxydation «externe» porté par un additif qui est ajouté au carburant : ces systèmes sont les plus connus aujourd'hui car leur développement a fait l'objet de nombreuses validations et d'études publiées [24 et 25]. Les deux types d'additifs actuellement utilisés sont soit à base de cérium, soit à base de fer et strontium. Comme l'additif est rajouté au carburant, les particules de suies formées au cours de la combustion incomplète présentent dans leur composition de la cérine qui est intimement liée avec ces particules. Sous l'effet de la cérine, ces suies peuvent brûler à plus basse température et donc être éliminées du filtre à particule (abaissement de 50 à 100 °C). Cependant, la cérine s'accumule dans le filtre et limite donc la durée d'utilisation [26].

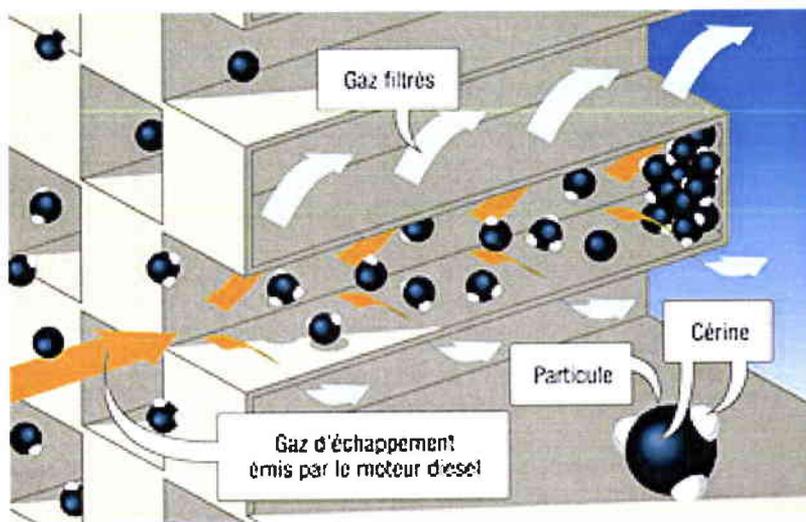


Figure I.3 : Filtre à particules et catalyseur d'oxydation «externe» [27].

- Enfin, les plus récents sont les filtres catalytiques [28]. Il s'agit dans ce cas de phases actives catalytiques déposées à l'origine sur l'élément filtrant. Ce système n'est pas utilisé pour diminuer la température de combustion des suies (mauvais contact solide-solide entre les suies et le catalyseur) mais plutôt pour oxyder localement les HC et CO produit par le moteur. L'exothermicité locale générée pour ces réactions va aider à la combustion des suies qui s'accumulent dans le filtre. L'avantage de la simplicité de ce système est compensé par ses risques d'inefficacité. En effet, ce procédé nécessite un contact entre les suies et le catalyseur, et est sensible au soufre.

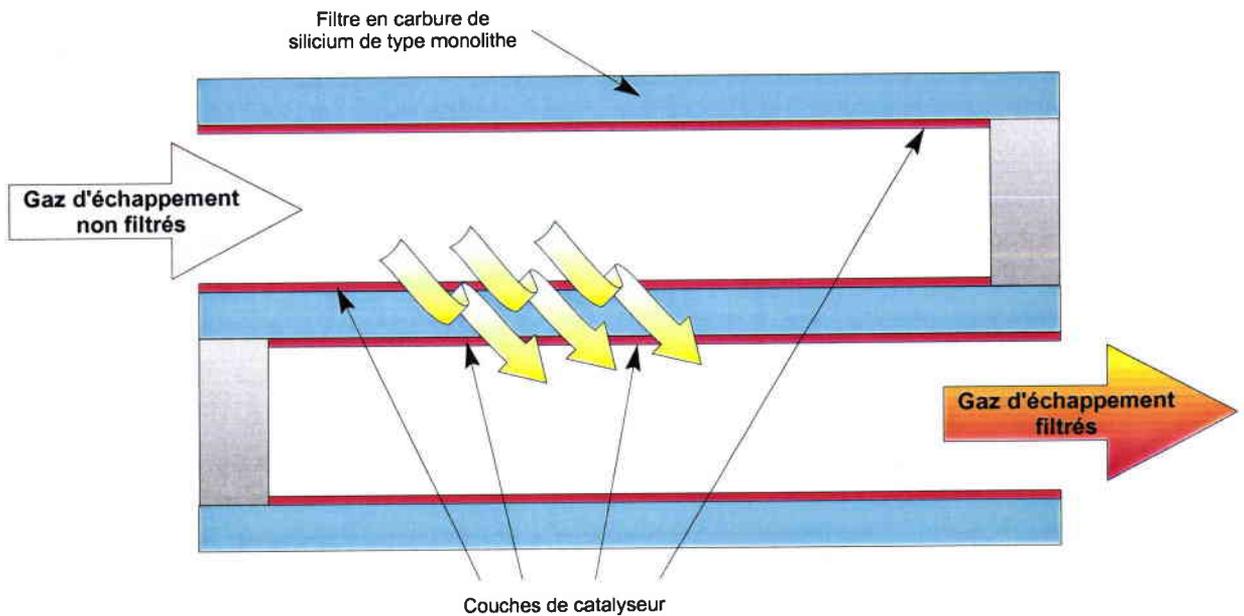


Figure I.4 : Schéma d'un filtre à particule catalysé.

2.2. Formation des suies :

La formation des suies est un processus complexe résultant de réactions multiples. Schématiquement, deux modèles sont aujourd'hui reconnus pour expliquer la formation des suies : a) le modèle à partir des polyynes [29] et b) le modèle des précurseurs HAP [30]. Nous allons ici nous focaliser essentiellement sur le second modèle car c'est celui qui est la plupart du temps admis.

Pour que des suies soient produites à l'intérieur de la chambre de combustion d'un moteur, il faut réunir deux conditions essentielles [29 et 30] :

- la température doit être suffisamment élevée, c'est-à-dire supérieure à 1500 K ;
- l'oxygène doit être en défaut dans le milieu (excès de combustible).

Le mécanisme général de formation des suies est composé de plusieurs étapes énoncées et détaillées ci-dessous :

1) Formation de molécules précurseurs pour les suies :

Dans ce modèle, les molécules précurseurs des suies sont supposées être des HAP lourds de masse molaire de l'ordre de 500 à 1000 unités de masse atomique (uma). Le processus de croissance de petites molécules comme le benzène en de plus en plus grands HAP semble impliquer à la fois l'addition de C₂, C₃ ou d'autres unités de petite taille (parmi lesquelles l'acétylène, exemple Figure I.5) sur des radicaux de HAP et, des réactions où les espèces aromatiques grandissent (réactions d'addition et de recombinaison de radicaux HAP-HAP). Les contributions relatives des différentes réactions de croissance semblent dépendre du fuel. Dans le cas de fuels aromatiques, les réactifs conduisant à la formation de polyaromatiques sont obtenus directement en relativement grandes concentrations pendant la décomposition thermique du fuel. Alors que dans ce cas de fuels aliphatiques, le premier noyau aromatique doit être formé à partir des produits de décomposition du fuel par une séquence de réactions élémentaires.

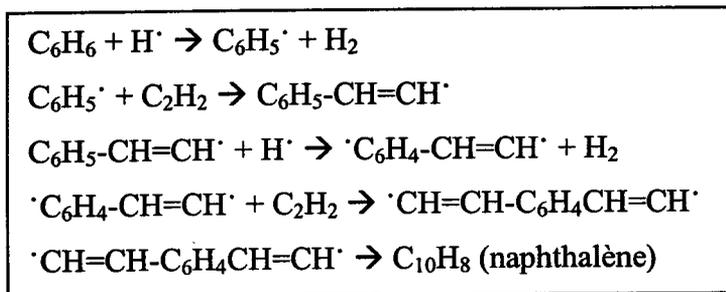


Figure I.5 : Processus de croissance du benzène en naphthalène à partir de l'addition d'acétylène [31].

2) Germination ou création d'une particule issue des molécules lourdes de HAP :

Dans ce processus, les molécules de HAP de masses molaires élevées forment des particules élémentaires de suie ayant une masse molaire d'environ 2000 uma et un diamètre d'environ 1,5 nm. Compte tenu des difficultés expérimentales, les mécanismes chimiques de la formation de ces particules de suies sont relativement peu compris. En fait, l'identification des espèces produites à différents stades du processus de croissance est limitée aux masses molaires inférieures à environ 300 uma. Cette analyse est réalisée en utilisant la chromatographie en phase gaz. D'un autre côté, l'observation et le comptage des particules de suie par microscopie électronique à haute résolution sont limités à des

particules de diamètre d'environ 1,5 nm, c'est-à-dire des particules de masses molaires plus élevées.

3) *Augmentation de la masse des particules par addition de molécules en phase gaz :*

La formation des particules élémentaires de suie est suivie par l'addition d'espèces en phase gaz tel que l'acétylène et les HAP (radicaux d'HAP inclus). Ce processus n'affecte globalement pas le nombre de particules de suie, mais leur fraction volumique et leur diamètre qui se trouvent augmentés. Les contributions relatives de l'acétylène et des HAP sont encore sujettes à discussions.

4) *Coagulation par collision particule-particule réactive :*

Durant le processus d'accroissement en masse, le diamètre des particules augmente et ces dernières s'entrechoquent. Les collisions entre les particules amplifient fortement leur taille et diminuent leur nombre sans changer la masse totale de suie présente. Il y a donc une coagulation liée à la forte augmentation de leur masse.

5) *Carbonisation de matière formant les particules :*

Pour des durées de résidence importantes à températures élevées (> 1500 K), les polyaromatiques, composant les particules formées jusque-là, subissent plusieurs types de réactions :

- l'élimination de groupes fonctionnels ;
- la cyclisation, la condensation et la fusion de cycle ;
- la déshydrogénation ;
- la croissance et l'alignement des couches polyaromatiques.

Ce processus convertit la suie initialement amorphe en un matériau carboné de plus en plus graphitique. Durant ce phénomène, la masse des particules diminue mais pas leur nombre.

Ce mécanisme est résumé par la Figure I.6.

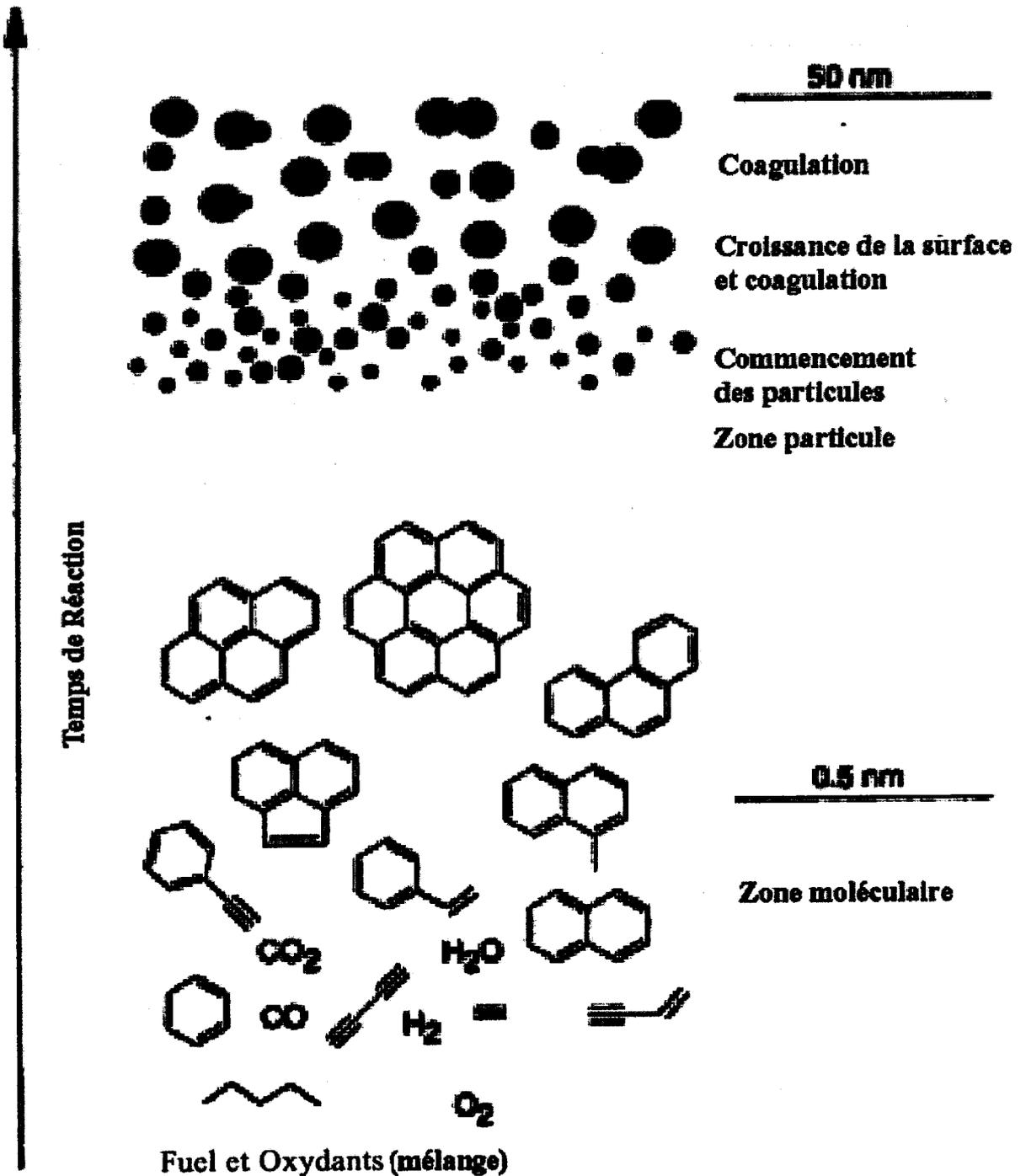


Figure I.6 : Formation des suies dans un mélange homogène [30].

2.3. Formation des NO_x :

Dans les moteurs à combustion, les NO_x sont produits selon le mécanisme de Zeldovich [32]. Dans ce mécanisme, NO est formé à partir d'une réaction en chaîne entre les atomes O et N à haute température (équations 5 et 6).



Les gaz issus d'une combustion moteur diesel contiennent une certaine proportion de NO et de NO₂. A basse température, les deux espèces sont présentes et à plus haute température (T > 450 °C), il y a presque exclusivement que du NO car NO₂ n'est plus stable thermodynamiquement (équation 7).



Quelques valeurs de la constante d'équilibre K_p de cette réaction en fonction de la température sont données dans le Tableau I.3.

Température		K _p	
K	°C	[33]	[34]
298	25	2,43 × 10 ¹²	1,42 × 10 ¹²
500	227	1,69 × 10 ⁴	1,23 × 10 ⁴
700	427	5,51 × 10 ⁰	4,46 × 10 ⁰
900	627	6,29 × 10 ⁻²	5,44 × 10 ⁻²

Tableau I.3 : Constante d'équilibre K_p de la réaction (7) en fonction de la température.

3. Structure et caractéristique des suies :

De nombreux chercheurs travaillant sur la régénération des pièges de polluants pour moteur diesel ont utilisé du noir de carbone commercial comme modèles des suies diesel [35, 36 et 37]. En effet le noir de carbone aurait des propriétés semblables à la suie et peut être produit de manière contrôlée et reproductible [35 et 38]. La taille des sphérules et la surface spécifique sont très semblables. Cependant, quelques différences existent entre ces deux matériaux lors de leur combustion [38 et 36]. Sur la Figure I.7, les thermogrammes obtenus

sous He et sous air pour des suies (Idle soot et Full load soot, respectivement des suies obtenues au ralenti et à haut régime) et du noir de carbone (Printex U) sont représentées. Cette figure montre bien la différence de comportement entre les suies et le noir de carbone. Pour les deux suies, même si le début de combustion est totalement différent, elles finissent de s'oxyder quasiment en même temps. A l'opposé, le noir de carbone brûle à plus haute température.

Aussi, les énergies d'activation et les ordres de la réaction d'oxydation sont sensiblement différents. Plus le matériau carboné est organisé et plus l'énergie d'activation est élevée, car les défauts sont connus pour être des sites d'oxydation [35]. De même, les minéraux, les fonctions oxygénées et la présence de composés adsorbés peuvent influencer le mécanisme d'oxydation et donc l'ordre de la réaction.

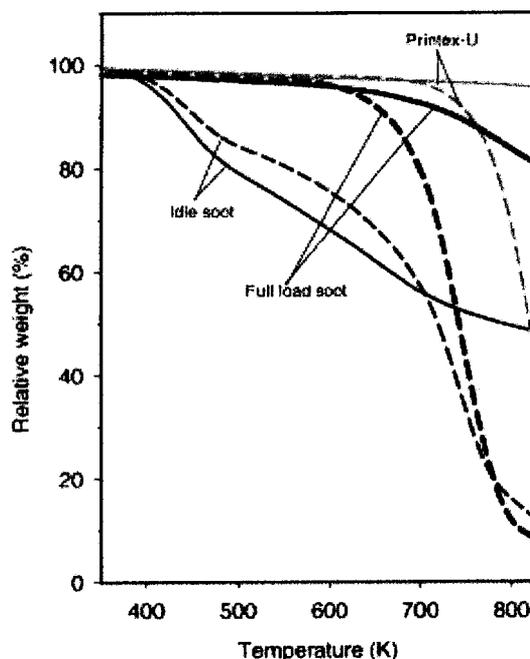


Figure I.7 : Thermogrammes de suies traitées dans He (lignes continues) et dans l'air (lignes discontinues) [36].

3.1. Structure microscopique :

Un grand nombre d'études portant sur la taille et la structure des suies et des noirs de carbone ont été réalisées par microscopie électronique en transmission (MET) [39 et 40]. Les observations reportées par tous ces auteurs sont souvent identiques. Les suies se présentent sous forme d'agglomérats qui ont une dimension d'environ 100 μm . Ces agglomérats sont composés de plus petites particules qui sont elles mêmes formées de plusieurs sphérules

carbonées. Les termes agglomérat (100 μm), particule (0.1-1 μm) et sphérule (10-50 nm) sont utilisés pour définir ces trois composés. La Figure I.8 est une image de microscopie électronique à transmission de quelques particules typiques de suies, sur lesquelles les sphérules sont visibles.

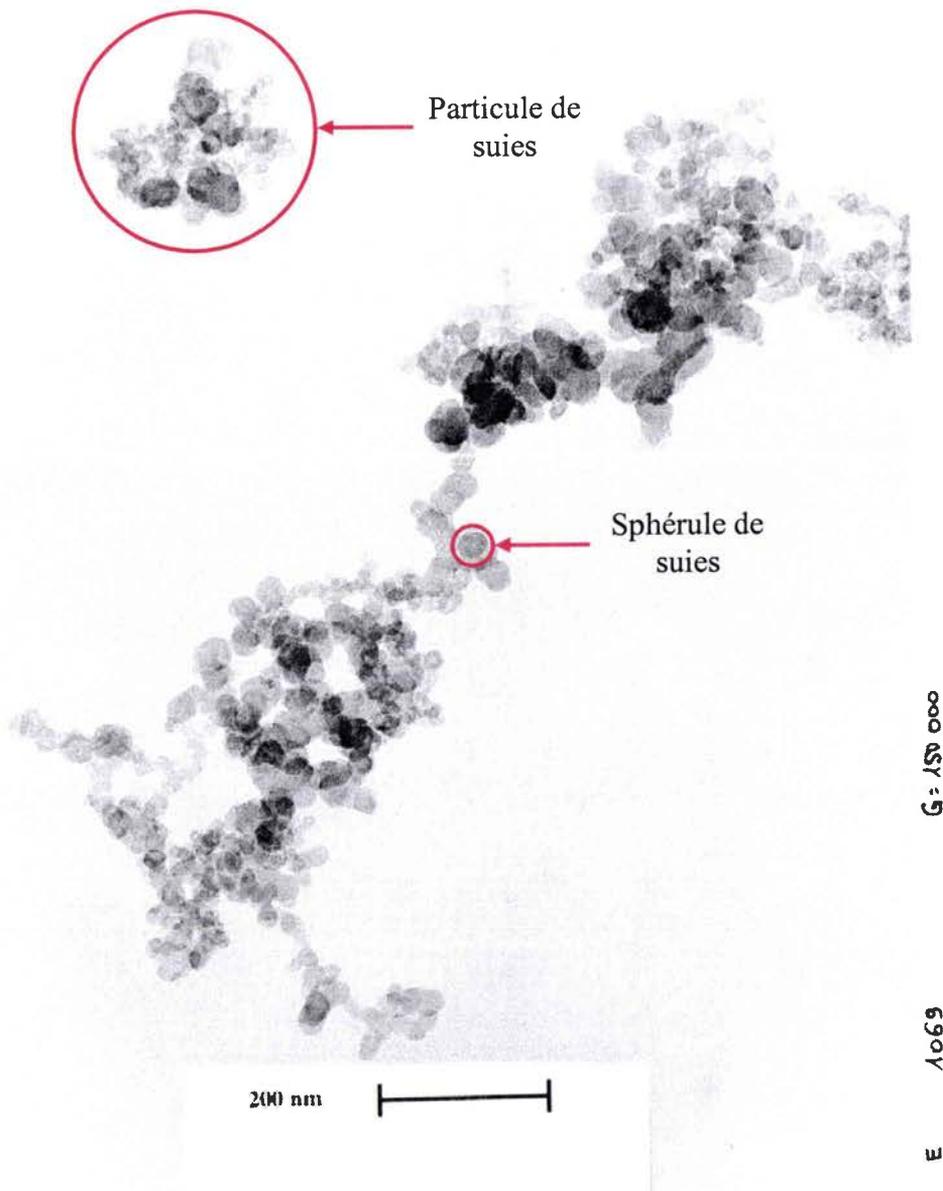


Figure I.8: Cliché MET de suie diesel, montrant des particules formées par des bouquets de sphérules [37].

Sur la Figure I.9 sont représentés des clichés MET de suies diesel obtenus avec un moteur fonctionnant au ralenti (a) et à pleine charge (b) [41]. Dans le cas des suies obtenues en fonctionnement ralenti, les sphérules sont liées entre elles alors qu'à pleine charge, elles semblent un peu plus désagrégées. De plus, les agglomérats de suies sont facilement séparés

en particules plus petites par traitement aux ultrasons [38]. Le mécanisme de cohésion entre ces particules est dû aux forces de surface où les matières adsorbées jouent un rôle. Ainsi, la méthode d'échantillonnage influence la morphologie. Les conditions utilisées pour la production des suies ont donc un impact sur le processus de coagulation.

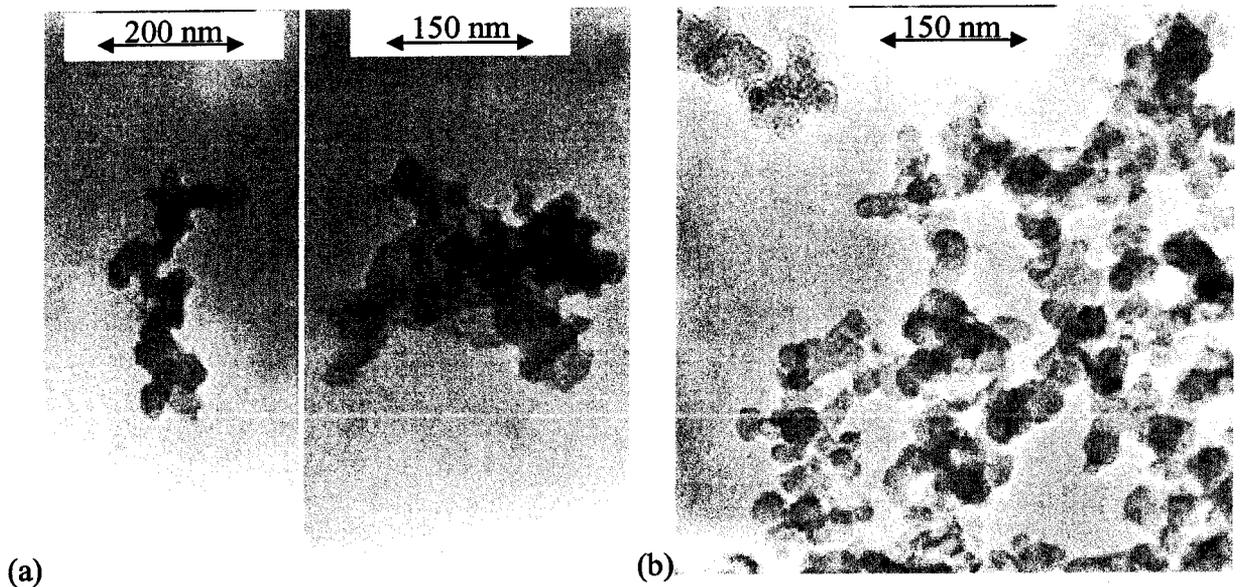


Figure I.9 : Clichés MET montrant la différence entre des suies diesel obtenues au ralenti (a) et à pleine charge (b).

Les unités fondamentales des agglomérats de suies sont les sphérules de diamètres 10-50 nm [42]. Comme le nom l'indique, la plupart de ces particules sont quasi-sphériques, mais d'autres formes moins régulières sont couramment observées.

Sur le cliché d'une sphérule obtenu à haute résolution (Figure I.10), il est possible de distinguer la structure prégraphitique. Sur cette figure, l'espacement entre les feuillets graphitiques est reporté et semble indiquer que les feuillets sont séparés d'environ 3,35 Å. Des analyses effectuées par diffraction des rayons X (DRX) sur des suies diesel obtenues au ralenti et à pleine charge ont permis de montrer leur caractère graphitique [43]. Aussi, les suies obtenues au ralenti ont des cristallites plus petites que les suies à haut régime et leur aromaticité est plus faible.

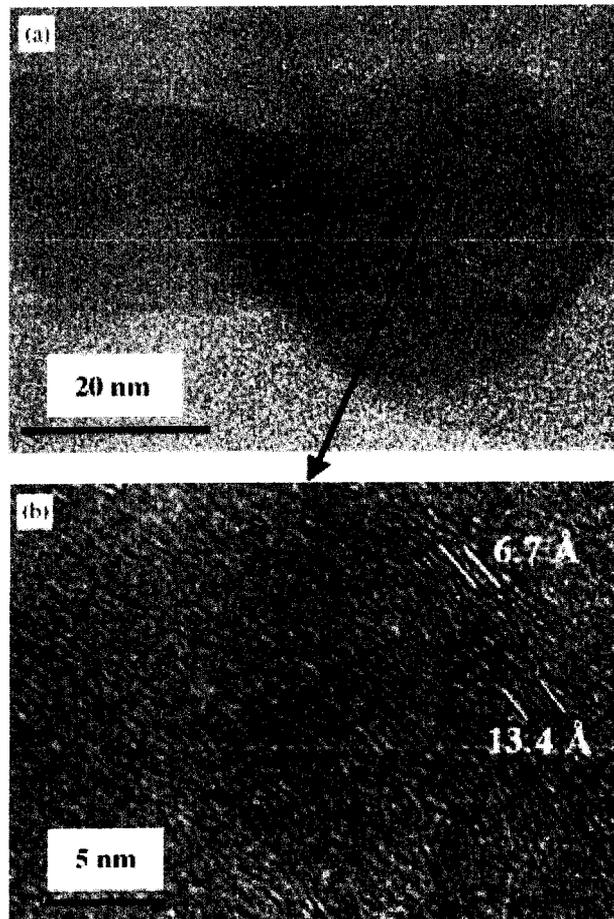


Figure I.10 : Cliché MET d'une sphérule d'une suie diesel.

Un schéma permet plus facilement de voir les différents états d'organisation dans une sphérule (Figure I.11) [39]. Ainsi, la structure des sphérules de suies est de type turbostratique : au centre des particules peu organisées enrobées par des particules de carbone plus organisées. Dans la littérature, le terme d'oignon (onion-like) est employé pour décrire ce type de structure [44 et 45].

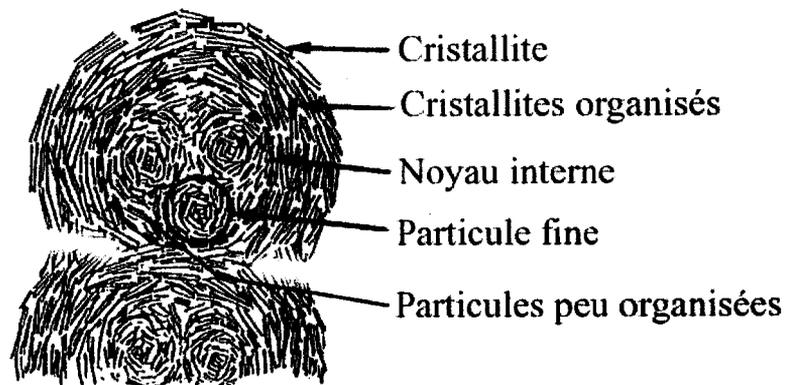


Figure I.11 : Représentation schématique d'une sphérule de suies [39].

A la surface des sphérules, il y a les hydrocarbures composant la fraction organique soluble (FOS) et des composés inorganiques (principalement des sulfates). Ces observations sont résumées sur la Figure I.12. Ahlström et Odenbrand ont montré qu'en chauffant des suies diesel à une vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, les hydrocarbures sont éliminés entre 150 et 400 $^{\circ}\text{C}$, avec un maximum de perte à 200 $^{\circ}\text{C}$ [46]. En revanche, Courcot et col. ont testé des suies fortement imprégnées et ont trouvé plusieurs maxima, sur la courbe dérivée de la perte de masse, montrant l'existence d'au moins trois types d'hydrocarbures [47].

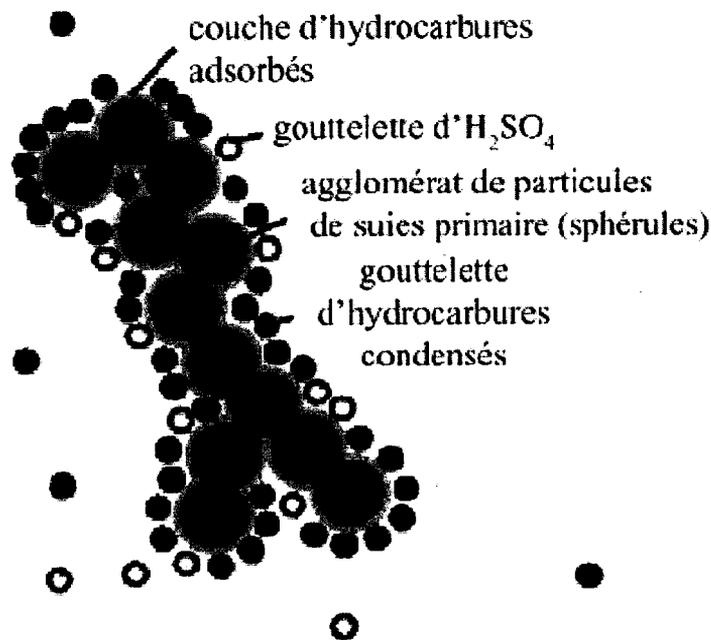


Figure I.12 : Représentation d'un agglomérat de particules primaires de suies [48].

3.2. Composition :

Il n'est pas possible de donner une composition moyenne type pour les suies d'échappement diesel car de nombreux facteurs peuvent jouer un rôle dans leur formation. Ces paramètres sont notamment le régime de fonctionnement du moteur, le type de gazole, d'huile ou le mode d'injection utilisé (directe ou indirecte) [37].

A titre d'exemple et afin d'illustrer notre commentaire, les analyses élémentaires d'un échantillon de suies diesel avant et après dégazage à 13 mPa pendant 5 h à 150 $^{\circ}\text{C}$ [38] sont données dans le Tableau I.4.

Elément	C	H	O	N	S
Suies vierges	83,5	1,04	10,5	0,24	1,13
Suies dégazées	83,8	0,85	10,7	0,22	0,10

Tableau I.4 : Analyses élémentaires pour des suies diesel [38].

Le soufre est apparemment présent comme composé adsorbé sur la surface (sous forme de sulfates) car il diminue fortement après dégazage. En revanche, l'oxygène est fortement lié. Des analyses infrarouges révèlent la présence de liaisons C=O, C-O-C et C-OH, et de quelques structures aromatiques [49]. La complexité chimique des suies est illustrée dans le modèle d'Akhter pour une suie issue de la combustion d'hexane (Figure I.13) [49].

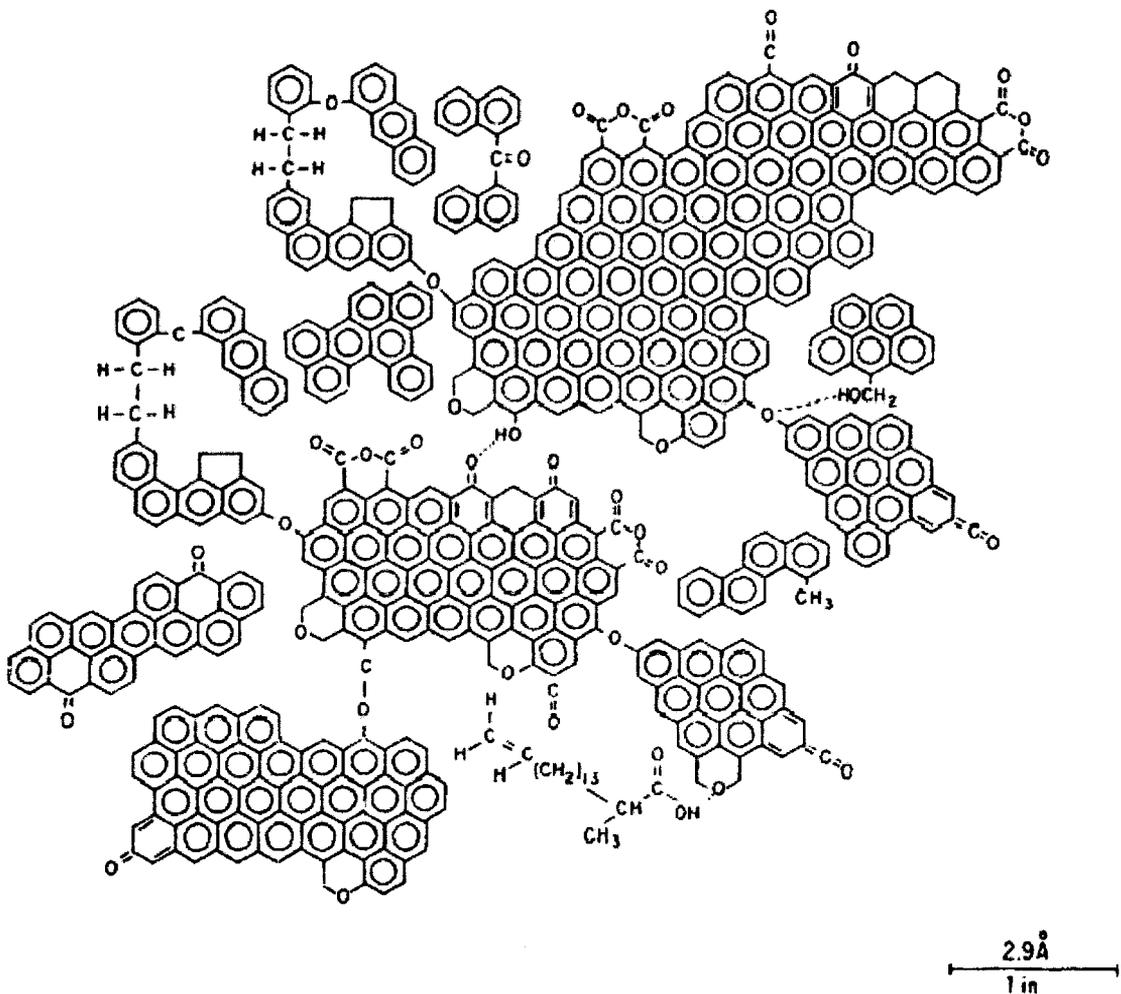


Figure I.13 : Représentation des suies obtenues à partir de la combustion d'hexane [49].

Les analyses du Tableau I.4 sont probablement à compléter par les cendres (silicium, aluminium et métaux). Généralement les teneurs en silicium et en aluminium ne sont pas déterminées car ces composés entrent dans la fabrication des filtres sur lesquelles les suies sont recueillies [48]. A titre indicatif, la composition des cendres contenues dans les suies produites par un bus diesel est donnée dans le Tableau I.5 [50].

Eléments	Ca	Cr	Fe	Zn	Zr	Mo	Ba
Teneur (ppm en masse)	15000	350	310000	8200	120	400	70

Tableau I.5 : Composition en élément inorganique des suies d'un bus diesel [50].

Il est possible de décrire les suies selon une classification établie par l'agence pour la protection de l'environnement américaine (EPA US). Les émissions diesel peuvent être divisées en plusieurs fractions [48] :

- la *fraction extractible par des solvants (FES ou solvent extractable fraction (SEF) en anglais)* qui est la partie de la matière particulaire diesel qui peut être extraite par des solvants. Cette fraction inclut les extraits organiques et inorganiques.
- la *fraction organique soluble (FOS ou soluble organic fraction (SOF) en anglais)* qui est extraite en utilisant un Soxhlet et du dichlorométhane. Dans la littérature, cette extraction est parfois suivie par une extraction au toluène [31].
- la *fraction organique extraite totale (FOET total organic extract fraction (TOE) en anglais)* qui est extraite en utilisant un Soxhlet et un mélange binaire toluène:éthanol (32:68 % en masse). Cette extraction est différente de la précédente car le solvant utilisé est plus polaire.
- les *sulfates solubles dans l'eau* qui composent la majeure partie de la fraction inorganique extractible.
- l'*eau de combinaison* qui est chimiquement combinée avec l'acide sulfurique et les sulfates métalliques hydrophiles qui peuvent être présents dans la matière particulaire diesel.
- les *particules de carbone résiduelles (PCR ou residual carbon particulate (RCP) en anglais)* qui composent la masse restante après avoir retiré toutes les fractions citées au-dessus à la matière particulaire diesel.

Les composés organiques adsorbés et les autres espèces comme les sulfates et l'eau sont capturés par les suies pendant la phase de refroidissement des gaz, par exemple dans le pot d'échappement d'un moteur diesel [51]. La quantité de FOS est fonction des conditions de fonctionnement du moteur. A haut régime, elle est généralement basse (5 % de la masse totale), alors qu'au ralenti elle peut atteindre 60 % de la masse totale. La FOS contient des hydrocarbures paraffiniques et des hydrocarbures aromatiques polycycliques provenant de l'huile moteur et du carburant imbrûlé [52 et 53].

D'après Zinbo et col, la perte de masse obtenue pendant l'extraction avec des solvants est presque la même que la masse perdue par traitement thermique sous gaz inerte à 600°C [54]. Il serait donc possible avec cette méthode d'estimer rapidement la teneur en FOS d'un échantillon de suies. Cet aspect sera discuté longuement au chapitre II.

A partir de ces observations, la composition des suies d'échappement diesel est résumée schématiquement par la Figure I.14. Cependant, il faut garder à l'esprit que les valeurs reportées pour les différentes fractions varient d'un échantillon de suies à l'autre. Ici, il s'agit de suies contenant une grande proportion en composés solubles (39 %).

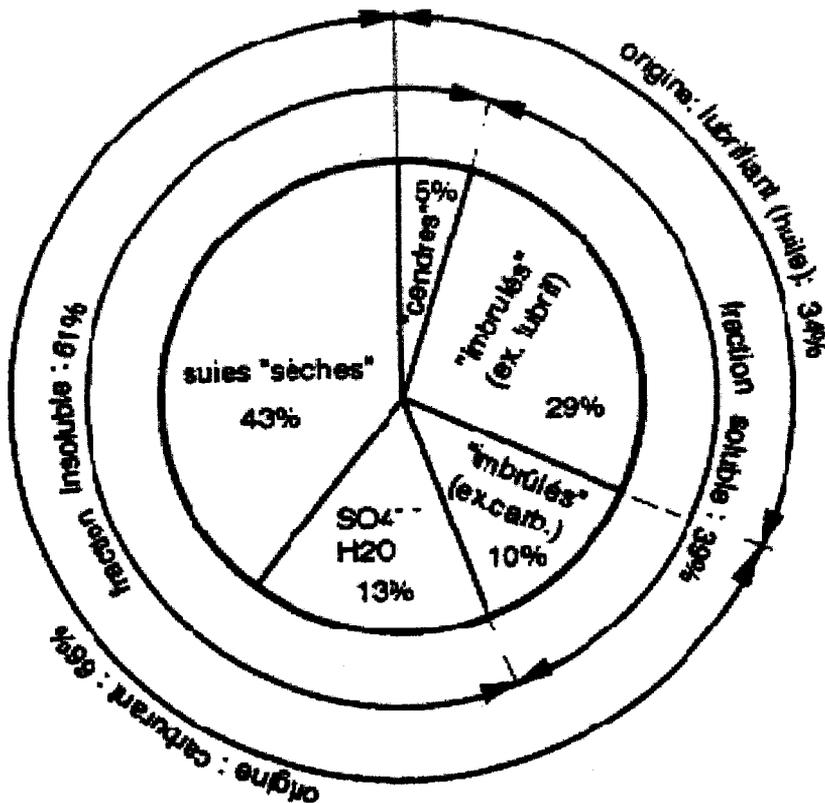


Figure I.14 : Composition schématique d'une suie diesel [55].

3.3. Surface spécifique :

Les surfaces spécifiques des suies mesurées par analyse BET avec l'azote à 77 K sont comprises entre 20 [56] et 230 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [57]. Puisque la surface spécifique théorique des sphères lisses de diamètre 25 nm et de densité 2000 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ est de 120 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, le volume poreux est faible. En général, Les données suggèrent que la surface spécifique des particules est plus petite que 100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Nous pouvons donc supposer que comme les sphères sont collées entre elles, une partie de la surface de chacune d'elles n'est pas accessible pour la mesure de la surface spécifique.

En chauffant les suies à 600 °C sous azote, Ahlström et Odenbrand ont trouvé que la surface spécifique BET d'une suie diesel augmente d'approximativement de 35 à 270 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [46]. En tenant compte des résultats obtenus par Zinbo [54], ces auteurs suggèrent que la FOS présente sur les suies bouche quelques micropores existants. Selon eux, l'élimination de la FOS est seule responsable de l'augmentation de la surface spécifique. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre II.

4. Oxydation des suies diesel :

4.1. Oxydants présents dans les gaz d'échappement diesel :

Les oxydants présents dans les gaz d'échappement diesel peuvent être classés en deux catégories :

- les oxydants « forts » parmi lesquels figurent l'oxygène, le dioxyde d'azote et le dioxyde de soufre (SO_2). Ce dernier est peu présent dans les gaz d'échappements grâce à la réduction du soufre dans le gazole avec les procédés d'hydrodésulfuration (HDS) [58, 59 et 60]. A basse température, la réactivité du dioxyde d'azote NO_2 vis-à-vis de la suie est plus grande que celle avec l'oxygène pour une même concentration. L'activité oxydante de ces deux composés sera développée par la suite ;
- les oxydants « faibles » englobant des réactifs comme la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone.

Cette dernière catégorie d'oxydant est généralement utilisée comme agent d'activation physique pour les matériaux carbonés. Toutefois, ces réactions ont lieu à de hautes

températures (800-1000 °C) pendant 14 à 72 heures en présence de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone [61]. L'oxydation des suies par ces deux oxydants à des températures proche de 800 K a été étudiés par De Soete [62]. La vitesse de réaction obtenue dans le cas du dioxyde de carbone est plus faible que celle avec la vapeur d'eau. Les ordres des réactions par rapport aux réactifs gazeux (H_2O ou CO_2) sont dans les deux cas proches de zéro. Aussi, les réactions qui ont lieu à cette température (800 K) sont négligeables, ce qui met bien en évidence le caractère peu oxydant de ces deux composés.

4.2. Sites d'oxydation :

Afin d'expliquer quels sont les sites d'oxydation présents à la surface d'un matériau carboné prégraphitique comme les suies, prenons d'abord le cas du graphite. Il est admis que l'oxydation se déroule préférentiellement sur les atomes de carbone présents sur les bords et sur les défauts des feuillets plutôt que sur ceux des plans graphitiques [63]. A titre indicatif, nous pouvons relever la valeur énoncée par Marcuccilli, à savoir que la réactivité des atomes de bord est de 100 à 1000 fois plus élevée que celle d'un atome du plan de base du feuillet [64].

A la différence du graphite, les suies présentent un pourcentage atomique d'hydrogène assez élevé [65] et une quantité variable de groupements fonctionnels composés d'hétéroatomes [49]. La structure des suies étant aussi moins ordonnée que celle du graphite (structure turbostratique), il en résulte que le nombre de sites susceptibles d'être attaqués par la molécule oxydante est beaucoup plus important dans le cas des suies.

Les sites d'oxydation sont donc principalement :

- les bords et les défauts des feuillets graphitiques ;
- les hétéroatomes ;
- l'intérieur des sphérules de suies qui est moins ordonné que la surface.

4.3. Aspects diffusionnels – régimes d'oxydation :

La théorie de l'oxydation d'un solide carboné par l'oxygène, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou le dioxyde d'azote implique à la fois les cinétiques chimiques, le transfert de la chaleur et le transport du gaz réactif. Les oxydants gazeux doivent être

transportés à la surface et être adsorbés pour former des intermédiaires de surface qui peuvent alors se réarranger et désorber.

Il existe trois régimes d'oxydation [66] :

- régime I (chimique), quand l'oxydant pénètre complètement le solide et que toute la surface interne réagit. Cette réaction est caractérisée par une forte énergie d'activation facilement déterminable. Les paramètres cinétiques ainsi obtenus correspondent aux valeurs propres à la réaction chimique car ils sont peu perturbés par la diffusion du gaz réactif ;
- régime II (transition), quand l'oxydant pénètre partiellement et que la diffusion dans la particule est insuffisante pour que la réaction soit totale. L'énergie d'activation associée à ce type de réaction est plus faible que celle obtenue pour un régime I ;
- et régime III (diffusionnel), quand la réaction a lieu à la surface externe seulement. Ici, la vitesse d'oxydation dépend peu de la température et l'énergie d'activation est proche de zéro.

Comme la combustion est fortement influencée par la diffusion de l'oxygène dans la suie, l'évaluation de la diffusion dans la matière devient fondamentale.

4.4. Réactions avec l'oxygène :

4.4.1. Proposition de mécanismes :

L'action de O_2 comme oxydant implique au moins deux étapes (adsorption et désorption) : un atome d'oxygène est transféré du gaz pour former un complexe de surface, puis le complexe se décompose en libérant un atome de carbone sous forme de CO ou de CO_2 [36]. L'oxygène moléculaire O_2 produit un complexe fortement occupé et conduit à une surface réactive à basses températures. Ce mécanisme est schématisé sur la Figure I.15.

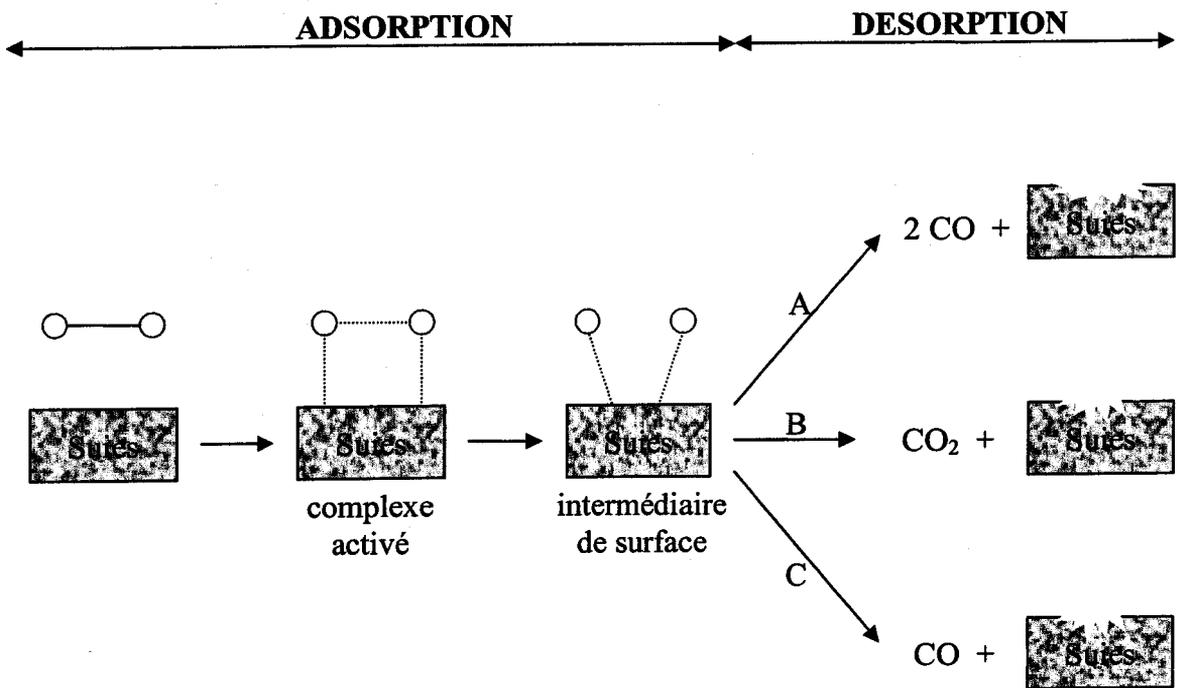


Figure I.15 : Schéma représentant le mécanisme d'oxydation des suies.

La formation d'un tel complexe activé a pu être mise en évidence par des expériences d'adsorption de O_2 entre 150-450 °C sur du Sphero carb (noir de carbone) par Lear et col. [67]. Ils ont observé une augmentation initiale de la masse des échantillons qui implique la création d'un oxyde métastable.

Moulijn et Kapteijn ont identifié trois types de complexes carbone-oxygène de stabilité croissante : les groupes carbonyles, semiquinones et pyrones (Figure I.16) [68]. Ils affirment qu'à des températures supérieures à 500 °C, seules ces espèces oxygénées sont présentes à la surface des suies. Pour eux, seulement une fraction des complexes contenant de l'oxygène participe aux réactions de gazéification [69]. Ces différentes espèces formées sont des intermédiaires de surface créés après adsorption de O_2 .

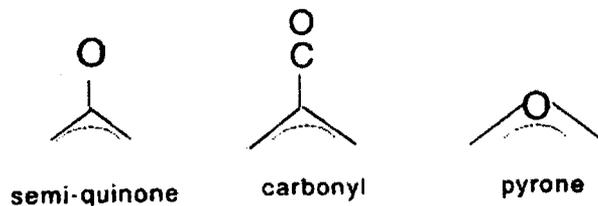


Figure I.16 : Les trois types de complexes carbone-oxygène identifiés sur les suies par Moulijn et Kapteijn [68].

Les deux étapes composant la réaction d'oxydation des suies par l'oxygène ont été confirmées par des expériences réalisées en spectroscopie infrarouge sur différents matériaux carbonés [49, 70]. Par exemple, Mul et col. ont observé la formation de groupements oxygénés de surface à 500 °C sous 10 % d'O₂ et la diminution de ces fonctions après chauffage de l'échantillon à 700 °C sous N₂ (Figure I.17) [70]. Les bandes sont attribuées à des groupements éthers (1250 cm⁻¹), quinones (1605 cm⁻¹) et lactones (1735 cm⁻¹).

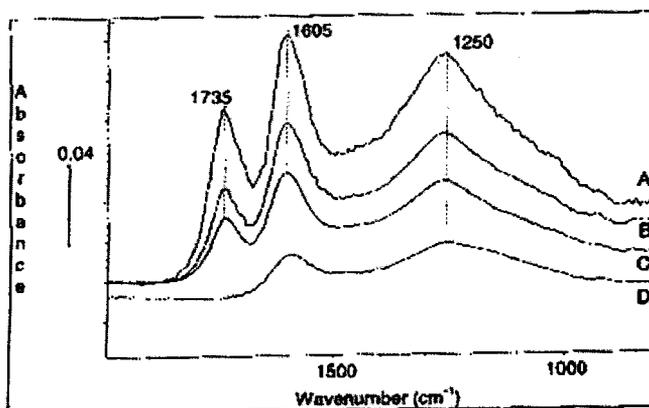
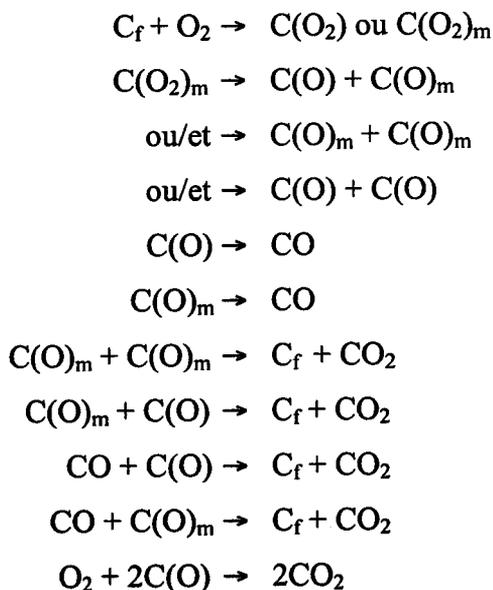


Figure I.17 : Spectre DRIFT ex-situ de noir de carbone oxydé dans 10 % d'O₂ à 500°C jusqu'à 60 % (A), 40 % (B), 30 % de conversion (C) et traité 10 min à 700°C dans N₂ [15].

Le mécanisme de réaction proposé par Marsh et Kuo implique trois sites libres de carbone C_f, l'oxygène moléculaire chimisorbé localisé C(O₂), l'oxygène moléculaire chimisorbé mobile C(O₂)_m, l'oxygène atomique chimisorbé C(O) et l'oxygène atomique chimisorbé mobile C(O)_m [71]:



Les études publiées dans la littérature ont montré que l'oxygène moléculaire et les radicaux O^{\bullet} et OH^{\bullet} participent à l'oxydation des suies [72], le radical hydroxyde étant sensiblement le plus efficace [73 et 74]. Roth et col. ont mis en évidence que le peroxyde d'hydrogène favorise l'oxydation des suies à basses températures grâce la présence prépondérante du radical OH^{\bullet} [75]. L'énergie d'activation avec ce réactif est très basse (11 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cependant, l'oxygène moléculaire est présent en plus grande quantité que ces radicaux dans les gaz d'échappement.

4.4.2. Les facteurs influents sur la cinétique de la réaction :

Dans cette partie, nous ne traiterons que deux paramètres qui peuvent influencer la réaction. Il s'agit tout d'abord de la diffusion du gaz réactif dans le lit de suies. Ce facteur dépend essentiellement du type de dispositif utilisé pour suivre la réaction d'oxydation des suies. Le second paramètre qui est l'influence de la FOS sur la réaction d'oxydation des suies est propre à l'échantillon étudié. L'influence d'autres paramètres comme le nombre de sites d'oxydation, la présence d'eau et d'impuretés minérales ne sera pas développée ici.

4.4.2.1. La diffusion du gaz réactif :

Les études thermogravimétriques réalisées par Gilot et col. ont mis en évidence l'interaction entre les cinétiques de réaction et le transfert de masse [76, 77, 78 et 79]. Pour ce type d'analyse, le transport du gaz réactif au sein de l'échantillon déposé dans un creuset se fait par diffusion. En thermobalance, il est admis que le gaz réactif pénètre seulement sur une épaisseur de moins de 1 mm au sein des suies. Cette épaisseur se déplace au fur et à mesure qu'elle est consommée [77].

Les vitesses de réaction reportées dans la littérature peuvent être très faibles si elles ne tiennent pas compte de cet effet [78]. Ceci est particulièrement vrai pour des réactions réalisées à hautes températures. Lorsque les particules de suies s'enflamment (réaction très rapide), le système passe en régime diffusionnel [80]. Même lorsque les suies sont diluées avec un solide inerte, l'apport d'oxygène peut être insuffisant.

Compte tenu de ces remarques, il est possible de déterminer si l'oxydation des suies est limitée par la diffusion grâce au calcul des paramètres cinétiques. En effet, l'énergie d'activation et l'ordre d'une réaction diminuent dans le régime diffusionnel [81].

4.4.2.2. Influence de la fraction organique soluble :

La plupart des études portant sur la combustion des suies sont réalisées avec des suies vierges ou la FOS est encore présente. Or, cette dernière peut influencer la combustion. Par exemple, De Soete a mis en évidence l'existence de cinétiques de combustion différentes pour des suies vierges et le même échantillon traité sous azote à 1100 °C [62]. Ainsi, en dessous de 600 °C, la réactivité des suies thermiquement traitées est plus faible que celle des suies vierges. Cette différence de réactivité se traduit sur les thermogrammes par une diminution de la masse de l'échantillon à plus basse température pour les suies vierges. Au-dessus de cette température, la réactivité est similaire, les courbes de perte de masse se confondent.

Cependant, quelques indices semblent indiquer que les hydrocarbures adsorbés facilitent l'ignition des suies pendant les expériences avec des faibles vitesses de montée en température [82 et 83]. Ils ont tendance à être vaporisés et par conséquent à s'échapper du solide lorsque celui-ci est porté jusqu'à sa température d'ignition.

4.5. Réactions avec NO_x :

4.5.1. La structure électronique des molécules NO et NO₂ [84] :

4.5.1.1. La molécule NO :

La molécule de NO possède un total de (5+6) 11 électrons de valence. Elle a donc cinq doublets électroniques et un électron non apparié, avec une double liaison N=O.

La longueur de la liaison N=O est égale à 0,114 nm.

Cette molécule possède un électron non apparié, c'est donc un composé paramagnétique. De plus NO est peu oxydant comparé à NO₂ (réactivité décroissante pour une même concentration : NO₂>N₂O>NO>O₂) [85].

Son énergie de liaison est $E_1 = -667 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

4.5.1.2. La molécule NO₂ :

Le dioxyde d'azote NO₂ possède un total de (5+2×6) 17 électrons de valence. Cette molécule présente donc huit doublets d'électrons et un électron non apparié. Sa formule comprend une double liaison N⁺=O et une simple liaison N⁺-O⁻.

La longueur des liaisons N=O est égale à 0,120 ± 0,002 nm.

La formule chimique est symétrique et les atomes d'oxygène y sont équivalents. Il y a une stabilisation de cette molécule par mésomérie.

L'électron non apparié de cette molécule lui confère d'une part un rôle d'accepteur d'électron (NO₂ est un oxydant) et d'autre part un caractère paramagnétique.

L'énergie de liaison de NO₂ est $E_1 = -301 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette énergie est plus faible que dans le cas de NO. C'est pourquoi NO est plus stable que NO₂. Cela est confirmé par les distances N=O plus grande dans NO₂ que dans NO.

4.5.2. La gazéification des suies en présence de NO₂ :

Au début, l'intérêt pour la réaction C-NO₂ s'est focalisé sur la réduction atmosphérique de NO₂ par les particules carbonées dans l'air [86]. Les températures utilisées dans ces investigations couvraient le domaine 20-200°C. Chughtai et col. ont trouvé qu'à des températures au-dessous de 200°C, NO₂ réagit avec la suie (n-hexane) pour former majoritairement du NO [86 et 87].

La gamme de température employée par Lur'e et Mikhno pour étudier la cinétique de gazéification des suies graphitées par NO₂ était 100-350°C [88]. L'équipement utilisé était un réacteur fixe avec un flux de réactif en recirculation. La réaction dominante était :



Mais la présence de produits condensés à la surface complique le système. Un peu de CO et de N₂ sont formés à températures plus élevées. L'ordre de la réaction change sensiblement avec la température, au-dessus de 300°C il est proche de 1 et quand la température chute il passe à plus de 2. Comme pour l'oxydation des suies dans l'oxygène, un mécanisme pour la réaction basée sur la formation puis la décomposition d'une espèce intermédiaire est proposé (Figure I.18). L'énergie d'activation trouvée est de 50 kJ.mol⁻¹ dans la gamme de température 180-350°C.

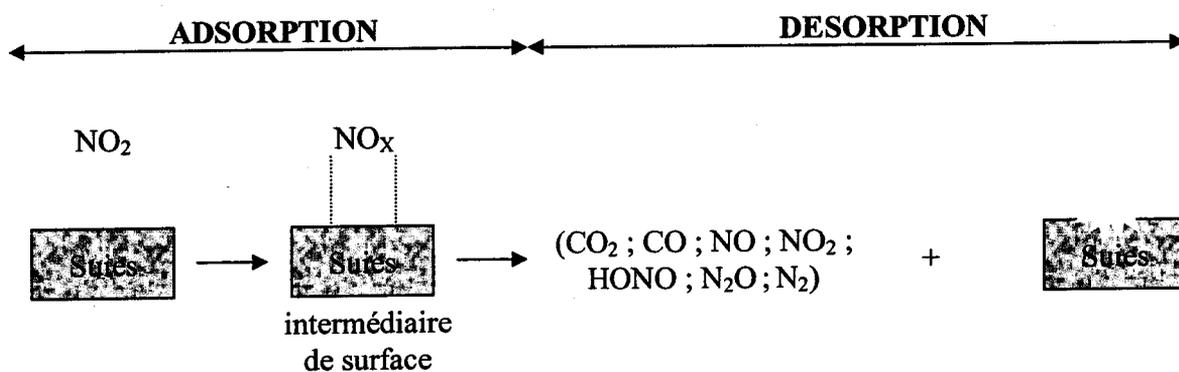


Figure I.18 : Schéma représentant le mécanisme d'oxydation des suies avec NO_2 .

Des études en thermobalance d'adsorption et de réaction de NO_2 sur un charbon actif (Norit RB), pour une gamme de température semblable ($150\text{-}350^\circ\text{C}$), ont montré une prise de masse [89 et 90]. En fait, le NO_2 est simplement adsorbé à basses températures mais réagit lorsque la température augmente. La réaction de surface commande la cinétique globale. Celle-ci est du premier ordre par rapport à NO_2 à 300°C et l'énergie d'activation est de $86,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Toujours concernant l'existence d'espèces intermédiaires de réaction, Tabor et col. ont étudié l'interaction de NO_2 avec trois espèces de carbone (noir de carbone inclus) à température ambiante [91]. Dans chaque cas, le produit gazeux principal était NO mais un produit issu de la réaction d'oxydation avec le carbone restait sur la surface du solide. A une température de 150°C , Yagud et col. ont constaté qu'un charbon actif produit du CO_2 et NO selon l'équation (8) [92].

Dans le chapitre V de cette thèse, nous reviendrons sur l'aspect mécanistique de la réaction entre les suies et le NO_2 .

5. Conclusion :

Cette étude bibliographique nous a permis de prendre conscience de la complexité de l'étude des suies diesel tant au niveau de leur caractérisation que de leur réactivité.

Concernant leur toxicité, leur nature carcinogène provient des hydrocarbures aromatiques polycycliques qui sont présent sur leur surface. Leur petite taille les rend particulièrement dangereuses car elles peuvent pénétrer facilement dans les poumons.

De plus, il n'y pas un type de suies bien défini. Leurs propriétés dépendent de plusieurs facteurs comme le régime moteur, le type de moteur, l'huile, ... C'est pourquoi, il

est légitime de caractériser le plus précisément possible les suies avant d'en étudier la réactivité.

Enfin, il reste beaucoup à faire pour avoir une bonne connaissance de tous les aspects fondamentaux de la réactivité des suies, notamment vis-à-vis du NO_2 . Ainsi, il est bon de comparer la réactivité de deux suies diesel différentes (surface spécifique, teneur en FOS, ...) en thermobalance dans les mêmes conditions. Pour la réaction suies- NO_2 , les lacunes principales résident au niveau de la réaction du NO_2 avec la surface des suies. Grâce à une étude approfondie dans ce domaine, un mécanisme faisant intervenir des intermédiaires réactionnels peut être déterminé.

- [1] M.J. Gomez (éditeur), La lettre d'information du comité des constructeurs français d'automobiles. Auto Actualité 49 (2004).
- [2] Comite de Liaison et d' Information sur le Diesel (CLID), Le Diesel [en ligne]. Disponible sur : <http://www.cgste.mq/brainstorm/Diesel/diesel.htm> (consulté le 23.08.2004).
- [3] Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnementale (AFSSE), Note sur l'impact sanitaire des particules Diesel. Document de travail (2003).
- [4] Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnementale (AFSSE), Impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine. Document de travail (2004).
- [5] ATMOLOR, Pollution atmosphérique - Les particules en suspension [en ligne]. Disponible sur : <http://www.atmolor.org/polluants/ps.htm>
- [6] M.Z. Jacobson, Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. Nature 409 (2001), p. 695-697.
- [7] M. Shwartz, Scientists discover a major cause of global warming – ordinary soot. Stanford Report (2001).
- [8] ATMOLOR, Pollution atmosphérique - Les oxydes d'azotes [en ligne]. Disponible sur : <http://www.atmolor.org/polluants/nox.htm> (consulté le 23.08.2004).
- [9] Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Monoxyde d'azote – Peroxyde d'azote, Fiche toxicologique 133 (1996), p 89-93.
- [10] ATMOLOR, Pollution atmosphérique – L'ozone [en ligne]. Disponible sur : <http://www.atmolor.org/polluants/o3.htm> (consulté le 23.08.2004).
- [11] ATMOLOR, Pollution atmosphérique – Le benzène [en ligne]. Disponible sur : <http://www.atmolor.org/polluants/benzene.htm> (consulté le 23.08.2004).
- [12] M.S. Brogan, A.D. Clark, R.J. Brisley, Recent progress in NO_x trap technology. SAE paper 980933 (1998).
- [13] H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot, Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts. Applied Catalysis B 20 (1999), p. 47-55.
- [14] S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, N. Miyoshi, NO_x storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning. Applied Catalysis B 25 (2000), p. 115-124.
- [15] S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, Adsorption/desorption of NO_x process on perovskites: performances to remove NO_x from a lean exhaust gas. Applied Catalysis B 26 (2000), p. 5-16.

- [16] Site de l'Académie Nancy-Metz [en ligne]. Disponible sur : http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/Autocompetences/2_ressources_pedagogiques/1_motorisation/stockage_le%20E7ons_technologie/depollution-moyens_bts.pdf. (consulté le 28.07.2004).
- [17] W. Held, A. König, T. Richter, L. Puppe, Catalytic NO_x reduction in net oxidizing exhaust gas. SAE paper 900496 (1990).
- [18] G. Mabilon, D. Durand, NO_x reduction over a Cu/mordenite catalyst. *Catalysis Today* 17 (1993), p. 285-292.
- [19] Site de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie [en ligne]. Disponible sur : <http://www.ademe.fr/entreprises/polluants/activites/activite.asp?ID=3&o=3>. (consulté le 28.07.2004).
- [20] P.G. Menon, A continuously regenerating trap for diesel exhaust. *Applied Catalysis B* 6 (1995), p. N2-N3.
- [21] Johnson Matthey 1H 2002: Report to shareholders — business developments. Focus on Catalysts 2003 (2003), p. 3.
- [22] A. Setiadudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee, J.A. Moulijn, The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases. *Applied Catalysis B* 50 (2004), p. 185-194.
- [23] Johnson Matthey (JM), CRT® (Continuously Regenerating Trap) Filter [en ligne]. Disponible sur : http://www.matthey.com/cr/csreview/2003/continuouslyregen_cs.htm (consulté le 23.08.2004).
- [24] J. Lemaire, M. Khair, Effect of cerium fuel additive of the emissions characteristics of a heavy -duty diesel engine (1994). SAE paper 942067.
- [25] J. Lemaire, W. Mustel, P. Zelanka, Fuel additive supported particulate trap regeneration possibilities by engine management system measures (1994). SAE paper 942069.
- [26] Le guide de l'automobiliste, Le filtre à Particules [en ligne]. Disponible sur : <http://www.lewebdesconducteurs.com/guide/technique/fap.htm> (consulté le 23.08.2004).
- [27] Rhodia, Dépollution automobile [en ligne]. Disponible sur : http://www.rhodia-ec.com/site_ec_fr/catalyse/page_depollution.htm (consulté le 23.08.2004).
- [28] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, S. Wang, T. Nanba, A. Ohi, Catalytic performance of Pt/MO_x loaded over SiC-DPF for soot oxidation. *Applied Catalysis B* (2003), p. 117-129.
- [29] Krestinin A.V., Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis, *Combustion and Flame* 121 (2000), p. 513–524

- [30] Richter H., Howard J.B., Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000), p. 565-608
- [31] M. Frenklach, D.W. Clary, T. Yuan, W.C. Gardiner Jr, S.E. Stein, Mechanism of soot formation in acetylene-oxygen mixtures. *Combustion Science and Technology* 50 (1986), p. 79-115.
- [32] Y.A. Zeldovich, The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions. *Acta Physicochimica URSS* 21 (1946), p. 577-628.
- [33] I. Barin, O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin, 1973, p. 505, 507, 584.
- [34] D.R. Stull, E.F. Westrum Jr, G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969, p. 232.
- [35] J.P.A. Neeft, T.X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, J.A. Moulijn, Kinetics of the oxidation of diesel soot. *Fuel* 76 (1997), pp. 1129-1136.
- [36] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases. *Applied Catalysis B* 50 (2004), p. 185-194.
- [37] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon* 39 (2001), p. 2247-2268.
- [38] F. Marcucilli, P. Gilot, B.R. Stanmore, G. Prado, Experimental and theoretical study of diesel soot reactivity. Dans : *Twenty-fifth international symposium on combustion*, The Combustion Institute, Philadelphia (1994), p. 619-626.
- [39] T. Ishiguro, Y. Takatori, K. Akihama, Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: first observation of inner core and outer shell. *Combustion and Flame* 108 (1997), p. 231-234.
- [40] A.D.H. Clague, J.B. Donnet, T.K. Wang, J.C.M. Peng, A comparison of diesel engine soot with carbon black. *Carbon* 37 (1999), p. 1553-1565.
- [41] TransTech. November 2001 – Engine and Emissions [en ligne]. Disponible sur : <http://transtech.anl.gov/v1n1/diesel-pm.html>. (consulté le 01.08.2004).
- [42] P.L. Walker, L.G. Austin, S.P. Nandi. Dans : P.L. Walker, Editeur, *Chemistry and physics of carbon* vols. 1 and 2, Marcel Dekker, New York (1966).
- [43] A Braun, F.E. Huggins, S. Seifert, J. Ilavsky, N. Shah, K.E. Kelly, A. Sorofim, G.P. Huffman, Size-range analysis of diesel soot with ultra-small angle X-ray scattering. *Combustion and Flame* 137 (2004), p. 63-72.

- [44] E. Koudoumas, O. Kokkinaki, M. Konstantaki, S. Couris, S. Korovin, P. Detkov, V. Kuznetsov, S. Pimenov, V. Pustovoi, Onion-like carbon and diamond nanoparticles for optical limiting. *Chemical Physics Letters* 357 (2002), p. 336-340.
- [45] K.H. An, K.K. Jeon, J.M. Moon, S.J. Eum, C.W. Yang, G. S. Park, C.Y. Park, Y.H. Lee, Transformation of singlewalled carbon nanotubes to multiwalled carbon nanotubes and onion-like structures by nitric acid treatment. *Synthetic Metals* 140 (2004), p. 1-8.
- [46] A.F. Ahlström, C.U.I. Odenbrand, Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines. *Carbon* 27 (1989), p. 475-483.
- [47] D. Courcot, E. Abi-Aad, S. Capelle, A. Aboukaïs, Preparation and characterisation of copper-cerium oxide catalysts and their application to the combustion of diesel soot. Dans : *CaPOC 4*, Brussels (1997), p. 303-312.
- [48] B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn. Science and technology of catalytic diesel particulate filters. *Catalytic Reviews* 43 (2001), p. 489-564.
- [49] D.M. Smith, A.R. Chughtai, The surface structure and reactivity of black carbon. *Colloids and Surfaces A* 105 (1995), p. 47-77.
- [50] K.J. Rockne, G.L. Taghon, D.S. Kosson, Pore structure of soot deposits from several combustion sources. *Chemosphere* 41 (2000), p. 1125-1135.
- [51] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, Diesel particulate emission control. *Fuel Processing Technology* 47 (1996), p. 1-69.
- [52] J.B. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*. McGraw Hill, New York (1990).
- [53] R.J. Farrauto, K.E. Voss, Monolithic diesel oxidation catalysts. *Applied Catalysis B* 10 (1996), p. 29-51.
- [54] M. Zinbo, L.M. Skewes, C.E. Hunter, D. Schuetzle, Thermogravimetry of filter-borne diesel particulates. *Thermochimica Acta* 166 (1990), p. 267-275.
- [55] notre-planete.info - Les particules atmosphérique [en ligne]. Disponible sur : <http://www.notre-planete.info/particules3.php> (consulté le 01.08.2004).
- [56] S. Yuan, P. Mériaudeau, V. Perrichon, Catalytic combustion of diesel soot particles on copper catalysis supported on TiO₂. Effect of potassium promoter on the activity. *Applied Catalysis B* 3 (1994), p. 319-333.
- [57] K. Otto, M.H. Sieg, M. Zinbo, L. Bartosiewicz, The oxidation of soot deposits from diesel engines (1981) SAE paper 800336 .

- [58] P. Da Costa, C. Potvin, J.-M. Manoli, J. -L. Lemberton, G. Pérot, G. Djéga-Mariadassou, New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel: Kinetics of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide. *Journal of Molecular Catalysis A* 184 (2002), p. 323-333.
- [59] P. Da Costa, C. Potvin, J.-M. Manoli, B. Genin, G. Djéga-Mariadassou, Deep hydrodesulphurization and hydrogenation of diesel fuels on alumina-supported and bulk molybdenum carbide catalysts. *Fuel* 83 (2004), p. 1717-1726.
- [60] M. Kouzu, Y. Kuriki, F. Hamdy, K. Sakanishi, Y. Sugimoto, I. Saito, Catalytic potential of carbon-supported NiMo-sulfide for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel. *Applied Catalysis A* 265 (2004), p. 61-67.
- [61] L. Cossarruto, Equilibre et cinétique d'adsorption de sondes moléculaires sur charbons actifs commerciaux. Thèse Metz (2000).
- [62] G. de Soete, Catalysis of soot combustion by metal oxides. Dans : Western States section meeting, Salt Lake City, 21–22 March, The Combustion Institute (1988).
- [63] A.B. Palotas, L.C. Rainey, A.F. Sarofim, J.B. Vander Sande, P. Ciambelli, Effect of oxidation on the microstructure of carbon blacks. *Energy and Fuels* 10 (1996), p. 254-259.
- [64] F. Marcuccilli, Etude expérimentale et théorique de la structure et de la réactivité des suies issues de moteur Diesel, Thèse de l'université de Haute Alsace, 1993.
- [65] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catalytic oxidation of carbon black-I. Activity and classification of oxidation profiles. *Fuel* 77 (1998), p. 111-119.
- [66] I.W. Smith, The combustion rate of coal chars: a review. Dans : Nineteenth international symposium on combustion, The Combustion Institute, Philadelphia (1982), pp. 1045-1065.
- [67] A.E. Lear, T.C. Brown, B.S. Haynes, Formation of metastable oxide complexes during the oxidation of carbons at low temperatures. Dans : Twenty-third international symposium on combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (1990), p. 1191-1197.
- [68] J.A. Moulijn, F. Kapteijn, Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules. *Carbon* 33 (1995), p. 1155-1165.
- [69] F. Kapteijn, R. Meijer, J.A. Moulijn, D. Cazorla-Amorós, On why do different carbons show different gasification rates: a transient isotopic CO₂ gasification study. *Carbon* 32 (1994), p. 1223-1231.
- [70] G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, The formation of carbon surface oxygen complexes by oxygen and ozone. The effect of transition metal oxides. *Carbon* 36 (1998), p. 1269-1276.

- [71] H. Marsh, K. Kuo, Kinetics and catalysis of carbon gasification. Dans : H. Marsh, Editeur, Introduction to carbon science, Butterworths, London (1989), p. 107.
- [72] A. Cavaliere, R. Barbella, A. Ciajolo, A. D'Anna, R. Ragucci, Fuel and soot oxidation in diesel-like conditions. Dans : Twenty-fifth international symposium on combustion, The Combustion Institute, Philadelphia (1994), p. 167-174.
- [73] K.B. Lee, M.W. Thring, J.M. Beér, On the rate of combustion of soot in a laminar soot flame. *Combustion and Flame* 6 (1962), p. 137-145.
- [74] P. Roth, O. Brandt, S. von Gersum, High temperature oxidation of suspended soot particles verified by CO and CO₂ measurements. Dans : Twenty-third international symposium on combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (1990), p. 1485-1491.
- [75] P. Roth, T. Eckhardt, B. Franz, J. Patschull, H₂O₂-assisted regeneration of diesel particulate traps at typical exhaust gas temperatures. *Combustion and Flame* 115 (1998), p. 28-37.
- [76] P. Gilot, F. Bonnefoy, F. Marcucilli, G. Prado, Determination of kinetic data for soot oxidation. Modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis. *Combustion and Flame* 95 (1993), p. 87-100.
- [77] B. Stanmore, P. Gilot, G. Prado, The influence of mass transfer in DTG combustion tests. *Thermochimica Acta* 240 (1994), p. 79-89.
- [78] B.R. Stanmore, P. Gilot, The influence of sample containment on the thermogravimetric measurement of carbon black reactivity. *Thermochimica Acta* 261 (1995), p. 151-164.
- [79] P. Gilot, A. Brillard, B.R. Stanmore, Geometric effects on mass transfer during thermogravimetric analysis: application to the reactivity of diesel soot. *Combustion and Flame* 102 (1995), p. 471-480.
- [80] G. De Soete, Catalysis of soot combustion by metal oxides. Dans : Western States section meeting, Salt Lake City, 21-22 mars, the Combustion Institute, 1988.
- [81] G. De Soete, Ignition et oxydation des particules de combustible solide pulvérisé, 1985, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, vol. 40 n°5.
- [82] R.C. Petersen, The oxidation rate of diesel particles which contain lead (1987). SAE paper 870628.
- [83] B. Stanmore, J.-F. Brilhac, P. Gilot, The ignition and combustion of cerium-doped diesel soot (1999). SAE paper 1999-01-0115 .

- [84] J. Guillermoz, C. Robert, C. Palliard, M. Paepegaey, B. Ecale, F. Chambon, Les oxydes d'azote. Dossier Instrumentation et Mesure de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [85] K.-Y. Choi, N.W. Cant, D.L. Trimm, Gasification of carbonaceous Particulates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 71 (1998), p. 57-60.
- [86] Jacquot F, Logie V, Brilhac JF, Gilot P. Kinetics of the oxidation of carbon black by NO_2 : influence of the presence of water and oxygen. *Carbon* 40 (2002), p. 335-343.
- [87] A.R. Chugtai, W.F. Welch, M.S. Akhter, D.M. Smith, A spectroscopic study of gaseous products of soot – oxides of nitrogen/water reactions. *Applied Spectroscopy* 44 (1990), p. 294-298.
- [88] B.A. Lur'e, A.V. Mikhno, Interaction of NO_2 with soot. *Kinetics and Catalysis* 38 (1997), p. 490-497.
- [89] P.G. Gray, D.D. Do, Modelling the interaction of nitrogen dioxide with activated carbon. I. Adsorption dynamics at a single particle. *Chemical Engineering Communication* 117 (1992), p. 219-240.
- [90] P.G. Gray, D.D. Do, Modelling the interaction of nitrogen dioxide with activated carbon. II. Kinetics of reaction with pore evolution. *Chemical Engineering Communication* 118 (1993), p. 333-342.
- [91] K. Tabor, L. Gutzwiller, M.J. Rossi, Heterogeneous chemical kinetics of NO_2 on amorphous carbon at ambient temperature. *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), p. 6172-6186.
- [92] B.Y. Yagud, S.A. Amirova, R.G. Kefer, The reaction of nitrogen dioxide and nitrosyl chloride with activated charcoal. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 16 (1971), p. 792-794.

Chapitre II

**Caractérisation des suies et
de leur Fraction Organique
Soluble**

Chapitre II : Caractérisation des suies et de leur Fraction Organique Soluble

1. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de caractériser le plus complètement les suies utilisées dans ce travail. Il est connu que les caractéristiques des suies dépendent de leur mode de production et de leur « histoire » thermique. Ainsi, les suies produites par un moteur diesel sont différentes de celles provenant de la cheminée d'une chaudière au fioul [1]. Le cas est identique pour les suies prélevées dans la ligne d'échappement et celles provenant des chambres de combustion d'un moteur [2]. Comme nous l'avons vu dans la première partie, les suies contiennent une fraction organique soluble (FOS) dont la quantité varie en fonction du régime moteur [3]. Il faut donc caractériser séparément ces composés car ils peuvent avoir une influence sur la réactivité des suies [4 et 5]. La composition et le comportement thermique de ces composés dont l'origine est l'huile moteur ainsi que le carburant imbrûlé restent encore peu connus [6 et 7]. Dans la littérature, certains auteurs considèrent que ces composés peuvent être éliminés des suies par traitement thermique jusqu'à 600°C sous atmosphère inerte [3 et 8] ou encore séparés par extraction dans certains solvants organiques [2]. Cependant, ces méthodes négligent l'existence éventuelle d'interactions suies-FOS, lesquelles pourraient influencer les résultats des analyses. Ici, nous nous proposons notamment de vérifier la validité de ces approches expérimentales.

Dans un premier temps, nous décrivons les échantillons de suies utilisés ainsi que leur mode d'obtention. Ensuite, les caractéristiques chimiques, structurales et le comportement thermique de ces suies seront étudiés par plusieurs techniques analytiques complémentaires (DRIFTS, XPS, ATG, ...). La dernière partie est consacrée à la caractérisation des fractions organiques solubles (FOS) et volatiles (FOV). Dans cette étude, les interactions éventuelles entre la suie et la FOS seront mises en évidence et une description compositionnelle de la matière particulaire y sera donnée.

2. Production des suies :

2.1. Les suies vierges :

Les deux suies étudiées ont été fournies par Renault SA. Elles ont été obtenues sur un banc moteur équipé d'un moteur diesel fonctionnant à un régime de 2000 tr.min⁻¹ (Figure II.1). Le premier type de suies est prélevée après contact avec un catalyseur d'oxydation de type cordiérite-Pt/Al₂O₃ (Suies A : VSA) alors que le deuxième échantillon n'a pas subi l'influence du catalyseur (Suies B : VSB). Ces deux échantillons sont d'abord recueillis dans un filtre à particule de type monolithe de carbure de silicium (SiC), puis soufflés hors du filtre pour être finalement recueillis dans un sac. Le gasoil et l'huile moteur utilisés pour la production des deux suies sont identiques et leurs caractéristiques sont résumés dans le Tableau II.1.

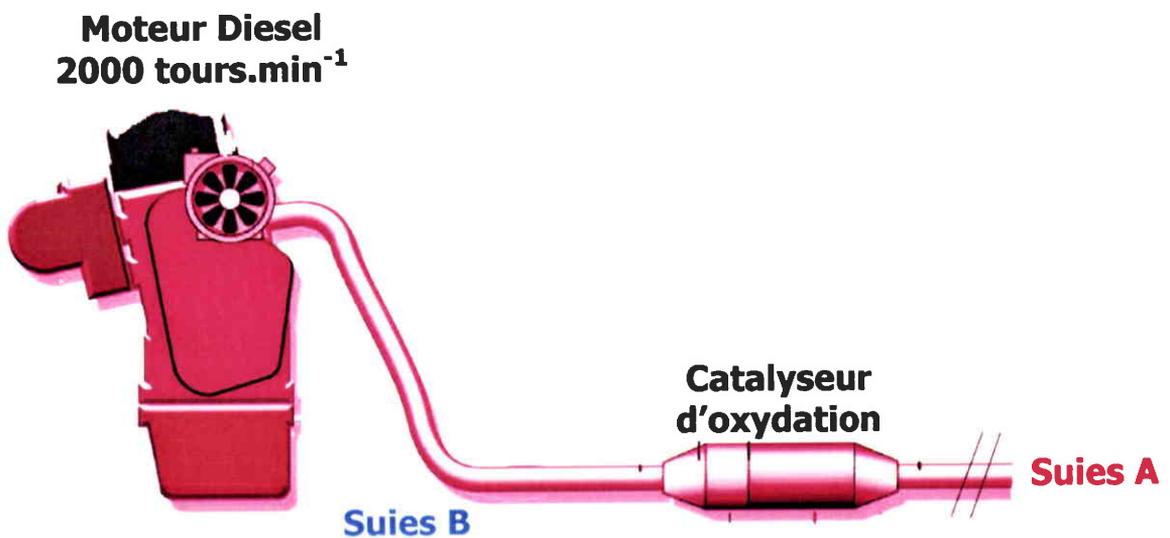


Figure II.1 : Schéma du banc moteur utilisé pour la production des suies.

Gasoil		Huile 15W40 (Elf)	
masse volumique ^(15 °C)	0,833 kg.m ⁻³	cendres	1,2 % en masse
indice de cétane	53	soufre	0,55-0,85 % en masse
soufre	50 ppm	Zn	1200 ppm
aromatique	5 % en masse	Ca	2800 ppm

Tableau II.1 : Caractéristiques du gasoil et de l'huile utilisés pour la production des suies.

2.2. Les suies traitées thermiquement :

Comme nous l'avons vu au chapitre I, les suies contiennent des espèces adsorbées en plus ou moins grandes quantités selon leur provenance. Afin de préciser l'influence de ces composés sur les propriétés et le comportement thermique des suies, un échantillon de chacune d'elles a été chauffé jusqu'à 900 °C sous azote avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹. Dans la suite de ce chapitre, ces deux nouveaux échantillons sont appelés HTSA et HTSB, respectivement pour les suies A et B.

2.3. Les suies extraites :

L'extraction de la FOS au Soxhlet a été réalisée selon la méthode de Clague et col. [2]. Cette méthode utilise deux solvants de polarités différentes, le benzène et le dichlorométhane (DCM). En raison de la toxicité du benzène, nous avons préféré utiliser du toluène ayant des propriétés physico-chimiques proches. Le toluène (constante diélectrique = 2,4) est utilisé pour extraire les composés apolaires et les aromatiques et le DCM (constante diélectrique = 8,9) les composés légèrement plus polaires et [9]. Les mêmes solvants ont été utilisés par d'autres auteurs en mélange [10] ou seuls [11]. Le protocole expérimental d'extraction est donné en Annexe A.

Les quantités de FOS extraites sont de 6 % en masse pour les suies A et 19 % en masse pour les suies B. Les suies extraites obtenues à partir des suies vierges sont appelées ESA et ESB, respectivement pour les suies A et B. Les extraits sont recueillis et stockés sous argon afin d'être analysés.

Les suies extraites ont un aspect différent des suies vierges et traitées thermiquement (VSA, VSB, HTSA et HTSB). Elles ont l'apparence d'une poudre très fine désagrégée alors que les autres sont sous forme d'agrégats peu denses et sensibles aux forces électrostatiques. Ceci montre que la FOS joue le rôle de « colle » entre les particules de suies.

3. Caractérisation des suies :

3.1. Caractérisation chimique :

3.1.1. Composition Élémentaire :

Ces analyses ont été effectuées au CNRS de Vernaison par le service central d'analyses. Les pourcentages massiques en carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre ont été déterminés selon les méthodes détaillées en annexe B et corrigés par rapport à la masse de cendre de chaque échantillon (annexe C). La teneur en cendres a été mesurée par pesée après combustion totale des échantillons à 900 °C sous air. En raison de la nécessité de brûler les suies par un traitement oxydant, nous supposons ici que les cendres analysées ont la forme oxyde.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II.2. Pour comparaison, nous donnons ici la quantité d'oxygène déterminée directement (annexe B) et par différence avec un bilan clos à 100 %.

	C* (%)	H* (%)	N* (%)	S _t * (%)	O _{différence} (%)	O _{direct} * (%)	Cendres** (%)
VSA	87,9	0,9	0,4	0,2	10,6	10,8	1,6
ESA	87,9	0,6	0,4	<0,2	11,0	10,4	1,7
HTSA ₆₀₀	94,1	0,7	0,5	<0,2	4,5	4,2	1,8
HTSA ₉₀₀	96,8	0,8	0,5	<0,2	1,8	0,9	2,0
VSB	85,0	1,2	0,9	<0,2	12,7	13,3	3,2
ESB	90,1	0,6	0,4	<0,2	8,8	10,7	4,1
HTSB ₆₀₀	93,5	0,7	0,8	<0,2	4,8	4,0	4,0
HTSB ₉₀₀	95,6	0,5	0,7	<0,2	3,0	2,8	4,4

* analyses élémentaires corrigées sur la base d'un échantillon exempt de cendres

** déterminée par combustion sous air à 900°C

HTS₆₀₀ et HTS₉₀₀ désignent les suies vierges traitées à 600 °C et 900 °C sous argon pendant 4 h

Tableau II.2 : Caractéristiques des échantillons (toutes les valeurs sont des % en masse).

Pour les huit suies analysées, la teneur en carbone est supérieure à 80 %. En comparant ces résultats avec d'autres suies diesel [1 et 2], ceci montre que nos suies contiennent relativement moins de matières volatiles. Les suies A contiennent une quantité de cendre moins importante que les suies B. L'azote est présent à des quantités inférieures à 0,5

% pour les suies A et 1 % pour les suies B. Les échantillons sont pratiquement exempts de soufre (0,2 %). Ceci s'explique par la faible teneur en soufre du carburant utilisé (50 ppm).

Il est possible de mettre en avant l'effet du catalyseur d'oxydation (Pt/Al₂O₃/cordiérite) en comparant les suies vierges A et B. Celui-ci semble avoir un effet sur l'oxygène élémentaire car une diminution de la quantité d'oxygène est observée pour les suies vierges A. Même s'il est difficile de définir le rôle exact joué par le catalyseur, plusieurs hypothèses peuvent être émises :

- la fonction métallique de ce catalyseur (Pt/Al₂O₃/cordiérite) permet de convertir NO émis par les gaz d'échappement en NO₂. Dans la plage de température étudiée (300-400 °C), NO₂ oxyde une partie des suies en CO et CO₂, ce qui permet de diminuer la quantité d'oxygène totale [12].
- la teneur en hydrocarbures adsorbés sur les suies est réduite grâce à ce type de catalyseur [13 et 14]. Si la quantité d'hydrocarbures oxygénés adsorbés diminue, alors le pourcentage massique en oxygène de la suie vierge diminue.
- à cela s'ajoute la possibilité pour le platine de catalyser un certains nombres de réactions : par exemple le craquage oxydant, l'isomérisation, l'alkylation et la déshydrogénation de certains composés présents dans la FOS peuvent faire varier la quantité d'oxygène [15 et 16].

Après traitement thermique sous atmosphère inerte, la quantité d'oxygène diminue remarquablement. Dans le Tableau II.3 sont représentés la stabilité thermique des groupes fonctionnels et leurs produits de décomposition [17]. La diminution importante de la teneur en oxygène élémentaire après traitement thermique semble donc devoir être attribuée à la décomposition thermique d'un certain nombre de groupes fonctionnels dont l'origine est soit les hydrocarbures oxygénés adsorbés, soit les fonctions oxygénées de la matrice carbonée. A 600 °C, l'oxygène résiduel doit être présent sous la forme d'anhydrides cycliques et lactones (HTS₆₀₀). A 900 °C, nous pouvons nous attendre à ce que l'oxygène se retrouve sous la forme d'éthers cycliques, quinones et carbonyles qui sont les groupes oxygénés les plus stables (HTS₉₀₀).

Après extraction avec des solvants organiques, peu de changements sont observés en comparaison avec les suies vierges. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des suies A où VSA et ESA ont des compositions très proches. Pour VSB, la quantité d'oxygène diminue légèrement. Compte tenu de ces analyses et de celles des suies traitées thermiquement, il semble que l'oxygène déterminé pour les suies vierges est à attribuer en grande partie aux

fonctions oxygénées de surface présentent sur les suies. La FOS doit probablement contenir peu d'espèces oxygénées.

Groupes fonctionnels	Produits de décomposition thermique	Températures de décomposition (°C)
Carboxyle	CO ₂	200-400
Lactone	CO ₂	200-650
Phénol	CO + H ₂ O	600-700
Carbonyle	CO	600-1000
Anhydride	CO ₂ + CO	350-650
Ether	CO	700-1000
Quinone	CO	700-1000

Tableau II.3 : Stabilité thermique des groupes fonctionnels et leurs produits de décomposition [17, 18, 19 et 20].

3.1.2. Composition en éléments inorganiques :

Il est important de connaître la nature des minéraux (ou cendres) présents dans les suies car ils peuvent influencer les mécanismes de combustion et la réactivité des suies [21]. L'analyse des composés métalliques et minéraux présents dans les suies a été réalisée par MEB en mode électrons rétrodiffusés. Ces résultats ont été complétés par des spectres d'émission X (EDX) donnant des indications qualitatives sur la répartition des éléments présents dans les échantillons. Ces spectres ont été enregistrés grâce à un détecteur de rayon X (EDS) couplé au MEB au service commun de microanalyse à l'Université Henri Poincaré de Nancy I.

Sur la photo MEB obtenue en mode électrons rétrodiffusés (Figure II.2), nous observons des zones très claires indiquant des composés de masses atomiques nettement supérieures à C et O, éléments majoritaires des suies. Ces composés sont distribués de manière aléatoire et possèdent des tailles pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de μm . En raison de la résolution disponible, il n'est pas possible de distinguer l'existence de particules de tailles inférieures à 1 μm .

Les analyses effectuées avec le détecteur EDS révèlent en fait que ces particules ont une composition chimique variable. Nous les classerons arbitrairement en type I, II ou III, selon cette composition.

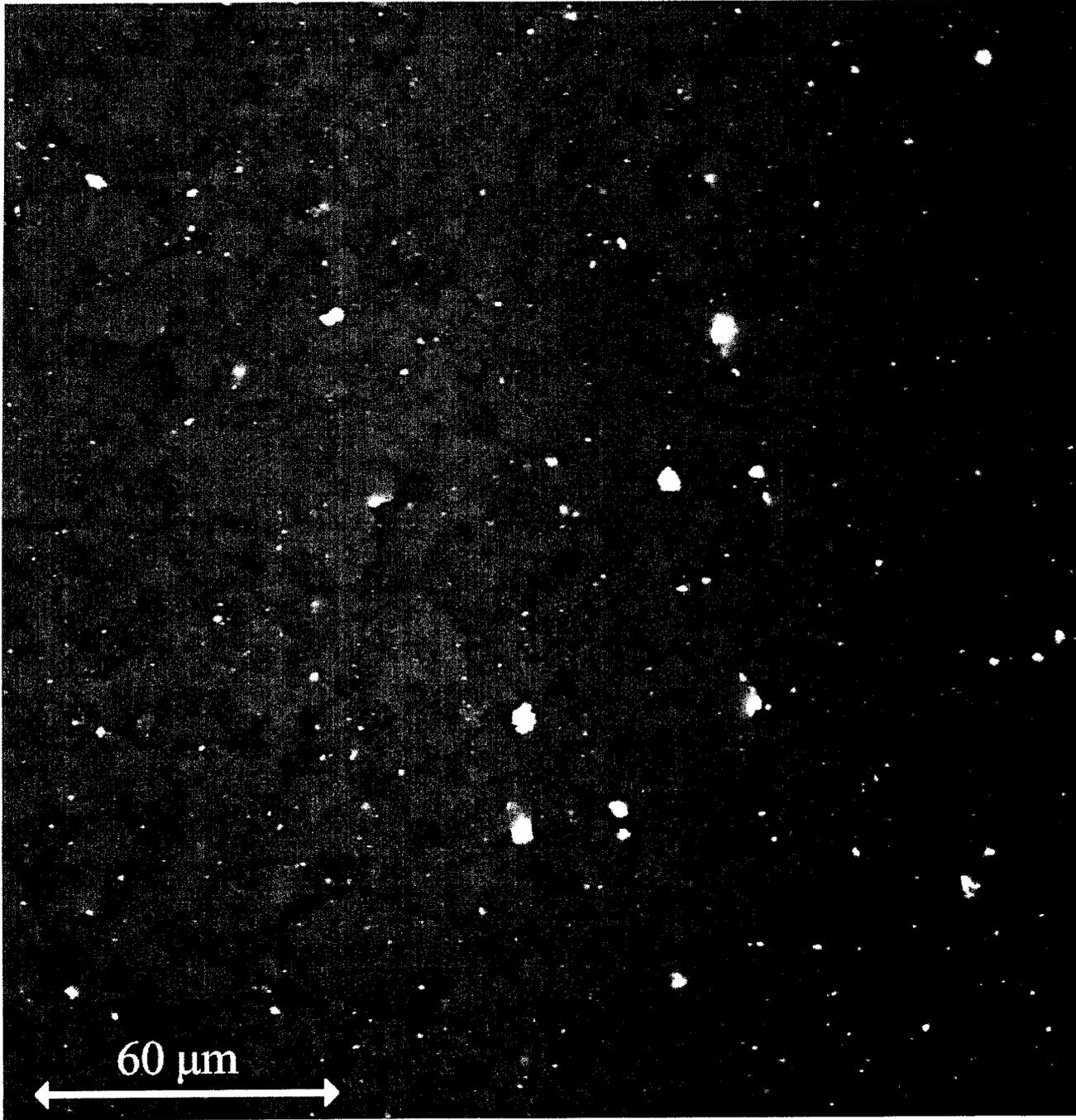


Figure II.2 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des suies VSB.

3.1.2.1. Particules de type I :

Ce sont les plus représentatives statistiquement dans le cas des suies A, et comme nous le révèle la Figure II.3, elles sont composées majoritairement de Ca et P, mais contiennent également des faibles teneurs en Na, Mg, Fe, Zn, S et Cu. Ce type de particules n'a pu être observé distinctement pour les suies B. Néanmoins certains atomes composant ces corps métalliques ou intermétalliques sont présents à d'autres endroits en mélange avec d'autres particules métalliques.

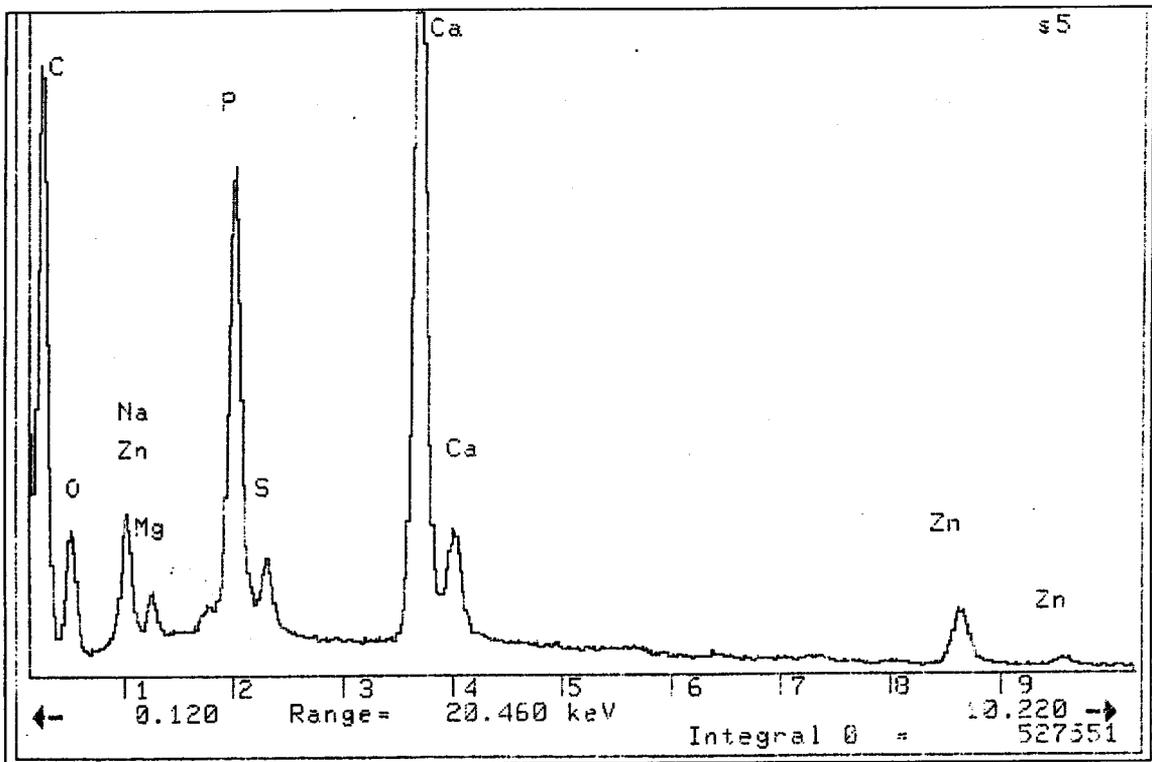


Figure II.3 : Spectres EDX pour une particule de type I contenue dans les suies HTSA.

Le Tableau II.1, contenant des renseignements sur la composition de l'huile, montre que S, Zn et Ca sont présents dans celle-ci. Aussi, les composés organiques contenant du P (phosphates) et du S (sulfonates) sont connus pour être utilisés comme additifs dans les huiles. A titre d'exemple, les phosphates sont utilisées pour leurs propriétés « extrême pression » et antioxydantes, et les sulfonates pour leurs propriétés détergentes [22, 23 et 24]. C'est pourquoi, compte tenu de la composition de ces particules, nous pouvons supposer qu'elles ont pour origine essentiellement l'huile moteur utilisée.

3.1.2.2. Particules de type II :

Comme le montre la Figure II.4, ces particules sont composées essentiellement de Ce, vraisemblablement sous forme d'oxyde de cérium. Elles sont peu représentatives statistiquement dans nos échantillons de suies A mais présentes en proportions importantes dans le cas des suies B.

Ici, pour expliquer l'origine de ce type de particules, deux hypothèses peuvent être énoncées :

- i) tout comme pour notre carburant, notre catalyseur d'oxydation (Pt/Al₂O₃/cordiérite) et notre filtre en SiC ne contiennent pas de Ce. Aussi le cérium doit provenir de contamination lors d'une expérience effectuée préalablement.
- ii) l'autre hypothèse est que l'huile utilisée sur le banc moteur contenait du Ce, même si les analyses fournies par Renault ne nous donnent aucune indication sur la présence de cet élément.

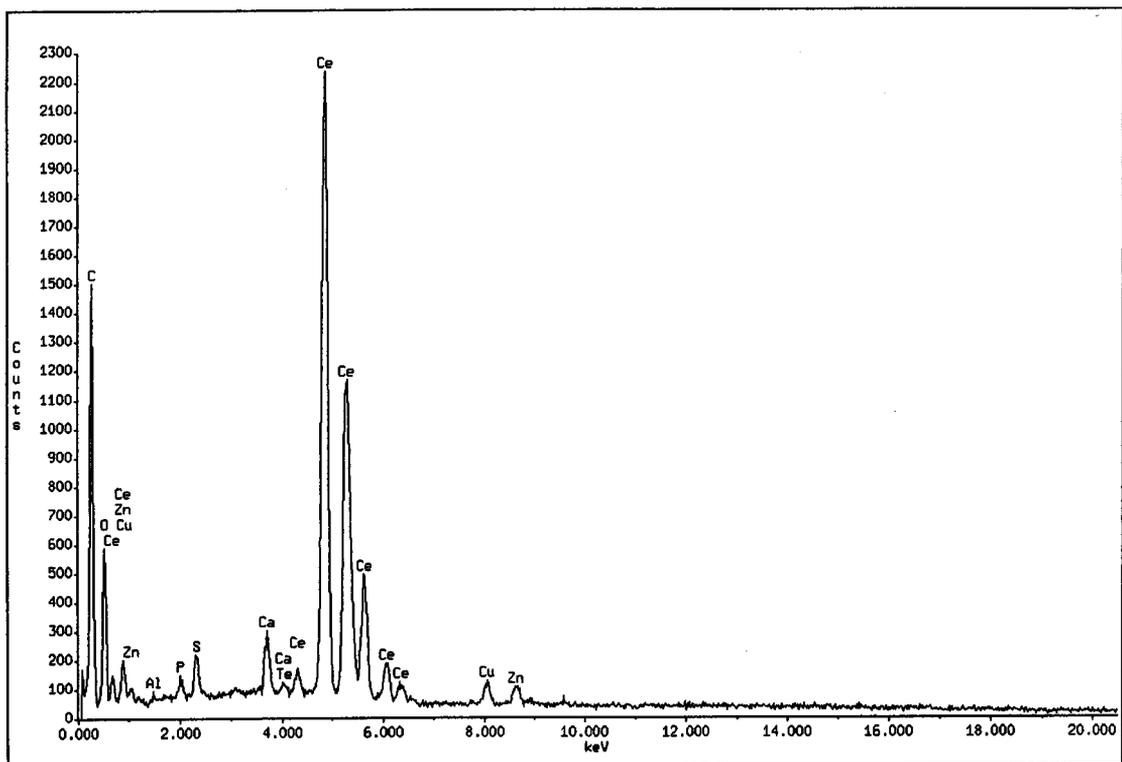


Figure II.4 : Spectres EDX pour une particule de type II contenue dans les suies VSB.

3.1.2.3. Particules de type III :

Ces particules sont les plus rares et contiennent une grande quantité de Fe et en plus petite quantité les éléments Ni, Cu et Cr (Figure II.5).

Ces composés entre dans la fabrication des moteurs et de ses éléments périphériques. L'origine de ces particules est due à l'usure du moteur.

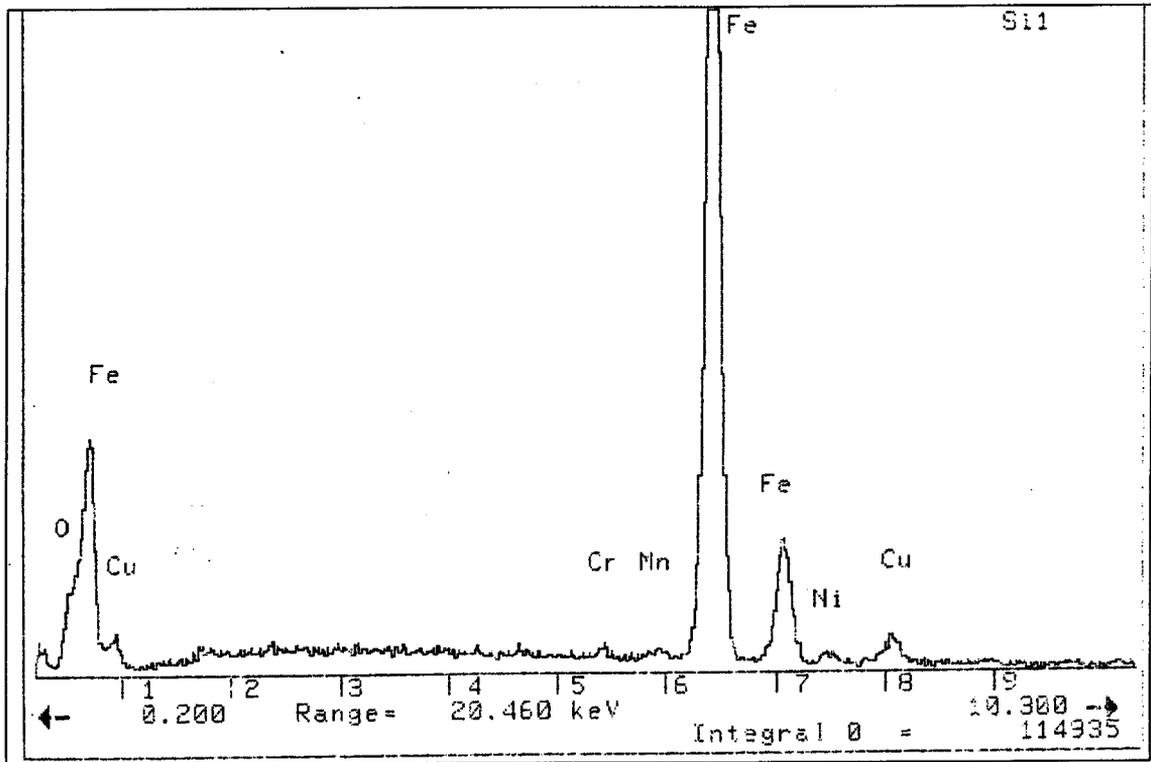


Figure II.5 : Spectres EDX pour une particule de type III contenue dans les suies VSA.

En conclusion, les suies A contiennent essentiellement, outre C et O, des éléments alcalino-terreux et du phosphore qui ne devrait pas exercer un effet catalytique sur les processus de combustion.

En revanche, les suies B contiennent des éléments potentiellement catalytiques (CeO_2). Cependant, en raison de leur faible concentration et dispersion au sein des suies, nous ne pensons pas que ces particules pourraient significativement influencer les processus de combustion.

3.1.3. Analyse de surface par spectrométrie de photoélectrons X :

La spectroscopie XPS a été largement utilisée pour caractériser la composition chimique des matériaux carbonés [25]. D'abord car c'est une véritable méthode d'analyse de

surface avec une profondeur d'information d'environ 10 nm. D'autre part, l'analyse des déplacements chimiques du C_{1s} et O_{1s} permet de remonter en principe à la nature chimique des fonctions oxygénées présentes à la surface du carbone (Tableau II.5).

Les spectres XPS ont été obtenus au Laboratoire de Recherches sur la réactivité des solides (LRRS) de l'Université de Dijon avec un spectromètre de marque Escalab en utilisant une source d'excitation $Al K\alpha$ (1486,6 eV). La pression dans la chambre d'analyse est maintenue en dessous de 10^{-9} torr pendant l'acquisition des données. Les spectres ont été enregistrés dans les régions correspondantes aux pics C_{1s} et O_{1s} . Les énergies de liaisons ont été calibrées à partir du pic graphitique C_{1s} (284,5 eV). Une correction de ligne de base sigmoïdale (Shirley) [26] a été appliquée à chaque spectre avant l'exploitation des résultats de façon à compenser l'asymétrie des pics causée par la diffusion inélastique des photoélectrons. Les compositions atomiques de C et O correspondant à chaque échantillon ont été obtenues en mesurant les aires respectives des pics du C_{1s} et de l' O_{1s} .

La composition de surface des suies en C et en O est résumée dans le Tableau II.4. Ces données sont globalement en accord avec celles fournies par l'analyse élémentaire. Donc, la répartition des éléments semble relativement homogène dans le matériau. Les suies vierges B sont plus riches en oxygène que les suies vierges A. Après traitement thermique, la quantité d'oxygène a sévèrement diminué pour tous les échantillons.

La quantité d'azote contenue dans nos échantillons étant faible (< 1 %), l'émission de photoélectrons provenant du niveau de cœur N_{1s} n'a pas été observée (le facteur de sensibilité relative de Shirley est faible pour N).

	C	O
VSA	86 %	14 %
HTSA	97 %	3 %
VSB	78 %	22 %
HTSB	97 %	3 %

Tableau II.4 : Compositions en carbone et en oxygène de surface déterminées par XPS pour les différentes suies (% massique).

Les signaux correspondant au niveau de cœur O_{1s} pour les différents échantillons indiquent la présence d'un pic unique dont la largeur dénote probablement la coexistence d'atomes d'oxygène placés dans différents environnements (C=O, C-O [19 et 27]). Plus d'informations peuvent être obtenus par l'analyse détaillée du C_{1s} .

Les références bibliographiques relatives aux énergies de liaisons (E_1) du C_{1s} pour les différents types de fonctions oxygénées sont données dans le Tableau II.5.

Type de liaison (C_{1s})	Position en E_1 du maximum du pic (eV)	Références
Carbures	282,6-282,9	19
$C_{\text{graphitique}}$	284,5-284,6	19, 28
$C_{\text{aliphatique}}$	284,6-285,3	19, 28
C-O phénol, alcool, éther, hydroxyle	286,0	19, 20, 28
C-O alcool, éther	286,3-287,0	19, 20, 28
C=O carbonyle, quinone	287,3-288,1	19, 20, 28
O-C=O carboxyle, ester, lactone, anhydride	288,4-290	19, 20, 28
CO, CO ₂ , CO ₃ ⁻ adsorbés	292,0	19, 20
Pics satellites (transition $\pi-\pi^*$ dans les cycles aromatiques)	291,2-292,1	19

Tableau II.5 : Energies de liaison des composantes du pic du C_{1s} .

Les spectres de photoélectrons X du C_{1s} sont représentés sur la Figure II.6 pour toutes les suies étudiées. Le pic principal, présent dans tous les cas, à 284,5 eV est significatif de la présence de carbone de type graphitique et/ou aliphatique [19 et 28]. D'après le Tableau II.5, l'épaule du pic vers les plus hautes énergies de liaison pourrait être attribué à l'existence de pics satellites correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ dans les cycles aromatiques [29] ainsi qu'à la présence de certaines fonctions oxygénées [5], telles que les groupements alcools et éthers (286,5 eV), carbonyles (aux environs de 287,7 eV) et carboxyles et esters (aux environs de 289,6 eV). L'amplitude de l'asymétrie du pic est fonction à la fois de la quantité d'espèces oxygénées à la surface des suies et de la diffusion inélastique des électrons. Ici, la faible amplitude de l'épaule observé pour VSA nous conduit à affirmer que sa surface est moins oxydée que celle de VSB. De plus, le pic obtenu pour VSB est plus large (largeur à mi-

hauteur de 1,8 eV) et moins symétrique que celui pour VSA (largeur à mi-hauteur de 1,4 eV). Ceci semble mettre en évidence dans le cas de la suie vierge B, une faible contribution des groupements alcools et éthers au pic principal. Aux plus hautes énergies de liaison, un petit pic assez large montre l'existence d'espèces carboxyles, esters ou anhydrides ($\sim 289,6$ eV) dans le cas de VSB.

Les spectres O_{1s} obtenus après traitement des suies à 900 °C sous azote (HTSA et HTSB) montrent la disparition quasi totale de la contribution des espèces oxygénées. Le pic graphitique du signal du C_{1s} devient encore plus étroit et plus symétrique.

Cependant, une incertitude subsiste quant à ce qui a réellement été analysé. La profondeur d'information de la technique XPS est d'environ 10 nm [30]. Aussi, il devrait être possible d'observer dans les spectres des contributions provenant à la fois des hydrocarbures adsorbés et de la matrice carbonée. Mais, comme les analyses sont réalisées sous ultravide, il est probable qu'une partie de la FOS (composés adsorbés faiblement liés) a été éliminée de la surface par évaporation pendant le dégazage des échantillons.

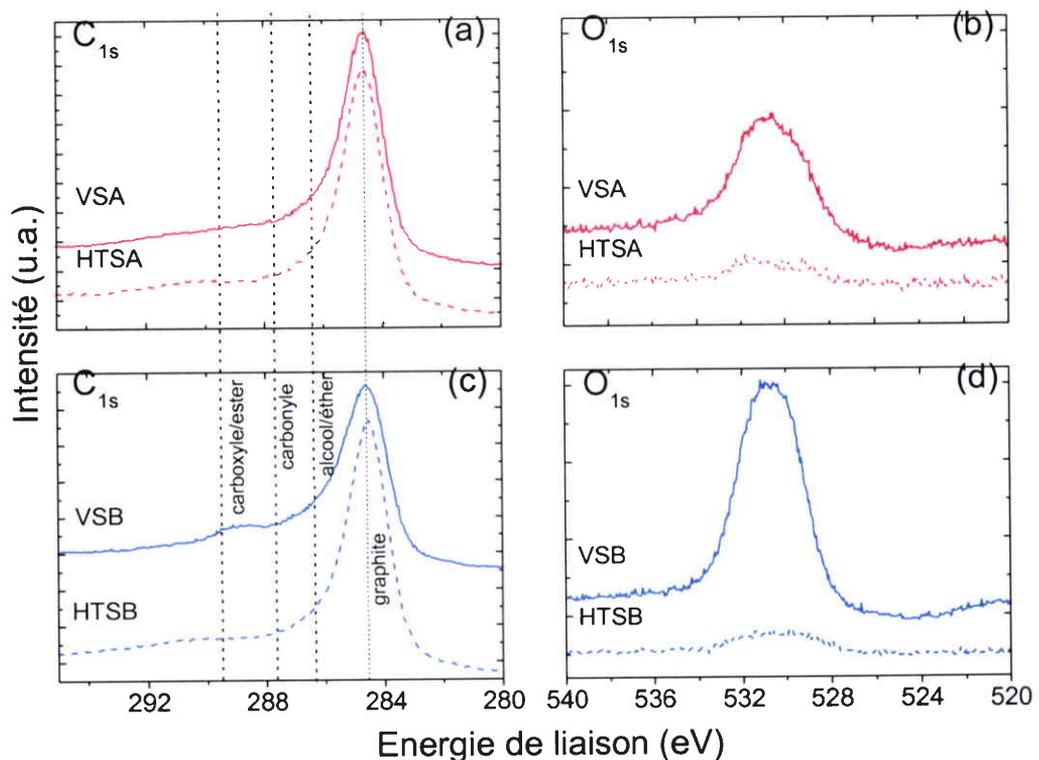


Figure II.6 : Spectres de photoélectrons X du C_{1s} (a et c) et de l' O_{1s} (b et d) pour les suies VSA, VSB, HTSA et HTSB.

3.1.4. Caractérisation des suies par DRIFTS :

En raison du caractère de « corps noir » des suies dans le moyen infrarouge, la spectroscopie IRTF utilisée de manière classique (en mode transmission) ne peut s'appliquer pour l'analyse de tels composés. Par contre, de part ses principes théoriques [31 et 32], la technique en réflexion diffuse (DRIFT) semble mieux adaptée à l'analyse de certains échantillons absorbants (polymères, carbonés, catalyseurs, ...). En outre, l'échantillon est analysé directement sous forme pulvérulente, alors que la méthode en transmission est limitée aux poudres qui peuvent être pastillées. Un autre atout important de la DRIFTS est sa faible profondeur d'information, celle-ci diminue avec le caractère absorbant du solide et est inférieure au μm en général. La possibilité d'analyser des espèces adsorbées avec une grande sensibilité fait que de la DRIFTS peut être considérée parfois comme une technique d'analyse de surface (mais moins que l'XPS).

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier FTS 185 de chez Biorad équipé d'un dispositif optique « Selector » de chez Graseby-Specac (Figure II.7) et couplé à un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure). Ce dispositif permet de recueillir, par un agencement de miroirs plans et elliptiques, une part importante du rayonnement infrarouge diffusé par un échantillon dispersé dans une matrice non absorbante (généralement KBr en poudre). Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 700 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} en moyennant le signal obtenu sur 500 interférogrammes. Comme les suies sont des corps noirs qui absorbent fortement dans l'infrarouge [33], une méthode de préparation spécifique des échantillons a été développée au laboratoire afin d'éviter la présence de certains artefacts et une déformation mal compensée de la ligne de base. Le principe repose sur l'obtention d'un spectre de référence approprié permettant de compenser des variations d'absorption non spécifiques qui peuvent obscurcir le signal réel de l'échantillon.

La procédure expérimentale utilisée est donc la suivante : l'échantillon de suies est mélangé dans un rapport en masse de 5 %, 2,5 % et 1 % avec du KBr. Ces échantillons sont introduits dans une coupelle qui est ensuite déposée dans la chambre de mesure. Pour le calcul des spectres, les mélanges contenant 2,5 % et 1 % de suies sont utilisés comme références pour le mélange à 5 % et le mélange à 1 % est utilisé comme référence pour le mélange à 2,5%. Les trois spectres obtenus ont été comparés pour vérifier la validité de cette approche

expérimentale. Chaque spectre présente une faible déformation de la ligne de base, ce qui justifie l'approche utilisée.

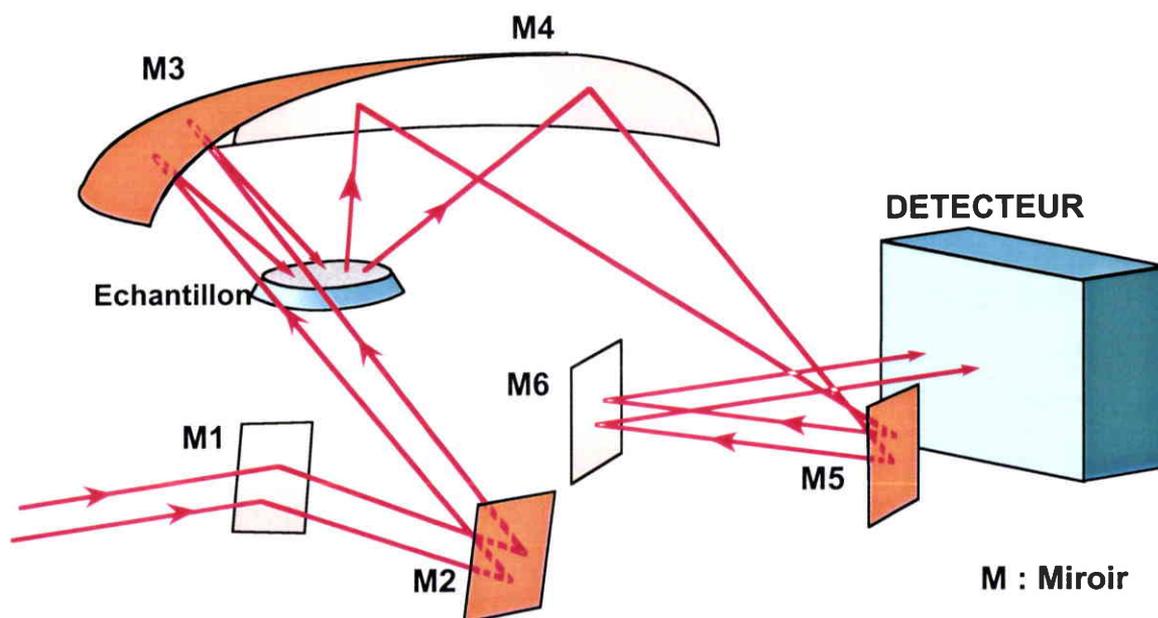


Figure II.7 : Chemin optique suivi par le faisceau infrarouge lors d'une analyse DRIFT au moyen de l'accessoire Graseby Specac "Selector".

Les spectres DRIFT des suies VSA, VSB, HTSA et HTSB sont représentés sur la Figure II.8. En raison des propriétés extrêmement absorbantes des suies, peu de bandes sont détectées dans les spectres infrarouges. La région spectrale représentée, 2000 à 900 cm^{-1} , est la zone qui contient les bandes d'absorption spécifique (au dessus de 2000 cm^{-1} , seuls des artefacts sont observés). Ce type de comportement correspond bien à un matériau pré-graphitique [33].

Les références bibliographiques des fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les matériaux carbonés pour la région 2000-900 cm^{-1} sont données dans le Tableau II.6.

Fonctions	Vibrations caractéristiques	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Références
Alcane	δCH_x	1500-1400	17, 34
Système polyaromatique	$\nu\text{C}=\text{C}$	~1600	26, 33, 17
Alcool et phénols	$\nu\text{C}-\text{OH}$	1200-1000	33, 17
Cétone	$\nu\text{C}=\text{O}$	1730-1660	33, 17, 35
Aldéhyde	$\nu\text{C}=\text{O}$	1720-1675	33, 17, 35
Acide carboxylique	$\nu\text{C}=\text{O}$	1745-1680	33, 17, 35
	δOH	950-900	33
Ester	$\nu\text{C}=\text{O}$	1800-1735	33, 17
	$\nu\text{O}=\text{C}-\text{O}$	1270-1150	33, 17
Anhydride	$\nu\text{C}=\text{O}$	1870-1820 (symétrique) et 1800-1750 (asymétrique)	33, 17, 35
	$\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$	1310-1210	33, 34
Lactone	$\nu\text{C}=\text{O}$	1780-1735	33, 17
Ether	$\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$	1275-1070	33, 17, 34

δ = déformation

ν = élongation

Tableau II.6 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les matériaux carbonés pour la région 2000-900 cm⁻¹.

Pour les suies vierges A et B, les spectres DRIFT présentent trois bandes larges à 1750, 1595 et 1220 cm⁻¹. Le signal à 1595 cm⁻¹ est commun à la plupart des matériaux carbonés (charbons, les suies, semi-cokes,...) Cette bande est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C=C des systèmes polyaromatiques (asymétrie induite par des défauts [33]). La présence ou la proximité de groupes fonctionnels oxygénés tels que les carbonyles peut augmenter l'intensité de ces bandes [33]. L'absorption large observée dans la région 1700-1800 cm⁻¹ révèle la présence de différents types de vibrations d'élongation C=O pour les deux échantillons. En raison du faible rapport signal/ bruit, il est difficile d'attribuer précisément ces absorptions à une fonction particulière. En accord avec l'XPS, l'analyse infrarouge de VSB suggère la présence de fonctions acides (maximum à 1737 cm⁻¹) [35]. Cette interprétation est confirmée par la présence d'une large bande, centrée aux environs de

1220 cm^{-1} , qui est attribuée ici aux vibrations d'élongation des liaisons C–O relatives aux acides carboxyliques.

D'autres part, nous expliquons les différences observées entre VSA et VSB par l'action du catalyseur d'oxydation. Ainsi, ce dernier a pu modifier la nature chimique des fonctions oxygénées ou de certains composés adsorbés en éliminant ou en transformant les fonctions les moins stables thermiquement (acides carboxyliques).

Les spectres infrarouges des suies traitées thermiquement HTSA et HTSB montrent des différences significatives en comparaison avec ceux obtenus sur les suies vierges VSA et VSB. Pour les échantillons traités thermiquement à 900 °C, la disparition des vibrations d'élongation des liaisons C=O montre que ces fonctions carbonyles ne sont pas stables à haute température (cf. Tableau II.3). Ces résultats confirment donc globalement les analyses effectuées par XPS.

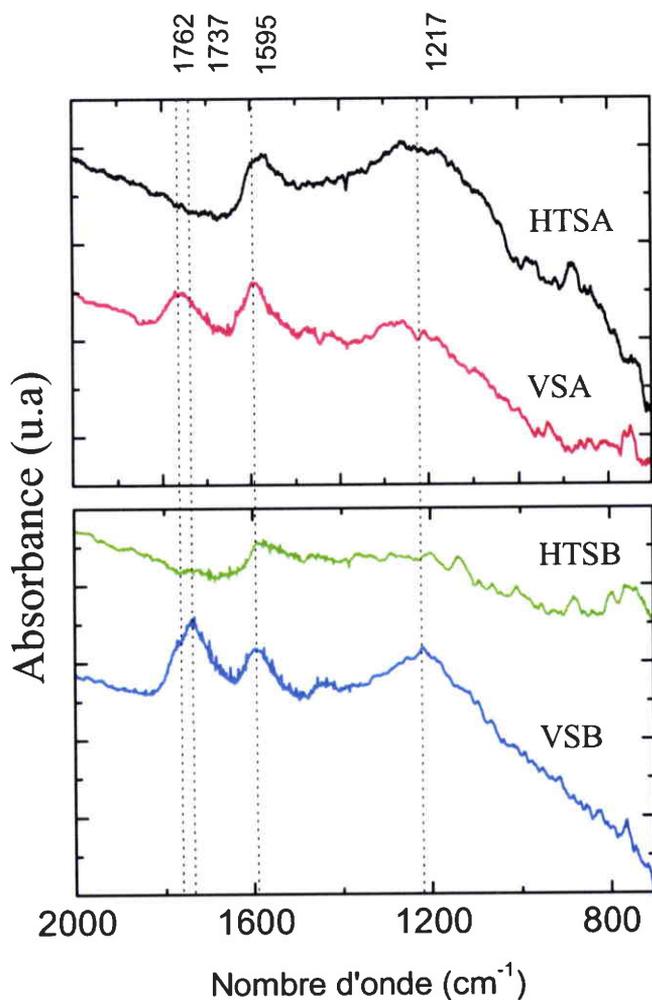


Figure II.8 : Spectres DRIFT des suies vierges et traitées thermiquement à 900°C sous N_2 .

3.2. Caractérisation structurale :

3.2.1. Imagerie par microscopie électronique :

Pour étudier la morphologie des suies diesel, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB, HITACHI S2500). Des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées par le LRS (Laboratoire de Réactivité de Surface).

Les deux suies vierges VSA et VSB ont été étudiées et comparées par ces techniques dans le but de voir si le contact avec le catalyseur d'oxydation avait une influence sur la morphologie des agrégats et la répartition des éléments minéraux des suies. Les suies HTSA et HTSB sont, elles aussi, comparées aux suies vierges de départ afin de mettre en évidence l'influence du traitement thermique sur la morphologie des agrégats.

3.2.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Sur la Figure II.9, nous voyons que les suies sont constituées d'agrégats de petites particules. Ces résultats sont en accord avec les différents mécanismes de formation proposés [36 et 37] dans le premier chapitre. En raison des grossissements utilisables, la MEB nous renseigne uniquement sur la taille et la forme des agrégats. L'aspect général des suies vient du fait, que les particules de suies de petites tailles (0,1-1 μm) s'agglomèrent pour former des agrégats de suies. La taille de ces agglomérats est très variable, de 2 μm à 20 μm . Aussi, sur ces images, il n'est pas possible de distinguer les particules de suies élémentaires.

Aucune différence n'a pu être mise en évidence entre les quatre échantillons de suies (VSA, VSB, HTSA et HTSB). Aussi, comme cette analyse se fait sous ultravide, il est possible qu'une partie de la FOS se soit évaporée pendant le dégazage. C'est pourquoi, nous ne pouvons dire, par microscopie électronique à balayage, si la quantité de FOS a une influence sur la morphologie des suies étudiées.

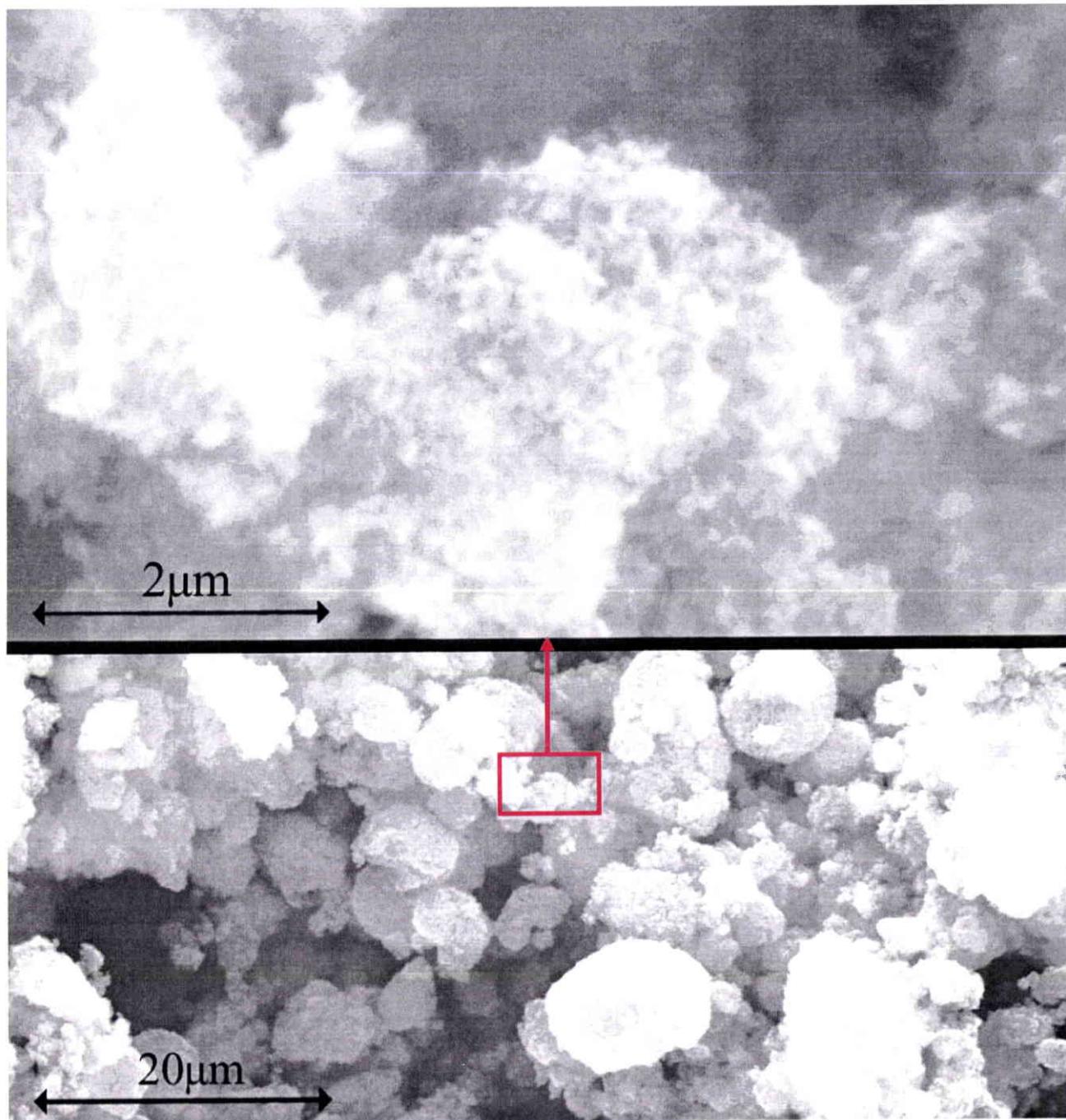


Figure II.9 : Clichés MEB en mode électrons secondaires des suies VSA.

3.2.1.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Ces analyses ont été complétées par une étude effectuée par microscopie électronique en transmission (MET) au Laboratoire de Réactivité de Surface de Paris VI (LRS). L'imagerie électronique en transmission offre la possibilité d'accéder à des résolutions plus importantes, ce qui permet d'obtenir des informations complémentaires sur la structure à l'intérieur des agrégats et l'organisation de la matrice carbonée des sphérules.

Dans notre cas, les agrégats sont constitués de plusieurs centaines de particules sphériques de différentes tailles (10-50 nm) accolées les unes aux autres. Dans la littérature, ces agrégats sont appelés particules et les particules sphériques, sphérules ou particules primaires [38].

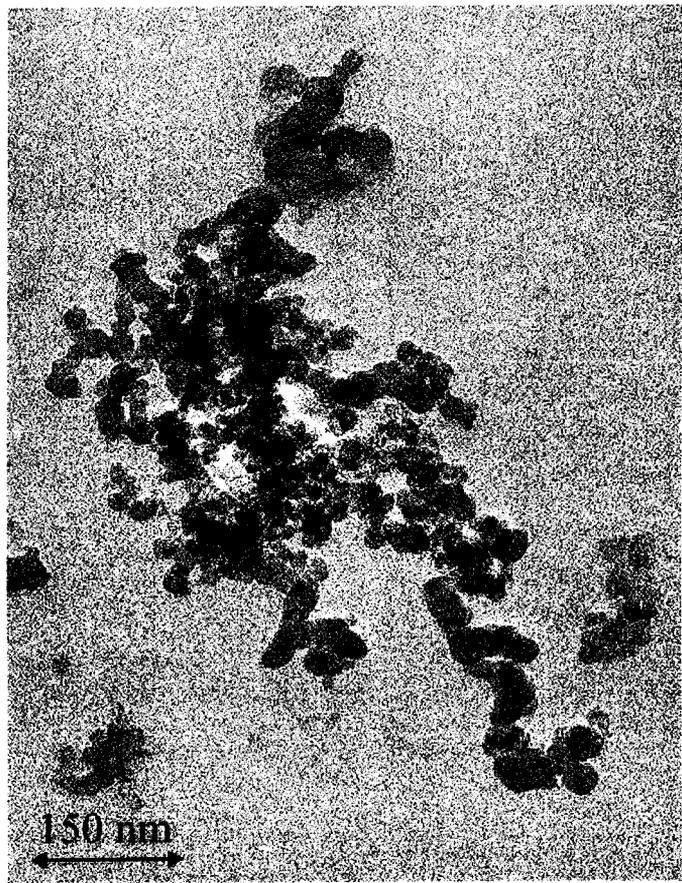


Figure II.10 : Clichés MET des suies VSA (grossissement $\times 63000$).

Sur le cliché obtenu à haute résolution (Figure II.11), il est possible de distinguer la structure turbostratique des suies : au centre des particules peu organisées enrobées par des particules de carbone plus organisées [39]. Dans la littérature, le terme d'oignon (onion-like) est employé pour décrire ce type de structure [40 et 41] (cf. Chapitre I).

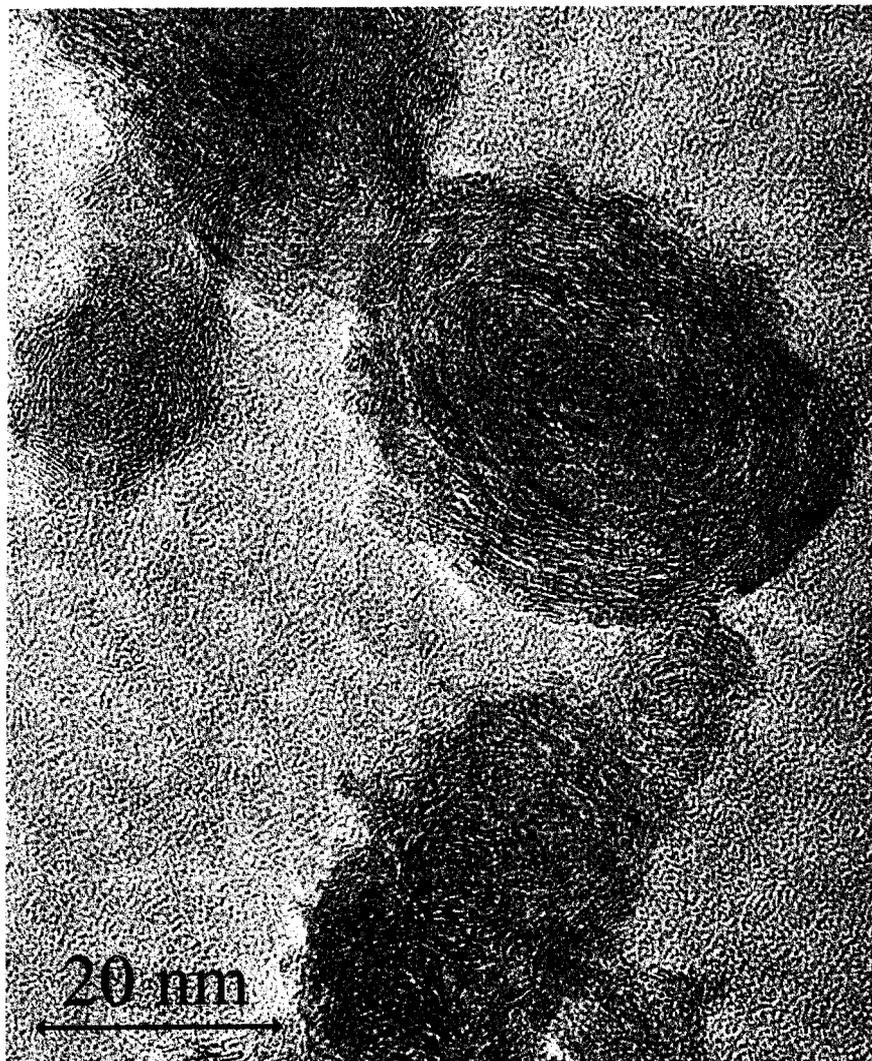


Figure II.11 : Clichés MET des suies VSB (grossissement $\times 470000$).

L'analyse se faisant sous ultravide, il est possible que la FOS se soit évaporée pendant le dégazage. C'est pourquoi, il est difficile de conclure sur l'influence des composés adsorbés de la FOS sur la structure des suies.

Il aurait été utile de compléter cette étude par des analyses de DRX pour connaître plus précisément la distance inter feuillet et le degré de cristallinité des suies. Malheureusement, les résultats n'ont pas permis d'observer par imagerie électronique une quelconque différence entre les échantillons de suies.

3.2.2. Isothermes d'adsorption et détermination de la surface spécifique :

Les surfaces spécifiques des échantillons de suies ont été déterminées par adsorption du benzène à 298 K avec un analyseur gravimétrique automatisé (Hidden Analytical Ltd). Nous avons choisi le benzène (pureté HPLC) plutôt que l'azote car la mesure se fait à température ambiante et parce qu'il est souvent utilisé dans la littérature [42].

Pour chaque expérience, la masse de suies est approximativement 50 mg. L'échantillon est dégazé à une température de 423 K pendant 2 heures sous un vide résiduel de 10^{-6} mbar. La perte de masse, suite au dégazage, est déterminée « *in situ* » avant l'analyse. Pendant la durée de la manipulation, la température est fixée à 298 K et régulée par l'intermédiaire d'un bain thermostaté.

La surface spécifique des différents échantillons est déterminée en appliquant le modèle BET (Brunauer–Emmett–Teller) [43] et la méthode α -plot [44].

L'équation BET est appliquée dans le domaine $P/P_0 = 0,05-0,30$ afin de déterminer la surface spécifique des suies étudiées en utilisant la section de la molécule de benzène ($4,1 \times 10^{-19} \text{ m}^2$).

La méthode α -plot permet d'avoir une corrélation entre les surfaces spécifiques déterminées au benzène et celles déterminées à l'azote. Aussi, nous comparons les isothermes obtenues à un standard non poreux. Dans notre cas, nous avons utilisé un noir de carbone comme référence (Printex U, $S_{\text{BET}}=100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ déterminée à l'azote à 77 K).

Les isothermes d'adsorption du benzène sont représentées sur la Figure II.12 pour les suies VSA, HTSA et ESA. Les isothermes obtenues sont de type II selon la classification BDDT (Annexe C). Ce type d'isotherme correspond à des adsorbants non poreux ou macroporeux qui conduisent à une adsorption infinie en multicouches. Aux faibles pressions relatives, la quantité de benzène adsorbée augmente dans cet ordre :

$$\text{suies vierges (VS)} \approx \text{suies extraites (ES)} < \text{suies traitées (HTS)}$$

Par conséquent, les interactions ne semblent pas affectées par la présence de la FOS sur les suies, mais plutôt par la modification des propriétés texturales liée au traitement thermique.

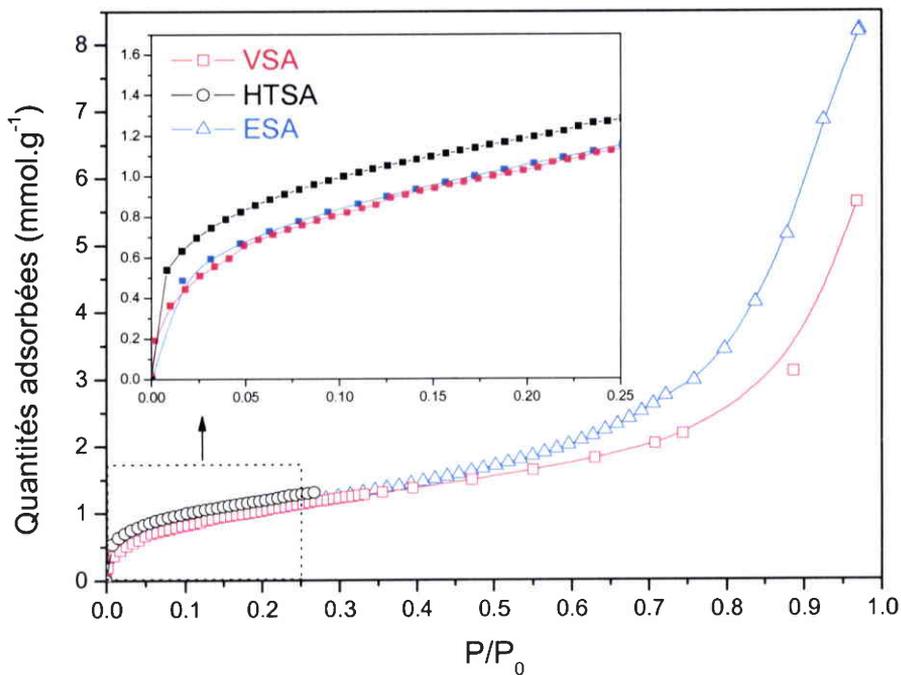


Figure II.12 : Isothermes d'adsorption du benzène à 298 K pour VSA, HTSA et ESA dans la zone de pression relative $0 < P/P_0 < 1$ (et $0 < P/P_0 < 0,25$ pour l'agrandissement).

L'utilisation de la méthode α -plot permet de compléter cette étude. En effet, la Figure II.13 donne les résultats obtenus pour les différentes suies B et le matériau de référence (noir de carbone). Pour tous les échantillons, sauf ceux qui ont été traités thermiquement, le domaine de linéarité est étendu et la courbe passe par zéro. Par conséquent, aucune restriction lors de l'adsorption monocouche puis multicouche n'est observée sur ces solides non poreux [44]. La structure et la surface sont similaires à celles de la référence, c'est-à-dire le noir de carbone. Dans ce cas, la pente de la droite α -plot est directement proportionnelle à la surface externe de l'échantillon (S_{ext}). La courbe α -plot pour les suies vierges B montre une déviation aux faibles P/P_0 confirmant une isotherme de type II [44]. Pour les suies traitées, la droite obtenue ne passant pas par zéro indique la présence de micropores dans les échantillons [44]. Le volume des micropores déterminé pour chaque échantillon est indiqué dans le Tableau II.7 et confirme cette tendance.

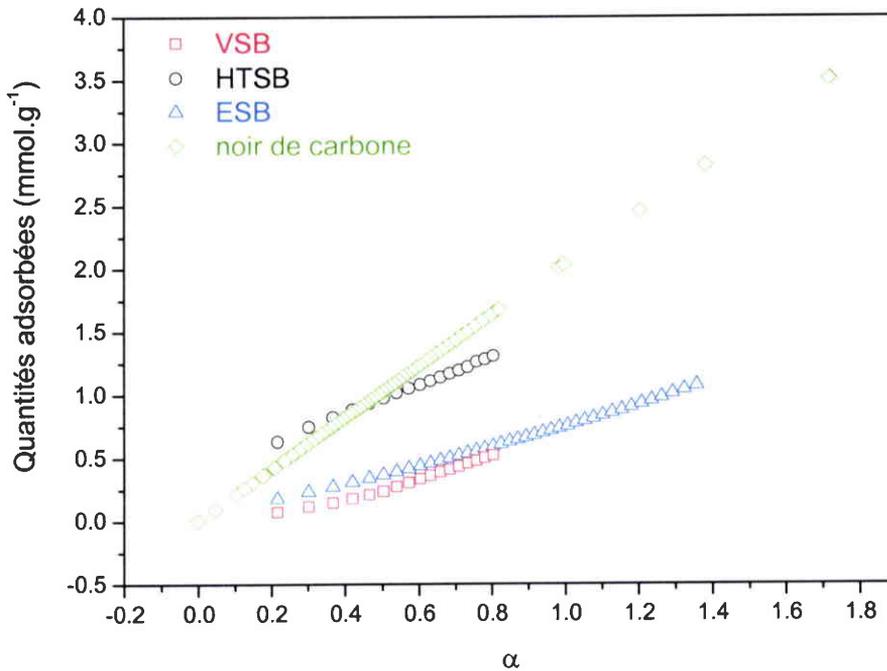


Figure II.13 : Tracés de α -plot pour VSB, HTSB, ESB et le noir de carbone.

Le Tableau II.7 regroupe les surfaces spécifiques déterminées par les méthodes BET (S_{BET}) et externe par α -plot (S_{ext}). La surface spécifique de VSA ($S_{BET} = 270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est nettement supérieure à celle de VSB ($S_{BET} = 120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le traitement thermique de VSA et VSB à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sous azote engendre une augmentation de la surface spécifique. En revanche, l'élimination de la FOS par des solvants ne semble pas affecter la surface spécifique et donc ne semble pas libérer de porosité supplémentaire. L'augmentation de la surface spécifique après traitement thermique s'explique par la formation de micropores suite à l'élimination d'une partie de la matière volatile et/ou une réorganisation de la structure sous l'effet de la température. Cette observation est en accord avec celles obtenues par Ahlström et Odenbrand [8]. Plus grande est la quantité de FOS, plus importante est la variation de la surface spécifique S_{BET} après traitement thermique sous gaz inerte des suies.

	% FOS	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
VSA	8	270	240	0,02
HTSA	0	330	288	0,06
ESA	0	225	257	0,02
VSB	20-25	125	191	0,00
HTSB	0	246	228	0,04
ESB	0	118	150	0,00

Tableau II.7 : Surface spécifique S_{BET} déterminé par la méthode BET, externe S_{ext} déterminé par la méthode α -plot et volume des micropores V_p .

3.3. Comportement thermique des suies :

Le but de cette partie est de donner quelques paramètres complémentaires couramment utilisés pour caractériser les suies. Ainsi, l'étude du comportement thermique des suies sous atmosphère inerte ou sous air en thermobalance nous renseigne respectivement sur la teneur en fraction organique soluble telle qu'elle a été calculée par certains auteurs ainsi que sur les températures de début d'oxydation et les vitesses maximales d'oxydation. Une étude plus complète de la réactivité thermique des suies est donnée dans les parties 4 et 5 de ce chapitre ainsi que dans le chapitre III.

3.3.1. Protocole expérimental :

Le comportement thermique des suies est étudié à l'aide d'une thermobalance à fléau horizontal de type Mettler Toledo SDTA851 qui permet l'utilisation de masses de suies voisines de 10 mg. A titre indicatif, un volume de 900 μl (volume du creuset utilisé) de suies B vierges correspond à environ 20 mg. Ce type d'appareil mesure à la fois la perte de masse (TG) et la différence de température entre le four et l'échantillon (DTA). L'échantillon est placé dans un creuset en alumine (900 μl) puis sur le porte-échantillon de la balance. Les débits de gaz sont ajustés par des débitmètres massiques. Toutes les expériences ont été réalisées avec une montée en température de 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ sous atmosphère inerte (Ar, 60 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$) ou sous air (60 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$).

Pour chaque expérience, des « blancs » sont réalisés préalablement. En effet, lors de la montée en température de l'enceinte de la thermobalance, la masse volumique du gaz diminue tandis que le creuset (vide) garde la même masse. Il en résulte une évolution de la force de poussée exercée par le gaz sur le creuset qui affecte le signal thermogravimétrique. Pour tenir compte de cet effet, des essais à blanc sont réalisés pour chaque condition opératoire (changement de gaz, de vitesse de chauffe, de creuset,...) en utilisant un creuset vide. Ainsi, les thermogrammes obtenus pour les échantillons de suies testés sont systématiquement corrigés en retranchant aux valeurs de pertes en masse obtenues celles correspondant aux essais à blanc.

3.3.2. Pyrolyse sous argon jusqu'à 900°C :

D'après la littérature [3], les thermogrammes obtenus en pyrolyse nous donne la quantité d'hydrocarbures qui désorbent des suies jusqu'à 600°C. L'intérêt de cette méthode sera discuté plus tard.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau II.8. Il apparaît que quel que soit la méthode utilisée pour déterminer la teneur en FOS, les suies vierges B contiennent trois fois plus de composés adsorbés que les suies vierges A. Ceci n'est en rien surprenant étant donné que les suies A ont été obtenues après passage à travers le catalyseur d'oxydation. Celui-ci ayant pour rôle, non seulement de convertir le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, mais aussi de diminuer la quantité d'hydrocarbures adsorbés à la surface des suie sous l'action du NO₂ formé à partir de NO et O₂ au contact du platine [13 et 14]. Les deux méthodes utilisées conduisent à la détermination d'environ la même teneur en FOS. De tels résultats ont été obtenus par Zinbo et col. [45]. Dans le cas de la méthode par ATG sous atmosphère inerte la perte en masse due par exemple à la dégradation des fonctions oxygénées présentes sur les deux échantillons n'est pas prise en compte. En fait, par ATG sous atmosphère inerte, c'est la quantité de fraction organique volatile (FOV) qui est déterminée. Ces aspects seront discutés dans la suite de ce chapitre.

Teneur en FOS (% en masse)		
	Déterminée par ATG à 600°C sous argon	Déterminée par extraction au Soxhlet
VSA	8	6
VSB	20-25	19

Tableau II.8 : Teneur en FOS des suies vierges A (VSA) et B (VSB).

3.3.3. Oxydation sous air jusqu'à 900°C :

Les résultats obtenus lors de la combustion sous air nous ont permis de déterminer, pour les suies vierges et les suies traitées à 900°C sous argon, les températures de début d'oxydation et les vitesses maximales d'oxydation.

Les thermogrammes obtenus sous argon et sous air dans le cas des suies VSB sont donnés sur la Figure II.14. La perte de masse de l'échantillon et la dérivée première de cette perte de masse y sont représentées en fonction de la température du four de la thermobalance. La température de début d'oxydation (T_{ox}), aussi appelée température d'initiation [3 et 46], est indiquée sur cette même figure. Dans le cas d'expériences en mode dynamique, cette température correspond à la température à laquelle la courbe obtenue sous une atmosphère oxydante dévie de celle obtenue sous atmosphère inerte pour un même échantillon. En comparant les différents thermogrammes nous pouvons voir si la FOS a une influence sur le comportement thermique des suies sous air.

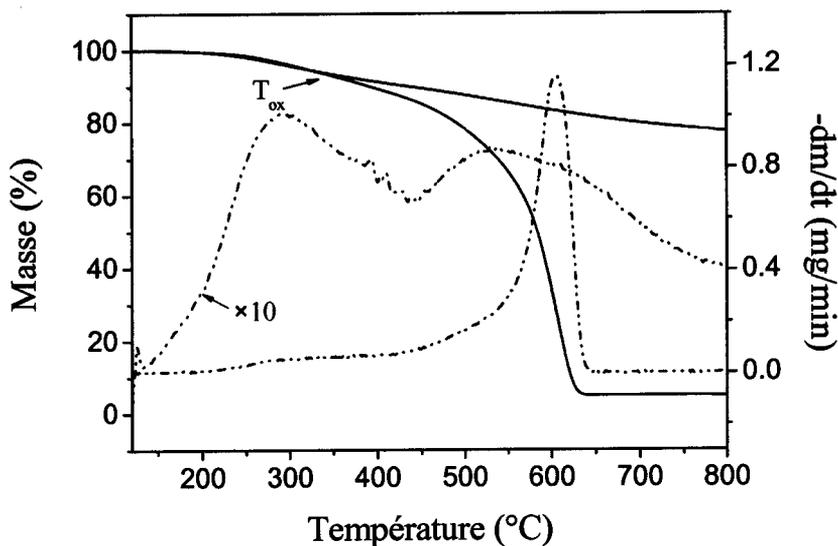


Figure II.14 : Thermogrammes (—) et dérivées dm/dt (---) des suies vierges B (VSB) sous argon (rouge) et sous air (bleu) pour une montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et un débit de $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les résultats obtenus pour les échantillons de suies étudiées sont réunis dans le Tableau II.9.

	Suies Vierges		Suies Traitées	
	VSA	VSB	HTSA	HTSB
Température de début d'oxydation ($^{\circ}\text{C}$)	370	340	438	428
Vitesse maximale d'oxydation ($\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$)	1,28	1,15	1,31	1,44
Température à la vitesse maximale d'oxydation ($^{\circ}\text{C}$)	640	605	644	592

Tableau II.9 : Paramètres d'oxydation obtenus en ATG sous air avec les suies vierges et traitées sous azote jusqu'à 900°C .

Les suies vierges ont des températures d'oxydation plus faibles que les suies traitées thermiquement. Ceci vient sans doute du fait que dans le cas des suies vierges, les composés de la FOS brûlent à plus basse température (ici $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 340°C , respectivement pour VSA et VSB). Alors que dans le cas des suies traitées à 900°C qui ne contiennent plus de FOS, c'est

la matrice carbonée qui réagit avec l'oxygène à des températures plus élevées (autour de 430°C). Cette explication est confortée par le fait que les suies VSB, qui contiennent le plus de FOS, commencent à s'oxyder avant les suies VSA. Cependant, la première perte de masse observée pour les suies vierges sous air peut aussi s'expliquer par la décomposition de fonctions oxygénées de surface sous forme de CO et de CO₂ peu stables thermiquement lorsque la température augmente (Tableau II.3). Pour HTSA et HTSB, c'est la matrice carbonée, plus stable thermiquement, qui se dégrade à plus haute température en présence d'oxygène.

Concernant les vitesses maximales d'oxydation pour les suies VSA et HTSA, il n'y a pratiquement pas de changement. Par contre, dans le cas des suies B, la vitesse maximale d'oxydation est nettement plus élevée pour les suies qui ont été traitées à 900°C sous azote. Cette valeur passe de 1,15 mg.min⁻¹ à 1,44 mg.mn⁻¹ après le prétraitement. En fait, ceci peut s'expliquer par le fait que la masse a une influence sur la vitesse d'oxydation [47]. En négligeant la teneur en cendre, dans le cas des suies vierges B, la teneur en FOS est d'environ 25%, c'est donc qu'il y a 75% de matrice carbonée. Dans le cas des suies HTSB, il n'y a plus de FOS et donc 100% de matrice carbonée. Dans ce dernier cas, comme la masse est plus grande, la vitesse d'oxydation est plus élevée. Si nous multiplions la valeur obtenue pour les suies HTSB par 75%, nous obtenons 1,08 mg.min⁻¹. Cette valeur est assez proche de celle trouvée pour les suies vierges B.

Il est intéressant de souligner que les températures aux vitesses maximales d'oxydation sont quasiment identiques après traitement thermique des suies à 900°C sous azote pour un lot de suies donné (A ou B). Néanmoins, pour les suies A (VSA et HTSA), cette valeur est plus élevée, d'environ 30-40 °C, que dans le cas des suies B (VSB et HTSB). Cette différence de comportement doit probablement être attribuée aux inclusions minérales présentes dans les suies. Il est connu que certains métaux et oxydes catalysent les processus de combustion [21 et 48]. Cependant, même si les suies B contiennent une plus grande quantité de particules de type II (avec du Ce), leur présence explique difficilement une telle différence. A titre d'exemple, Dernaika et Uner ont observé des températures semblables aux vitesses maximales d'oxydation pour des suies vierges et pour un mélange suies/CeO₂ 1/5,7 sous air (562 °C et 570 °C respectivement) [49]. En conséquence, une organisation différente de la structure carbonée peut être invoquée pour expliquer le comportement des deux suies.

4. Caractérisations de la Fraction Organique Soluble (FOS) et de la Fraction Organique Volatile (FOV) :

Les caractérisations de la FOS et de la FOV se feront de la manière suivante :

- l'analyse par Py/GC-MS (pyrolyseur couplé à un chromatographe et spectromètre de masse) et par ATG des suies nous renseignera sur la composition et les domaines d'évolution thermique de la FOV ;
- l'analyse par Py/GC-MS, par spectroscopie infrarouge et par ATG des extraits nous renseignera sur la composition et les domaines d'évolution de la FOS.

Les aspects quantitatifs de la teneur des suies en FOS et FOV seront discutés dans la partie 6 où un bilan sur la composition de la matière particulaire sera donné.

4.1. Composition de la FOV des suies :

4.1.1. Py/GC-MS - Protocole expérimental :

Les suies VSA et VSB ont été analysées par Py/GC-MS en pyrolyse flash pour préciser la composition de la partie volatile des suies. De cette manière, il est aussi possible de voir l'influence du catalyseur d'oxydation sur ces composés.

Le chromatographe utilisé est de marque Hewlett-Packard HP 6890 (Technologie Agilent) équipé d'une colonne capillaire OPTIMA-1 (50 m×0.20 mm I.D.; épaisseur de film de 0.5 µm) couplé à un détecteur de masse de type HP 5973.

Pour toutes les expériences, le mode d'injection est du type « minimum de séparation » (splitless) afin de diluer le moins possible les gaz à analyser. La température de l'injecteur est de 250 °C. Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium dont le débit est maintenu constant (0,7 ml.min⁻¹).

La source du détecteur de masse fonctionne en mode impact électronique (IE) avec une énergie de 70 eV. La température de la source et celle du quadrupôle sont respectivement de 230 °C et 150 °C. Afin d'observer des ions de masses importantes, la gamme de masse balayée est comprise entre 30 et 750 unités de masse atomique (uma).

Pour analyser la composition des produits de dégradation de la FOV, les échantillons (VSA et VSB) sont chauffés à 650 °C pendant 60 s à la vitesse de 5 °C.ms⁻¹. Ce type de colonne, avec une phase stationnaire apolaire en polydiméthylsiloxane (PDMS), est couramment utilisé pour la séparation des hydrocarbures contenus dans le pétrole. En raison de son caractère apolaire, la séparation des composés se fait principalement selon leur point d'ébullition. Le programme de température utilisé est illustré par la Figure II.15.

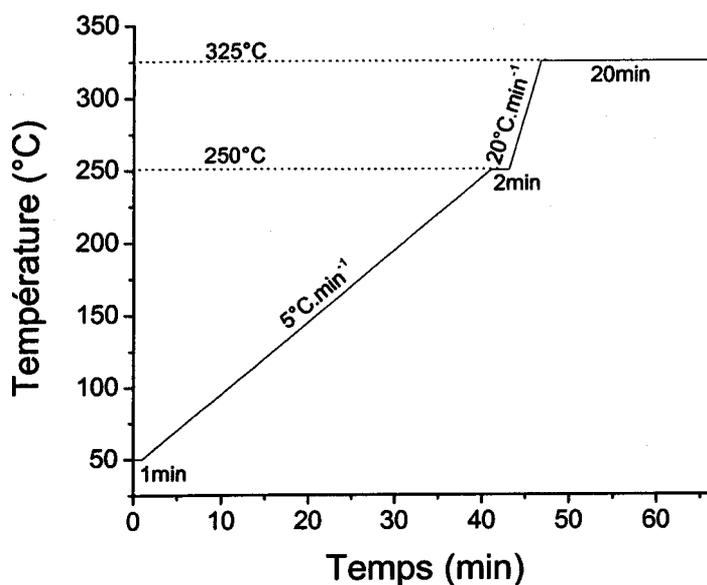


Figure II.15 : Programme de température utilisé pour l'analyse de la composition de la Fraction Organique Soluble.

Pour chaque pic du chromatogramme, nous obtenons un spectre de masse qui est interprété généralement grâce à la bibliothèque de spectre de l'appareil (Nist 98). Dans les autres cas, nous nous sommes référés également à des banques de données « on-line » tel que NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) ou AIST (<http://www.aist.go.jp>).

Afin d'attribuer les pics observés sur les chromatogrammes des deux échantillons pour en faire une analyse comparative, nous nous sommes fixés un seuil en ne conservant que les pics dont l'intensité était au moins supérieure à 5% de celle du pic majoritaire. Cependant, les composés communs aux deux suies, même s'ils avaient une aire très faible pour un échantillon donné, ont été conservés du fait de leur abondance dans l'autre échantillon.

4.1.2. Analyse des résultats :

Les chromatogrammes des produits issus de la pyrolyse flash à 650°C des suies vierges A et B sont représentés sur la Figure II.16.

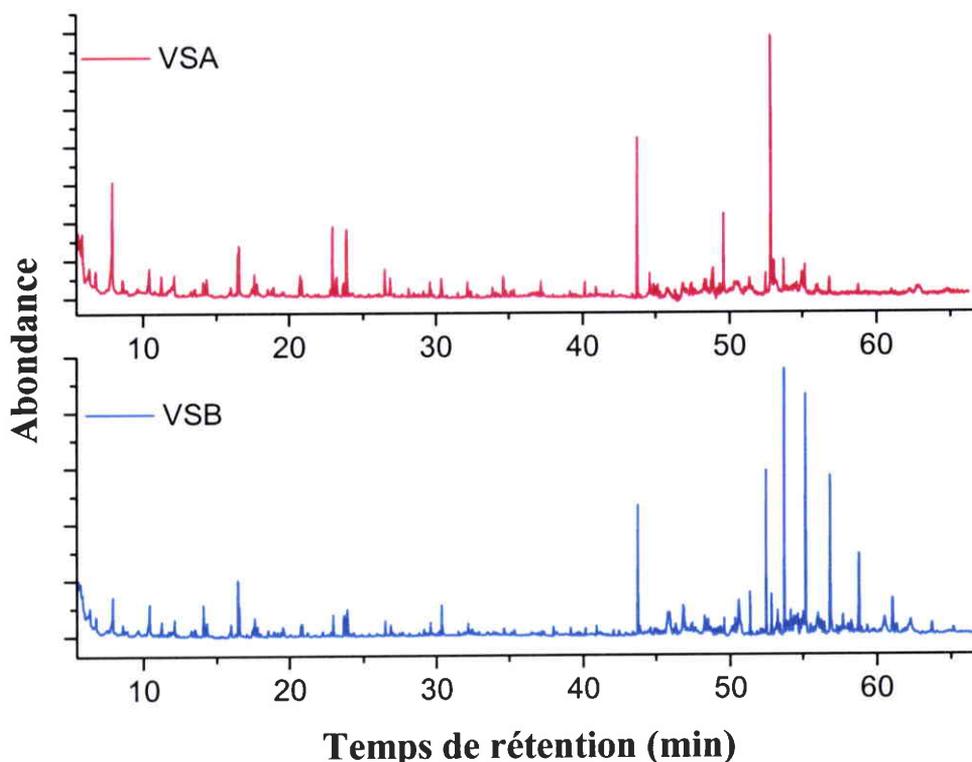


Figure II.16 : Chromatogrammes des produits issus de la pyrolyse flash à 650 °C des suies vierges A et B.

L'existence de pics supplémentaires aux temps de rétention les plus élevés pour VSB montre clairement des compositions en FOV différentes pour ces deux suies. Le principe de séparation étant essentiellement basé sur le point d'ébullition des composés, les suies B contiennent des composés plus lourds que les suies A. Le Tableau II.10 met en évidence ces observations. Dans le cas des suies A, le produit majoritaire de la pyrolyse est le squalène, $C_{30}H_{50}$ (17,9 % de l'aire total du chromatogramme). Pour les suies B, les composés les plus abondants sont le nonacosane, $C_{29}H_{60}$ (9,4 % de l'aire total du chromatogramme) et le triacontane, $C_{30}H_{62}$ (9,5 % de l'aire total du chromatogramme). Il est aussi intéressant de noter la présence de composés organiques contenant du silicium (cyclotrisiloxane hexaméthyl et cyclopentasiloxane décaméthyl) qui sont issus de la décomposition thermique du polydiméthylsiloxane (PDMS) [50]. Ce produit provient de l'huile moteur utilisé pour le banc moteur. C'est un additif employé pour ses propriétés « anti-mousse » [51].

Tr (min)	Composés	Aire (%)	
		Suies A	Suies B
6,39	Acide Acétique	2,8	-
7,94	Benzène	11,3	2,4
10,43	Toluène	2,8	2,2
12,12	Cyclotrisiloxane hexaméthyle	1,9	0,9
16,48	Phénol	2,3	2,3
16,56	Benzonitrile	3,1	1,3
20,73	Nonanal	1,7	0,4
22,95	Cyclopentasiloxane décaméthyle	3,6	0,7
23,87	Décanal	4,3	1,4
26,46	Anhydride phtalique	1,9	0,7
30,38	1H-Isoindole-1,3(2H)-dione	1,3	1,3
43,75	Isopropyl palmitate	6,2	2,9
45,82	5-Isopropyl-1,3-cyclohexanedione	-	1,5
45,90	Acide octadecylester 9-hexadécénoïque	-	1,7
46,83	Acide octadecylester hexadécanoïque	1,3	2,4
48,25	Tétracosène	-	1,2
48,50	Tétracosane	-	1,1
49,59	Bis(2-éthylhexyl) phtalate	4,0	0,5
51,35	Heptacosane	2,0	1,0
52,47	Octacosane	1,8	4,5
52,85	Squalène	17,4	1,3
53,27	Cholesta-3,5-diène	3,3	1,8
53,73	Nonacosane	2,6	9,4
53,92	2-hydroxy-cyclopentadecanone	-	1,6
54,16	1,2-diethyl-3-méthyl-cyclohexane	-	1,8
54,39	5'-phenyl-1,1':3',1''-terphenyle	-	1,1
54,47	1-hentetracontanol	-	0,9
54,60	Non identifié	-	1,1
54,65	Oléfine substituée	-	1,0
54,95	1-triacontène	3,9	2,9
55,18	Triacontane	2,3	9,5
56,02	Acide eicosyle ester hexadécanoïque	-	2,8
56,24	11,20-didecyl-triacontane	-	1,1
56,86	Hentriacontane	1,1	6,6
57,71	9-cyclohexyl-eicosane	-	1,2
58,78	Dotriacontane	-	4,0
60,49	Non identifié	-	2,1
61,04	Tritriacontane	-	1,9

Tableau II.10 : Identification et proportion (% de l'aire totale du chromatogramme) des composés issus de la pyrolyse flash à 650 °C des suies vierges A et B.

Afin de faciliter au mieux la comparaison de la fraction organique volatile des deux échantillons, nous avons groupé les composés selon plusieurs familles chimiques : les composés aromatiques (de un à trois cycles aromatiques), oxygénés (furane, alcools, esters,

acides), azotés (pyrrole, pyridine, nitriles), les organosilicones, les alcanes linéaires, les alcènes linéaires, les alcanes substitués et cycliques, ainsi que les composés qui n'ont pu être identifiés. Tous ces résultats sont rassemblés sur la Figure II.17.

La différence la plus pertinente, entre les deux distributions de composés, vient du fait que les suies B contiennent apparemment plus d'alcanes linéaires que les suies A. Pour cette dernière, la teneur des hydrocarbures est réduite grâce au catalyseur d'oxydation. La quantité d'alcènes et d'aromatiques est plus importante pour VSA que pour VSB. Cette observation s'explique par des réactions de déshydrogénation catalytiques sur les alcanes dues au catalyseur d'oxydation. Les alcanes peuvent conduire par déshydrogénation, création d'insaturation, à des alcènes et les alcanes cycliques (ou substitué) à des aromatiques [52 et 53].

Ces résultats comparent les produits issus de l'évaporation et de la dégradation thermique des composés adsorbés volatiles présents sur les suies. Lors de la pyrolyse, il y a des processus de dégradation et de recombinaison [54]. De plus, comme les analyses par Py/GC-MS ne sont pas quantitatives, la composition des produits adsorbés sur les suies est certainement différente de celle qui est décrite dans cette partie. Cependant, la comparaison est possible car nos deux échantillons sont analysés dans les mêmes conditions.

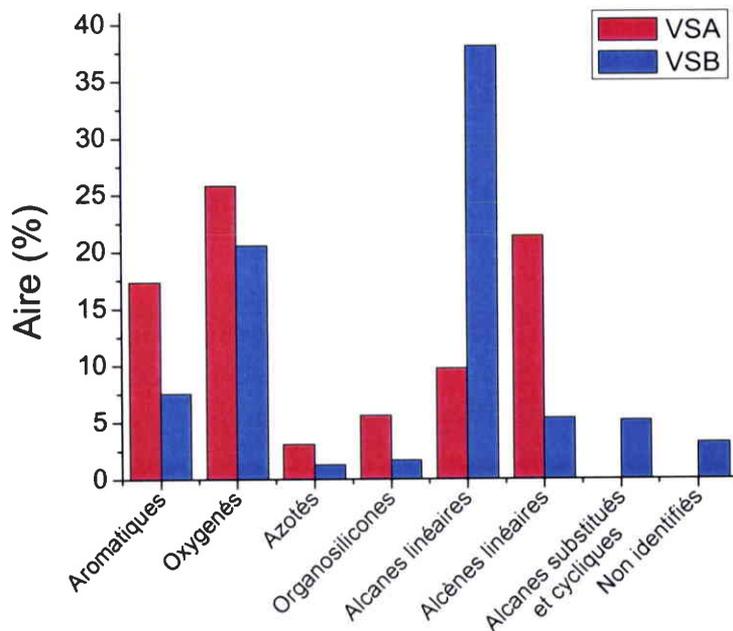


Figure II.17 : Pourcentages de l'aire totale du chromatogramme de chaque famille de composés identifiés après pyrolyse flash des suies vierges A et B.

4.2. Composition de la FOS :

4.2.1. Analyse Py/GC-MS des extraits :

Les résultats des analyses réalisées dans les mêmes conditions sur les extraits des suies B (DCM et toluène) sont représentés dans le Tableau II.11.

Tr (min)	Composés	Aire (%)	
		extrait DCM	extrait Toluène
10,43	Toluène	0.7	2.1
12,12	Cyclotrisiloxane hexaméthyle	26.1	26.1
14,10	Styrène	1.4	4.1
17,82	Cyclotétrasiloxane octaméthyle	13.5	14.6
22,95	Cyclopentasiloxane décaméthyle	5.1	5.4
23,87	Décanal	0.9	1.2
28,13	Cyclohexasiloxane dodécaméthyle	5.2	7.1
32,79	Cycloheptasiloxane tétradécaméthyle	3.3	4.9
43,43	(E)-5-Eicosène	1.9	7.7
43,75	Isopropyl palmitate	-	0.5
44,86	11-butyl-docosane	3.1	-
46,32	1-docosène	2.3	0.8
47,26	1-tricosène	2.3	-
47,33	(Z)-9-tricosène	1.3	0.6
48,25	Tétracosène	0.5	0.7
48,50	Tétracosane	1.7	1.1
49,59	Bis(2-éthylhexyl) phtalate	0.5	2.8
50,30	Hexacosane	0.4	1.6
51,35	Heptacosane	0.3	1.1
52,47	Octacosane	0.7	-
53,73	Nonacosane	1.3	1.1
55.18	Triacotane	1.2	-
56.86	Hentriacotane	0.8	-
58.78	Dotriacotane	0.5	-

Tableau II.11 : Identification et proportion (% de l'aire totale du chromatogramme) des composés issus de la pyrolyse flash à 650 °C des extraits des suies vierges B.

Pour les deux extraits, le composé majoritaire est le cyclotrisiloxane hexaméthyle (26,1 % de l'aire total du chromatogramme). La Figure II.18 montre pour les deux extraits plus de 50 % d'organosilicones et très peu d'autres oxygénés. Il semble que le PDMS compose la majorité de la FOS. Aussi, il apparaît clairement que les deux solvants permettent d'extraire les mêmes

types de composés. Un choix judicieux parmi la gamme de solvants disponibles aurait été une extraction à l'hexane pour extraire tous les alcanes présents dans les échantillons, puis un mélange binaire toluène:éthanol afin d'extraire la fraction organique extraite totale (FOET, classification EPA cf. Chapitre I).

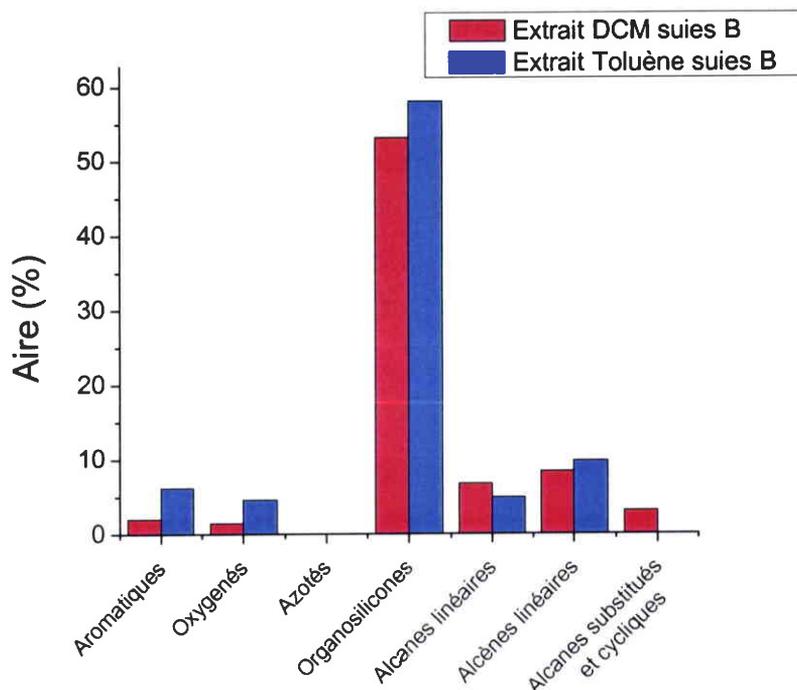


Figure II.18 : Pourcentage de l'aire totale du chromatogramme de chaque famille de composés identifiés après pyrolyse flash des extraits des suies vierges B.

4.2.2. Analyse des extraits par spectrométrie infrarouge :

La spectroscopie IRTF utilisée de manière classique (en mode transmission) peut s'appliquer pour l'analyse des extraits des suies obtenus après extraction au Soxhlet. Les spectres infrarouges sont enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier FTS 165 de chez Biorad couplé à un détecteur DTGS (Sulfate de Triglycérine Deutériée). Dans ce dispositif, l'échantillon liquide est déposé sur une pastille de KBr et le solvant est évaporé dans une étuve à 120 °C. Les spectres ont été acquis dans la région 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et moyennant 4 spectres. Le spectre de référence est enregistré sur la pastille de KBr seule.

Les spectres IRTF des extraits des suies vierges B sont représentés sur la Figure II.19 afin de comparer la nature des composés extraits par les deux solvants (DCM et toluène). Après vérification, les bandes observées sur nos spectres ne sont pas celles des solvants (Figures II.20 et II.21). Elles sont caractéristiques des produits extraits. Ces analyses sont complémentaires à celles réalisées en Py/GC-MS. Globalement, les résultats montrent à peu près que les mêmes composés sont extraits, mais pas dans les mêmes proportions (changement des intensités relatives de certaines bandes). Cependant, des bandes supplémentaires sont visibles pour l'extrait au toluène dans la zone des vibrations d'élongation des liaisons C=O (1700-1800 cm^{-1}) et des vibrations d'élongation des liaisons -OH (vers 3700 cm^{-1}).

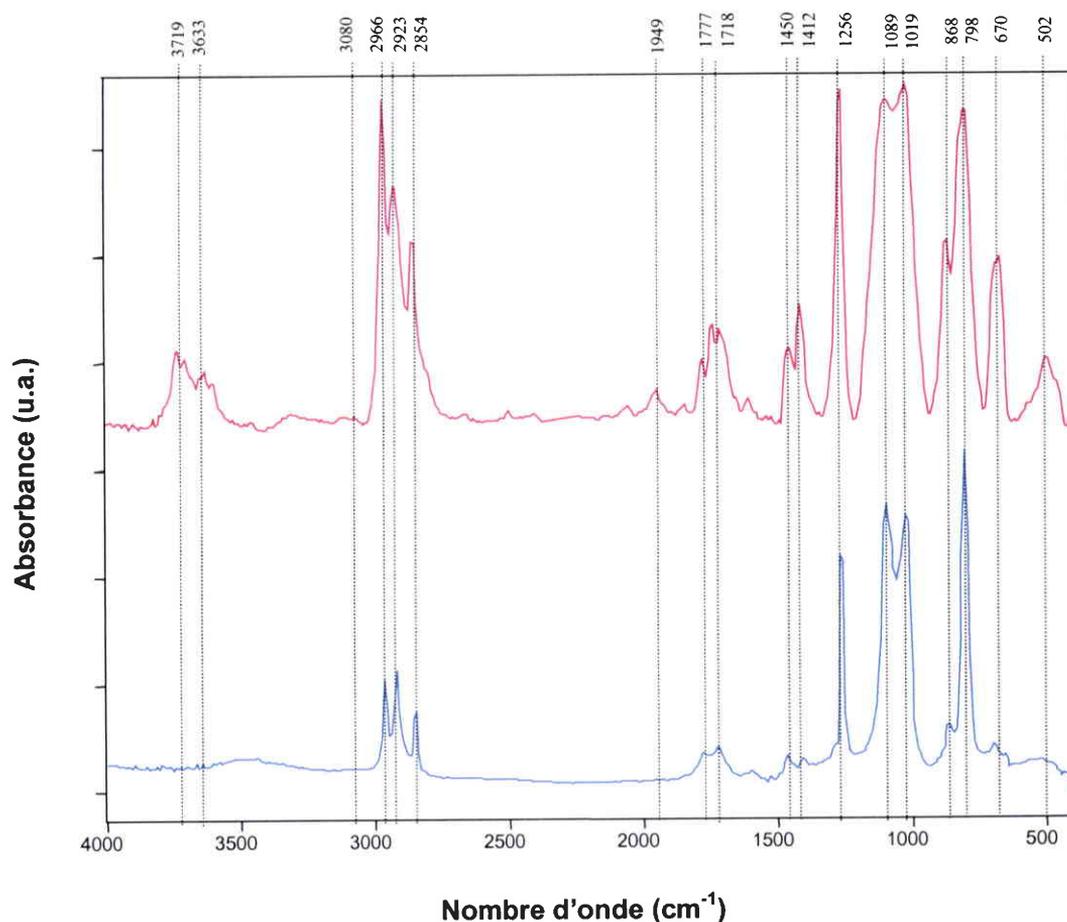


Figure II.19 : Spectres IRTF des extraits au DCM (bleu) et au toluène (rouge) pour les suies B.

Dans le cas de l'extrait au DCM, les bandes à 2966, 2923, 2854, 1450 et 1412 cm^{-1} , présentent une abondance relative plus faible que pour l'échantillon extrait au toluène. Ces

bandes, qui correspondent aux liaisons C-H des alcanes, mettent en avant le fait que nos deux solvants permettent d'extraire ces composés des suies. Dans le cas de l'extrait au toluène, l'abondance relative de ces espèces est plus forte que pour l'extrait au DCM. Cependant, il ne nous est pas possible de dire que le toluène permet d'extraire plus d'alcane que le DCM. En effet, comme nous l'avons vu par Py/GC-MS, le toluène extrait des alcanes plus lourds que le DCM. Ces derniers contiennent plus de fonctions aliphatiques, ce qui se traduit sur le spectre par des bandes plus intenses dans la région 2800-3000 cm^{-1} .

Dans nos deux cas, la présence de bandes à 1100 et 1020 cm^{-1} est attribuée à des vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si caractéristiques des structures siloxanes [55 et 56]. De même, les bandes à 1266 et 810 cm^{-1} sont attribuées respectivement à des vibrations de déformation symétrique des liaisons $-\text{CH}_3$ et d'élongation des liaisons Si-C des groupements $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ et $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ [55, 56 et 57]. De plus, pour l'extrait au toluène, la présence de bandes de moyenne intensité vers 3700 cm^{-1} indique la présence de liaisons Si-OH. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par Py/GC-MS. Les Figures II.20 et II.21 montrent la similitude entre le spectre du PDMS et ceux des extraits. La Py/GC-MS a mis en évidence le fait que les extraits contiennent une grande proportion d'organosilicones. Etant donné l'intensité des bandes relatives à ces composés, les analyses infrarouges confirment le fait que le PDMS est présent en grande quantité dans nos extraits.

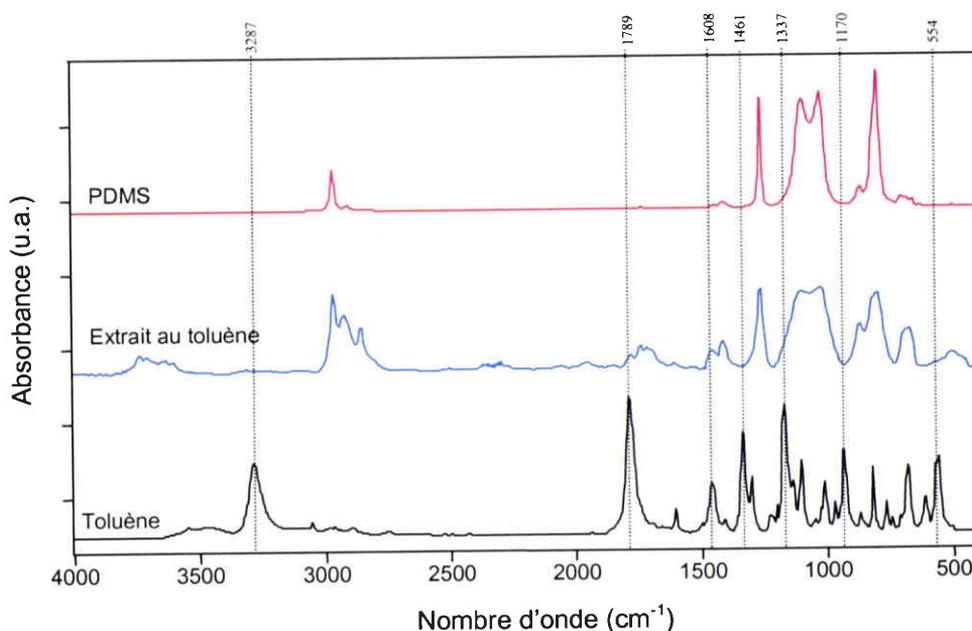


Figure II.20 : Spectres IRTF de l'extrait au toluène pour les suies B (bleu), du toluène (noir) et du PDMS (rouge).

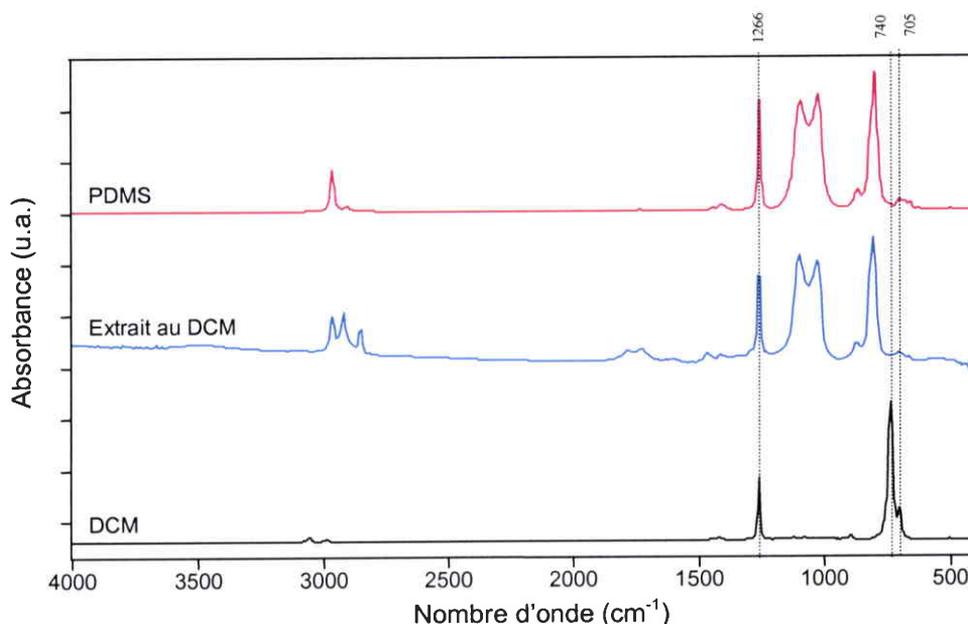


Figure II.21 : Spectres IRTF de l'extrait au DCM pour les suies B (bleu), du DCM (noir) et du PDMS (rouge).

De plus, la présence de fonctions C=O qui peuvent être attribuées entre autres à des anhydrides, des carboxyles ou des aldéhydes [33]. Toujours dans cette même zone, les vibrations d'élongation des liaisons C=O des fonctions esters sont notées [33]. Ces résultats sont en accord avec la composition de la FOS déterminée dans la partie 4.2.1. Parmi les composés oxygénés trouvés, il y a des acides carboxyliques, des aldéhydes, des anhydrides et des esters (Tableau II.11). Pour l'extrait au DCM, les bandes correspondantes sont plus faibles que pour celui au toluène, c'est-à-dire qu'il y a moins d'oxygénés. Cette observation est en accord avec les résultats de Py/GC-MS où 1,5 % de composés oxygénés sont détectés pour l'extrait au DCM et 4,6% pour l'extrait au toluène.

En comparant les extraits provenant des suies vierges A et B (exemple de l'extrait au toluène sur la Figure II.22), il apparaît clairement que les espèces extraites avec un solvant donné sont de la même famille mais pas dans les mêmes proportions. C'est-à-dire que nous observons les mêmes bandes mais pas avec les mêmes intensités. Par exemple, comme nous l'avons vu en Py/GC-MS, les suies A contiennent moins d'alcane que les suies B, ce qui se traduit sur le spectre infrarouge par une diminution des bandes dans la zone correspondant aux vibration d'élongation des liaisons C-H (3000-2800 cm⁻¹). Dans le cas des suies A, cette diminution a pour conséquence l'apparition de petits épaulements vers 1600 cm⁻¹ et au dessus de 3000 cm⁻¹ correspondant à des espèces insaturées.

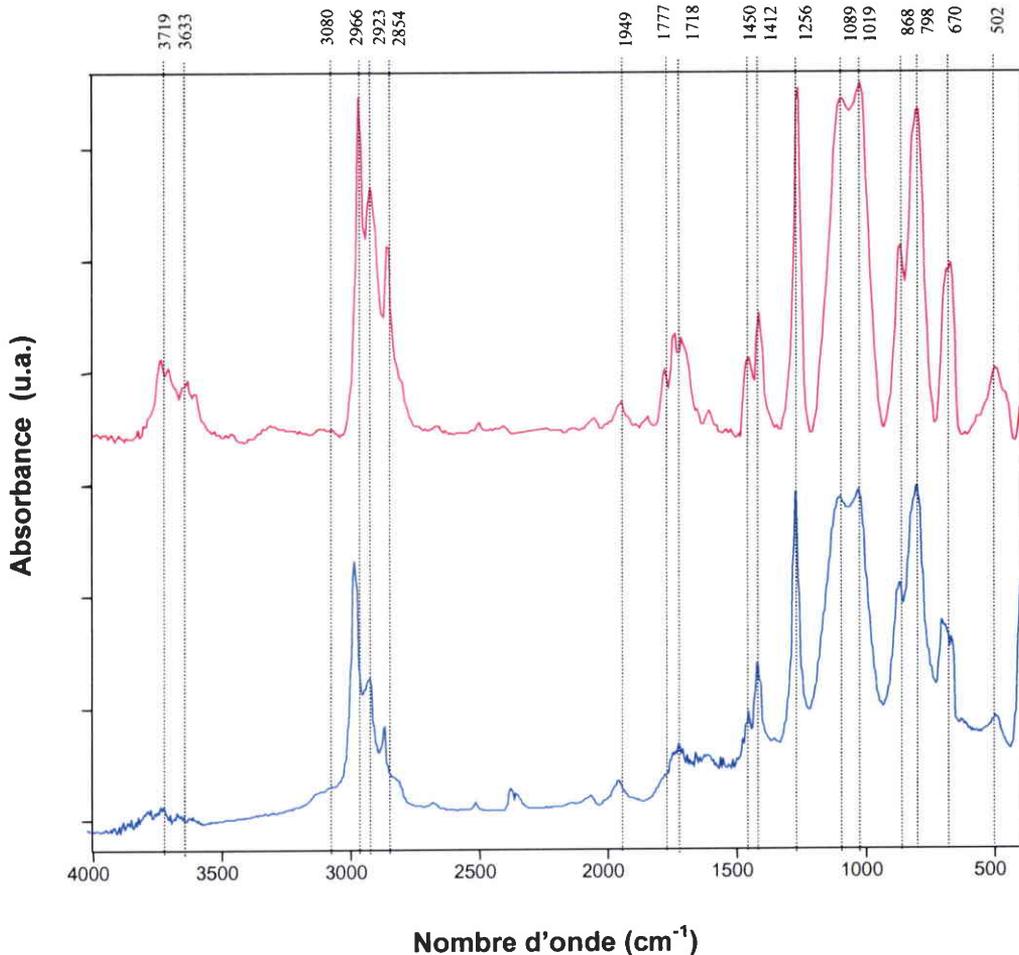


Figure II.22 : Spectres IRTF des extraits au toluène pour les suies A (bleu) et B (rouge).

4.3. Discussion sur la composition de la FOS et de la FOV :

D'après nos résultats, il apparaît que les compositions de la FOS et de la FOV des suies sont en partie différentes. Ainsi, dans la FOV, il y a des composés communs à ceux présents dans la FOS qui sont vaporisés sans subir de transformations thermiques (par exemple, le décanal et certains fragments du PDMS). Il y a également dans la FOV des produits issus de la décomposition de groupes thermiquement labiles qui ne peuvent être extraits par des solvants. L'existence de groupes oxygénés de surface n'a pu être mise en évidence ici en raison de difficultés expérimentales relatives à la détection de gaz légers issus de la dégradation thermique de ces fonctions. Cependant, la thermodésorption des fonctions oxygénées sera étudiée dans la suite par TPD-MS et la quantification des fractions constituant la matière particulaire sera abordée.

4.4. Analyses thermogravimétriques des suies et des extraits sous atmosphère inerte :

La Figure II.23(a) représente les thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) de VSA (ligne continue rouge) et VSB (ligne continue bleue) sous atmosphère d'argon ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) ainsi que leurs courbes dérivées respectives (traits discontinus).

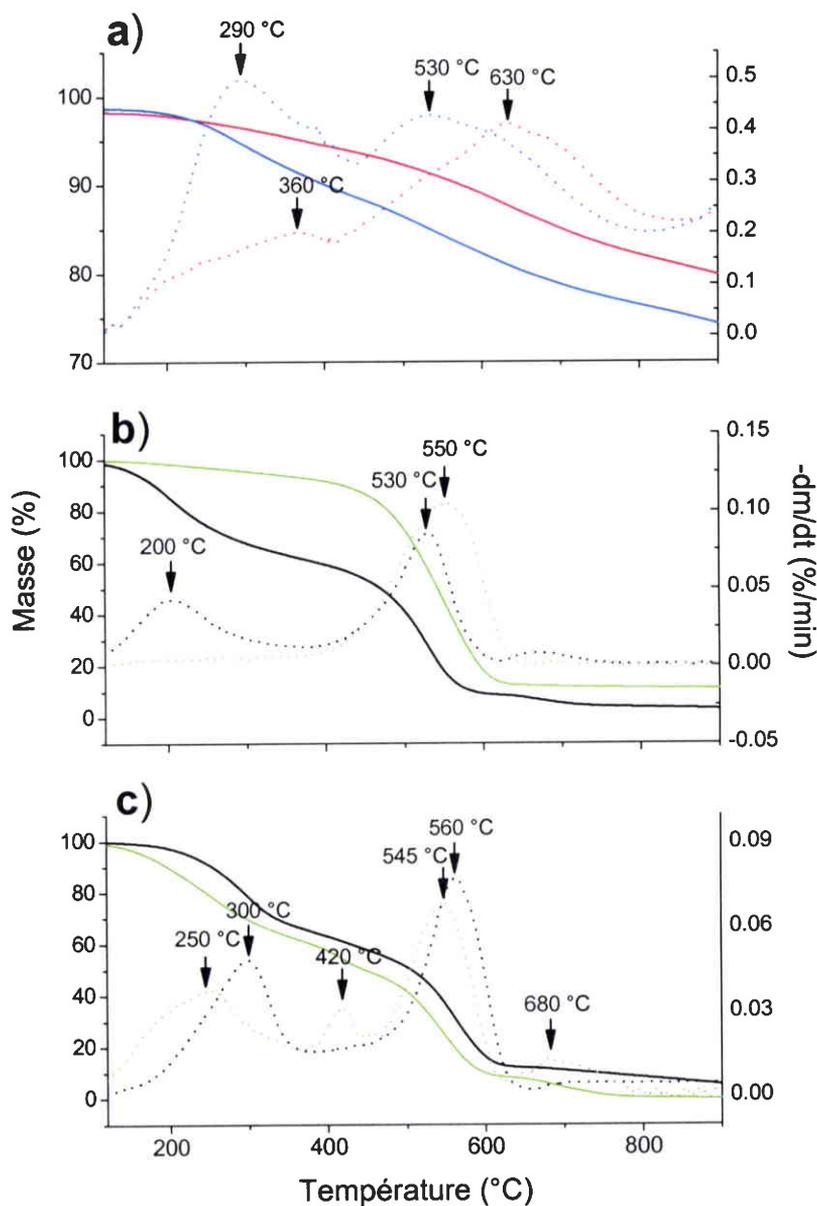


Figure II.23 : Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des échantillons VSA (rouge) et VSB (bleu) (a), des extraits au DCM (noir) et au toluène (vert) des suies vierges A (b) et B (c) sous argon ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) ainsi que leurs dérivées respectives (traits discontinus).

Les thermogrammes des deux échantillons présentent deux pertes de masse larges dans le même domaine de température (ces diminutions de la masse d'échantillon sont plus facilement visibles sur les courbes dérivées (DTG)). La première perte de masse a lieu entre 150 et 400 °C, avec un maximum de DTG à la température $T_{\max} = 290$ °C pour VSB et 360 °C pour VSA. A 430 °C (minimum local de DTG), VSA et VSB perdent 6 % et 11 % de leur masse, respectivement. Une deuxième diminution de la masse caractérisée par un pic de DTG plus large est observée dans la région 500-800 °C. À 900 °C, VSA et VSB perdent respectivement 20 % et 26 % de leur masse (Figure II.23(a)).

Les Figure II.23(b) et (c) montrent les thermogrammes (10 °C.min⁻¹) sous un débit d'azote (60 ml.min⁻¹) des extraits au DCM (ligne continue noire) et au toluène (ligne continue verte) pour VSA et VSB ainsi que leurs courbes DTG respectives (traits discontinus). Pour les deux échantillons, les résultats montrent que presque toute la FOS extraite est vaporisée à 600 °C. Pour comparaison, la perte en masse observée à 600 °C pour les suies VSA et VSB (Figure II.23(a)) atteint 8 % et 20 %, en excluant la perte de masse due à l'eau adsorbée.

Une analyse plus détaillée des thermogrammes de la Figure II.23(b) et de la Figure II.23(c) conduit à des constatations intéressantes. Tout d'abord, concernant les extraits des suies vierges A (Figure II.23 (b)), deux pertes de masse bien distinctes sont visibles sur le thermogramme obtenu à partir de l'extrait au DCM. La première à basse température est centrée à $T_{\max} = 200$ °C et la deuxième à plus haute température à $T_{\max} = 530$ °C. Par contre, le thermogramme de l'extrait au toluène ne présente qu'une perte de masse avec un maximum à $T_{\max} = 550$ °C. Il semble dans le cas de VSA que le toluène extrait des produits plus lourds que le DCM. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée par Py/GC-MS pour cet échantillon car la masse obtenue après extraction était trop faible.

Pour VSB (Figure II.23(c)), l'évolution de la masse de l'extrait au DCM est comparable à celle de VSA à l'exception du premier maximum de perte de masse qui est déplacé de 220 °C à 300 °C. Par contre, le thermogramme de l'extrait au toluène des suies vierges B présente une allure plus complexe. Quatre pertes de masse sont clairement visibles à $T_{\max} = 250$ °C (avec un épaulement à $T = 200$ °C), 420 °C, 545 °C et 680 °C. Comme nous l'avons vu par spectrométrie infrarouge, l'extrait au toluène semble contenir des alcanes plus lourds ainsi que des oxygénés, ce qui pourrait expliquer cette tendance.

Si nous essayons de relier les deux pertes de masse observées pour VSA et VSB (Figure II.23(a)) à celles des extraits, nous voyons très clairement que ces pertes de masse se produisent, en moyenne, à plus haute température et s'étendent sur une plus grande gamme de températures. Ce comportement peut avoir plusieurs origines : i) les composés de la FOS sont

liés à la surface des suies par des forces de type « Van der Waals » ou par des liaisons hydrogènes. Il faut donc appliquer une plus grande énergie thermique pour enlever la FOS ;
ii) les pertes de masse dues à l'évaporation de la FOS s'ajoutent à celles dues à la dégradation des fonctions oxygénées et des groupes labiles des suies vierges composant la FOV. De plus, il est connu que certains composés adsorbés peuvent se transformer lors de réactions secondaires avec la surface sous l'effet de la température.

5. Interactions suies-FOS :

Dans la littérature, la quantité de FOS est définie comme étant la masse perdue à 600 °C lorsque les suies sont chauffées sous atmosphère inerte à la vitesse de 10 °C.min⁻¹ [3 et 45]. Nous avons vu dans le paragraphe 3.3.2, que cette méthode conduit à des résultats très proches de celle par extraction avec des solvants. Ceci peut sembler surprenant car les processus mis en jeu par traitement thermique et extraction sont totalement différents.

En effet, nous avons observé que la fraction organique volatile à 600 °C des suies comportait des composés thermiquement labiles non extractibles et peu oxygénés. De plus les analyses élémentaires, DRIFTS et XPS ont montré l'existence de fonctions de surface oxygénées de stabilité thermique modérée. L'existence éventuelle d'interactions suies-FOS peut être invoquée pour expliquer en partie les différences de composition de la FOS et de la FOV.

Pour vérifier cette hypothèse, le comportement thermique de la FOS est d'abord étudié sous air et sous atmosphère inerte en présence d'un matériau non dégradé thermiquement, le carbure de silicium (SiC) [58, 59 et 60]. Ensuite, l'analyse des gaz émis pendant la pyrolyse de la FOS imprégnée sur le SiC et celle des suies vierges à différentes vitesses de montée en température complètera cette étude.

5.1. Analyses thermogravimétriques de la FOS imprégnée sur du SiC :

5.1.1. Imprégnation du SiC :

L'imprégnation du SiC avec la FOS extraite des suies vierges B se fait en agitant lentement le mélange (FOS dissoute – SiC) et en laissant le solvant s'évaporer à température ambiante. Afin de travailler dans des conditions comparables, nous avons choisi une proportion massique FOS/SiC proche de la proportion de FOS dans les suies vierges B. Ainsi, la quantité de FOS déposée est d'environ 20 % en masse sur le SiC.

5.1.2. Analyse en thermobalance du mélange SiC-FOS.B :

Le SiC a été choisi car c'est un matériau inerte qui ne comporte pas ou très peu de fonctions oxygénées. De ce fait, les pertes en masse observées à 800 °C sont dues seulement à la diminution de la quantité de FOS présente sur le SiC. La Figure II.24 (a) fournit les thermogrammes du mélange (SiC + 20 % de FOS des suies B) sous argon (rouge) et sous air (bleu) ainsi que leurs dérivées respectives (traits discontinus) pour une montée en température de 10 °C.min⁻¹. Les thermogrammes des échantillons sous Ar et sous air présentent une perte de masse très faible à température modérée (~ 200-300 °C) et une perte plus importante à plus haute température (> 400 °C). La première perte de masse a lieu quasiment à la même température quel que soit le gaz réactif utilisé, alors que la seconde perte de masse dépend du gaz réactif. Dans le cas de l'air, la perte de masse totale à 550°C indique que toute la FOS présente pour notre échantillon est soit évaporée (faibles températures) soit convertie en CO et CO₂ par réaction avec l'oxygène présent. A l'opposé, pour notre échantillon sous Ar, il y a une diminution importante et assez rapide de la masse entre 480 °C et 570 °C (~ 9,5 %), cette évolution se ralentissant à plus haute température. La perte de masse est loin d'être totale à 800 °C (65 % de la quantité de FOS imprégnée). Il semble donc que sous atmosphère inerte une partie de la FOS, en présence de SiC, soit convertie en un matériau plus stable thermiquement. De tels résultats ont été obtenus en pyrolysant des hydrocarbures de différentes natures sur différentes surfaces [61, 62 et 63]. Par exemple, Lahaye et col. ont observé par microscopie électronique la formation de carbone en pyrolysant différents hydrocarbures (cyclohexane, toluène et *n*-hexane) à hautes températures (800-1100 °C). Ils ont notamment mis en évidence deux mécanismes : i) pour le toluène et le cyclohexane, réaction de la phase gaz pour former des hydrocarbures qui condensent et se solidifient sur le substrat (déshydrogénation) et, ii) pour le *n*-hexane, formation d'intermédiaires gazeux qui réagissent avec le substrat pour former des matériaux carbonés. Ce processus conduit à la formation d'un matériau carboné dont la morphologie dépend du support où se trouvent ces composés : i) sur le graphite, le carbone formé est formé d'agrégats tridimensionnels composés de particules sphériques (8µm) et, ii) sur le quartz, le dépôt ressemble à un film qui recouvre la surface du quartz [61]. Kaae a montré que la vitesse de déposition ainsi que la température jouent un rôle sur la structure du carbone formé (distribution de la taille des pores, densité, arrangement des cristallites,...) [64].

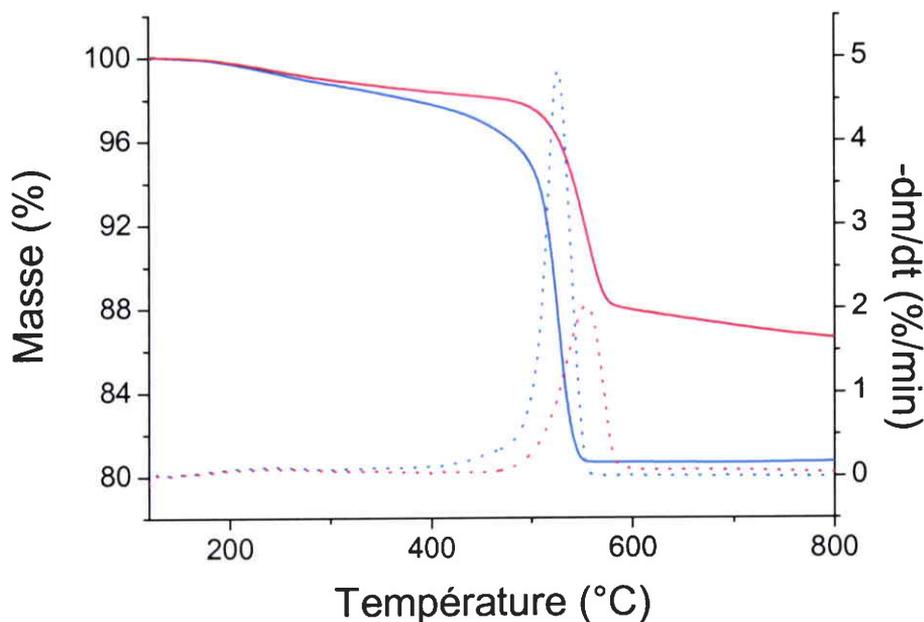


Figure II.24 : Thermogrammes du mélange SiC+FOS.B sous argon (rouge) et sous air (bleu) ainsi que leurs dérivées respectives (traits discontinus) pour une montée en température de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ et un débit de gaz de $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.2. Analyses par TPD-MS :

5.2.1. Protocole expérimental :

Pour ces expériences, les échantillons de suies vierges B et de FOS imprégnée sur le SiC sont traités thermiquement dans un pyrolyseur sous un débit d'hélium de 25 à 900 °C . Le chromatographe utilisé est le même que pour l'analyse de la composition de la FOV et de la FOS par Py/GC-MS mais la colonne utilisée est en silice vide ($10\text{ m}\times 0.20\text{ mm I.D.}$). Les vitesses de pyrolyse sont $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, $100\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $5\text{ °C}\cdot\text{ms}^{-1}$ (pyrolyse flash) et la température du four du chromatographe est maintenue constante à 300 °C tout au long des mesures afin d'éviter la condensation des produits dégagés.

5.2.2. Gaz émis lors de la pyrolyse du mélange SiC-FOS.B :

Les résultats de la pyrolyse à $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ du mélange (SiC + 20% de FOS des suies B) sont représentés sur la Figure II.25. Le chromatogramme total en fonction de la température

de pyrolyse ainsi que des spectres de masse caractéristiques des produits gazeux formés à différentes températures y sont représentés.

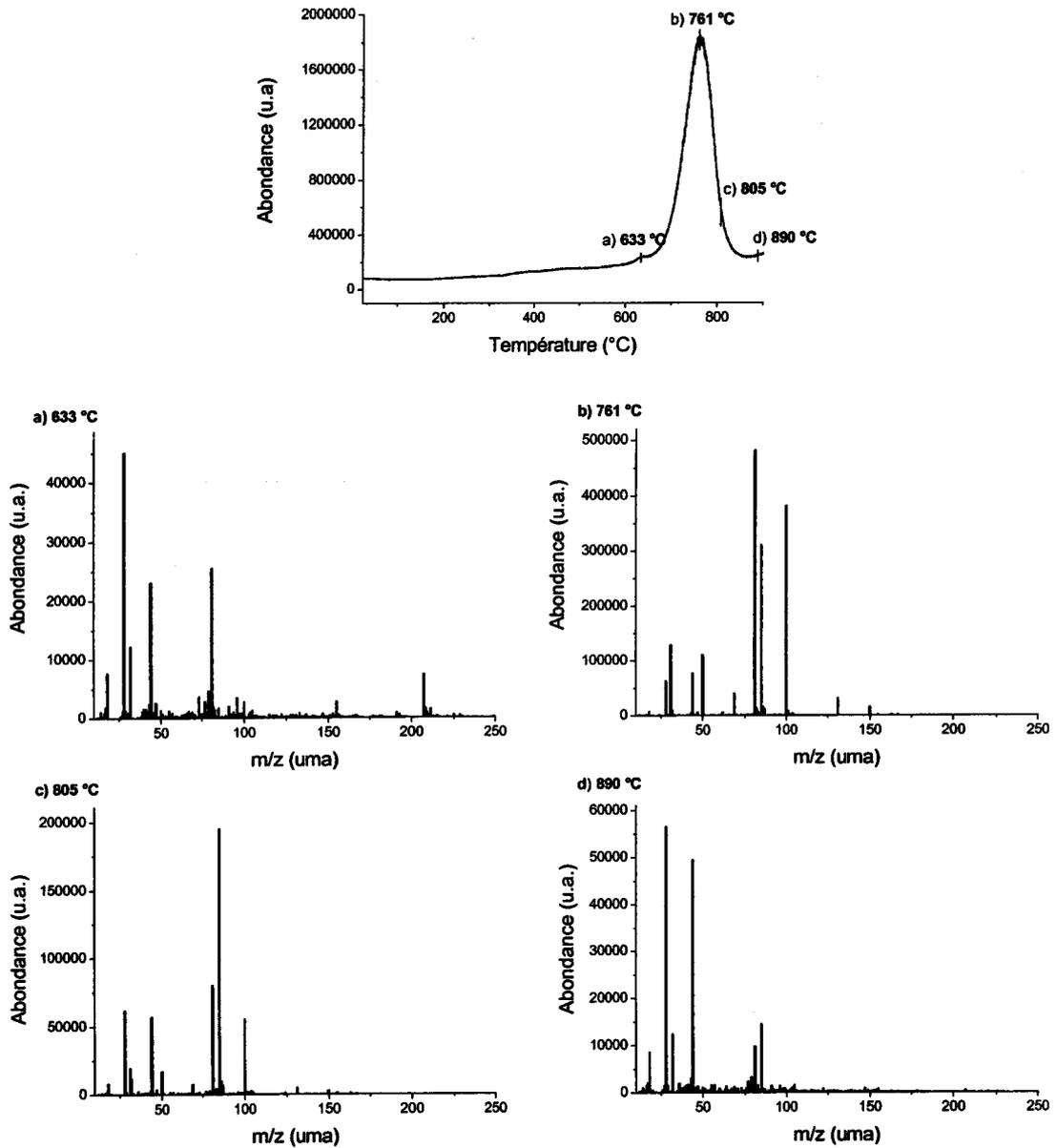


Figure II.25 : Chromatogramme total et spectres de masse des produits gazeux formés à différentes températures lors de la pyrolyse à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ du mélange SiC+FOS.B.

Ainsi, à 633 °C le pic majoritaire est $m/z = 28$ uma, ce qui correspond ici à un dégagement de CO. Du CO₂ est également observé ($m/z = 44$ uma). Toujours, à cette température, des fragments de masses supérieures à 50 uma commencent à apparaître en quantités suffisantes pour être observés. Ces fragments correspondent probablement à certains composés de la FOS. Aussi, un pic de masse $m/z = 207$ uma est détecté à cette température. Ce pic est attribué à un composé issu de la dégradation du polydiméthylsiloxane et confirme les résultats obtenus en Py/GC-MS sur la composition de la FOS [50].

A 761 °C et 805 °C, les composés dont les masses sont supérieures à 50 uma sont devenues majoritaires. C'est dans ce domaine de température que l'abondance du chromatogramme est la plus élevée, c'est-à-dire qu'il y a la plus importante quantité de produits dégagés.

A 890 °C, les produits majoritaires sont à nouveau CO et CO₂. Les fragments de masses supérieures à 50 uma sont de moins en moins abondants. En corrélant ces analyses avec le thermogramme obtenu sous Ar, les dégagements de CO et CO₂ à 890 °C peuvent être attribués à la dégradation lente du nouveau matériau carboné formé à partir de la pyrolyse de la FOS sur le SiC.

5.2.3. Gaz émis lors de la pyrolyse des suies vierges B :

La même expérience réalisée cette fois sur les suies vierges B est représentée sur la Figure II.26. Quel que soit la température de pyrolyse, ce sont toujours soit CO ou soit CO₂ qui sont les produits majoritairement formés. Contrairement au cas du mélange (SiC + 20% de FOS des suies B), les composés plus lourds dont la masse est supérieure à 50 uma ne sont ici que faiblement observés. Ces observations sont en accord avec l'hypothèse faite précédemment. La dégradation des fonctions oxygénées présentes sur les suies ou formées à partir des interactions suies-FOS conduit certainement à la formation d'une grande quantité de CO et CO₂.

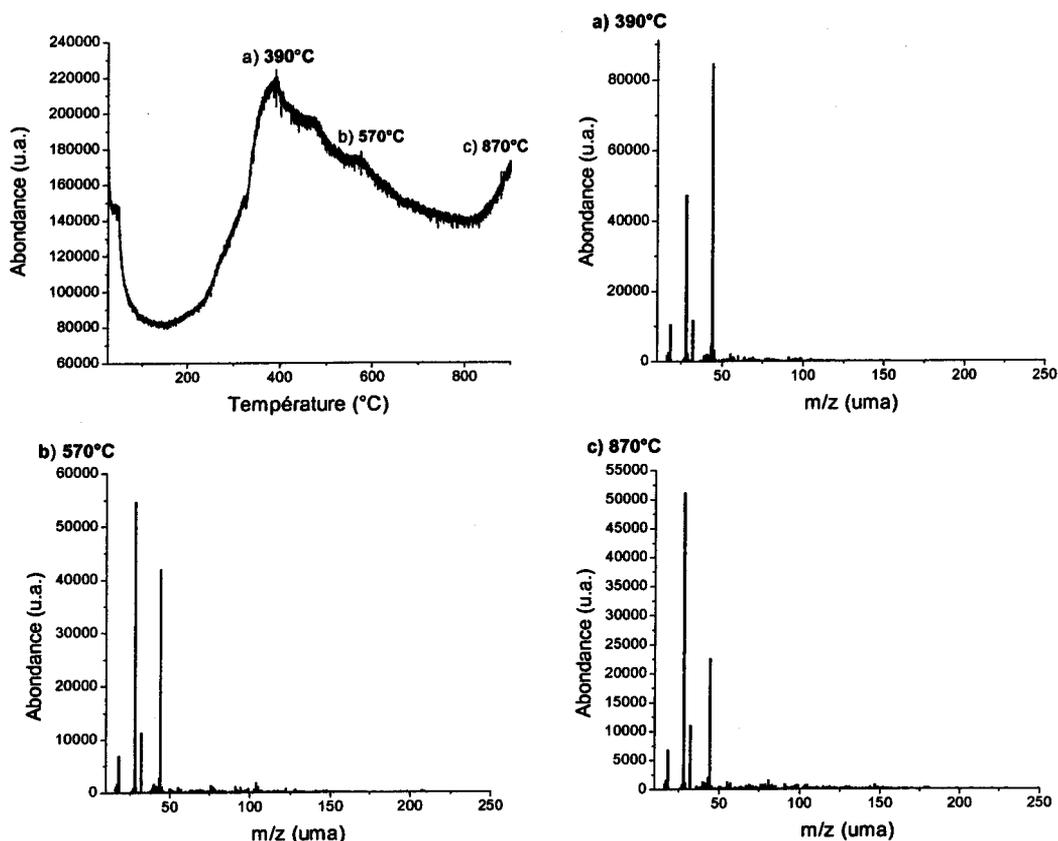


Figure II.26 : Chromatogramme total et spectres de masse des produits gazeux formés à différentes températures lors de la pyrolyse à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ des suies vierges B.

Afin de mettre en évidence l'influence de la vitesse de pyrolyse sur la nature des produits gazeux émis, des expériences avec des montées en température de $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{ms}^{-1}$ (flash) sont représentées respectivement sur les Figures II.33 et II.34. Même avec une vitesse de pyrolyse aussi rapide que $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, seuls des gaz légers sont détectés. Ce n'est que lors de la pyrolyse flash de l'échantillon que nous retrouvons des composés différents de CO et de CO₂, qui sont attribués à la FOS. Ainsi, si la vitesse de montée en température n'est pas ultra rapide, des réaction secondaires se produisent sous l'effet de l'augmentation du temps de résidence des gaz aboutissant à la formation de produits différents. Par analogie avec le mécanisme de formation du noir de carbone et des suies, décrit au premier chapitre [65 et 66], il semble que certains hydrocarbures lourds et polyaromatiques de températures d'ébullition élevées n'ont pas le temps de se volatiliser et subissent des réactions confinées entre eux dans les agrégats de suies (interaction gaz-gaz) ou/et avec la

surface des suies (interaction gaz-solide), et se redéposent sur le solide [64]. Ces intermédiaires carbonisables pourraient être des hydrocarbures aromatiques polycycliques formés par déshydrogénation des hydrocarbures initiaux ou déjà présents dans la FOS [53]. Les liquides visqueux condensés à la surface des suies sont convertis en matière « carbonée » par déshydrogénation [61]. Ce matériau « carboné » semble être légèrement microporeux d'après les études texturales réalisées sur les suies traitées thermiquement (partie 3.2.2.).

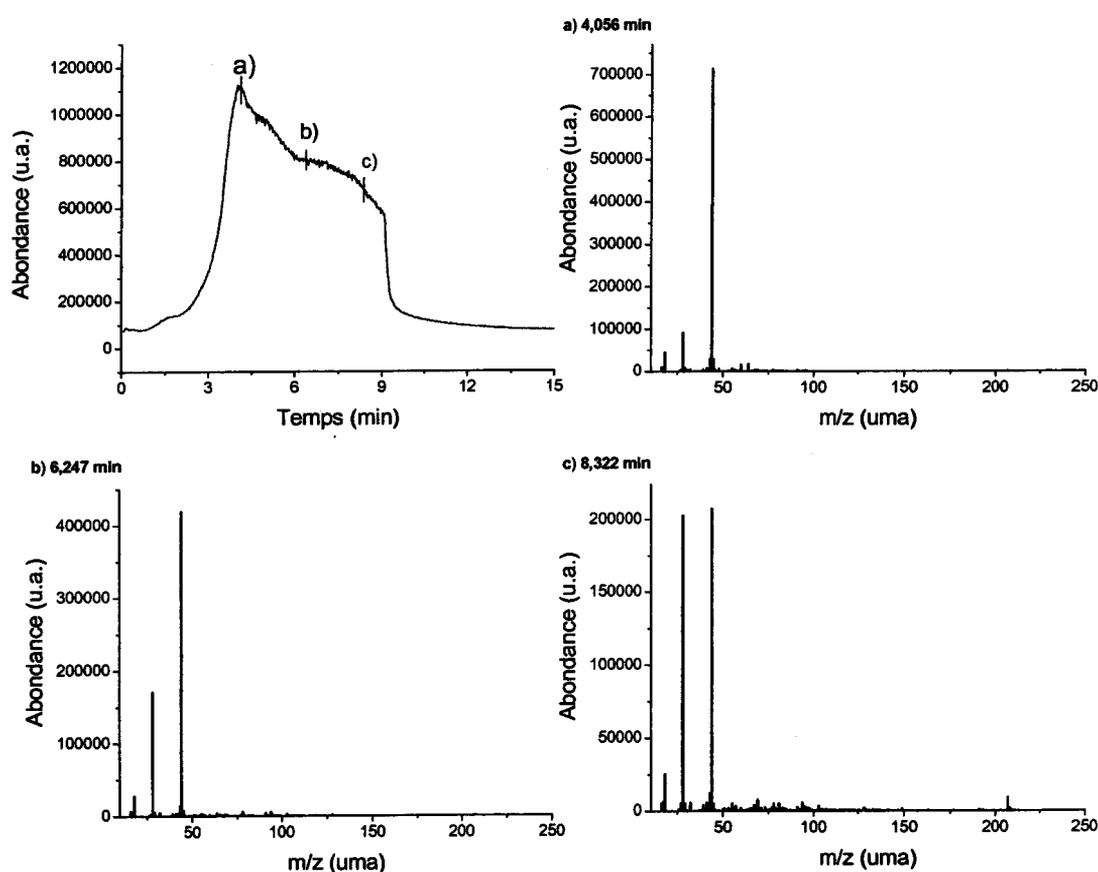


Figure II.27 : Chromatogramme total et spectres de masse des produits gazeux formés à différentes températures lors de la pyrolyse à $100\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ des suies vierges B.

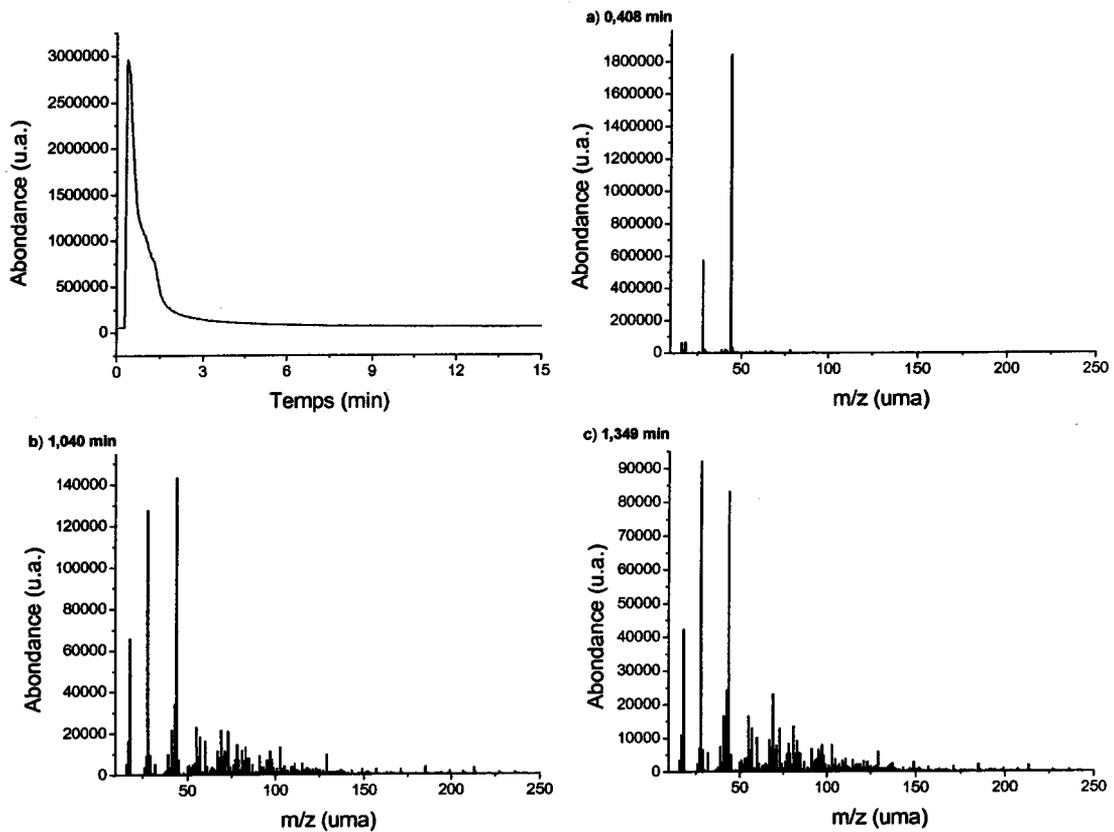


Figure II.28 : Chromatogramme total et spectres de masse des produits gazeux formés à différentes températures lors de la pyrolyse à $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{ms}^{-1}$ des suies vierges B.

La Figure II.29 montre les principales différences entre les deux traitements (ATG et extraction). Le traitement thermique n'élimine pas la FOS mais la transforme en une couche carbonée microporeuse. Par contre, par extraction, la FOS est éliminée et la surface spécifique ne varie pratiquement pas.

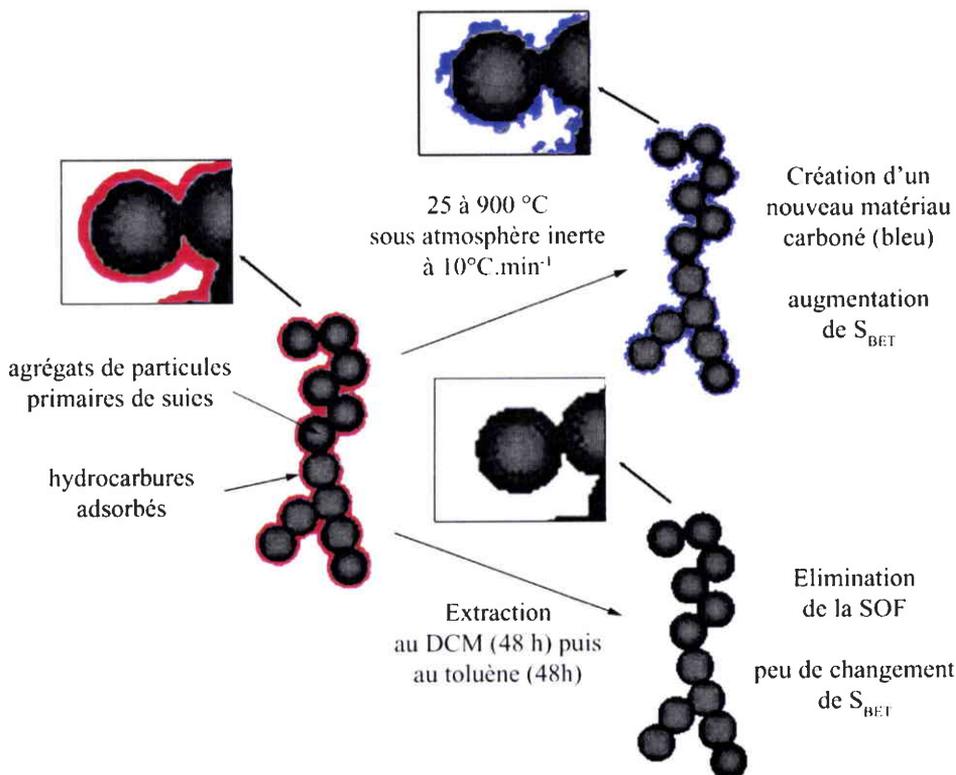


Figure II.29 : Schéma représentant l'évolution des suies vierges après traitement thermique et extraction de la FOS.

6. Composition schématique de la matière particulaire :

Afin de faire un bilan matière sur la quantité de FOS et de FOV, il est intéressant de comparer le comportement thermique sous argon des suies vierges et des suies dont la FOS a été extraite par des solvants organiques. C'est pourquoi, sur la Figure II.30 sont représentés les thermogrammes des suies VSB (rouge) et ESB (bleu) sous argon ainsi que leurs dérivées respectives (traits discontinus) pour une montée en température de 10 °C.min⁻¹ et un débit de gaz de 60 ml.min⁻¹. Les thermogrammes des deux échantillons présentent deux pertes de masse larges dans les mêmes domaines de température. La première perte de masse correspond au maximum de DTG à la température $T_{max} = 300$ °C. A environ 430 °C (minimum local de DTG), VSB et ESB perdent respectivement 11 % et 10 % de leur masse. Une deuxième diminution de la masse correspondant à un pic DTG plus large est observée dans la région 500-800 °C. À 900 °C, VSB et ESB perdent respectivement 26 % et 22 % de leur masse.

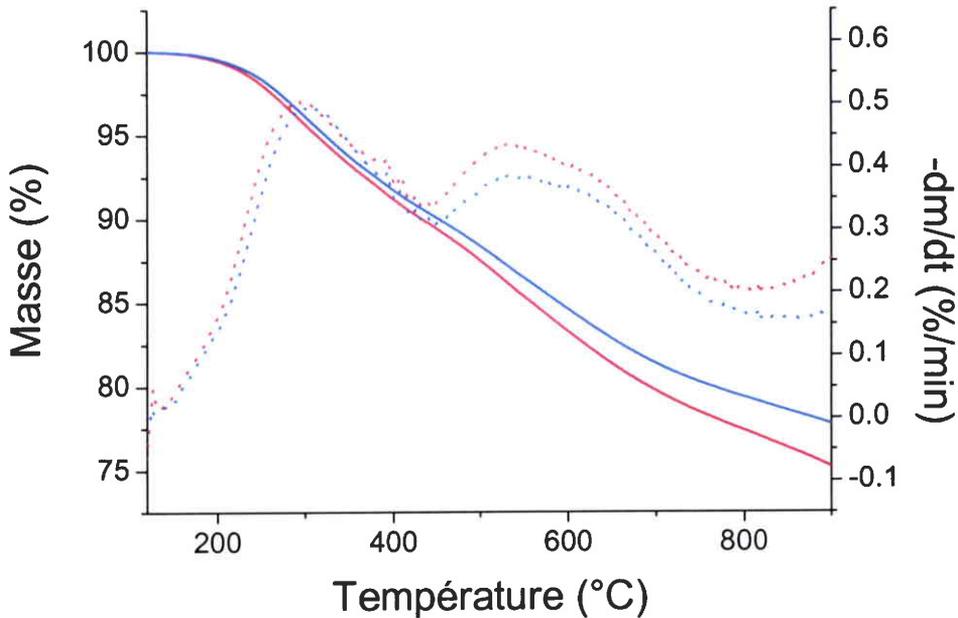


Figure II.30 : Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous argon ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) des suies VSB (rouge) et ESB (bleu) ainsi que leurs dérivées respectives (traits discontinus).

La différence entre les suies VSB et ESB est essentiellement due à l'extraction de la FOS. Partant de ce principe et des résultats obtenus par ATG sur le SiC avec 20 % de FOS, nous pouvons dresser les bilans matières suivant :

- Bilan matière de la fraction organique soluble imprégnée sur le SiC:

de 25 à 600 °C

sous Ar à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

80 mg de SiC + 20 mg de FOS \longrightarrow 80 mg de SiC + 10 mg de FOS

Il reste environ 10 mg de FOS sur le SiC sous la forme d'un nouveau matériau carboné

- Bilan matière de VSB (2 cas) :

1^{er} cas :

de 25 à 600 °C

sous Ar à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

VSB (100 mg) $\xrightarrow{\text{Extraction}}$ ESB (80 mg) \longrightarrow ESB traitée (67 mg)

2^{ème} cas :

600 °C sous Ar

VSB (100 mg) \longrightarrow VSB traitée (78 mg)

Chapitre II : Caractérisation des suies et de leur Fraction Organique Soluble

La différence de masse entre VSB et ESB traitée (11 mg) est due à une partie de la FOS qui reste sur les suies (non volatile) en formant un matériau carboné comme dans le cas du mélange SiC + FOS sous argon.

Ainsi, il y a une partie de la FOS qui est volatile (FOSV) et une autre non volatile (FOSNV). La FOSV faisant aussi partie de la fraction organique volatile totale (FOV) (Figure II.31), la FOSNV doit être composée de molécules de masse molaire élevée qui subissent différentes transformations lorsque les suies sont chauffées à hautes températures sous atmosphère inerte. Cette fraction est à l'origine de la formation d'une couche carbonée sur les suies.

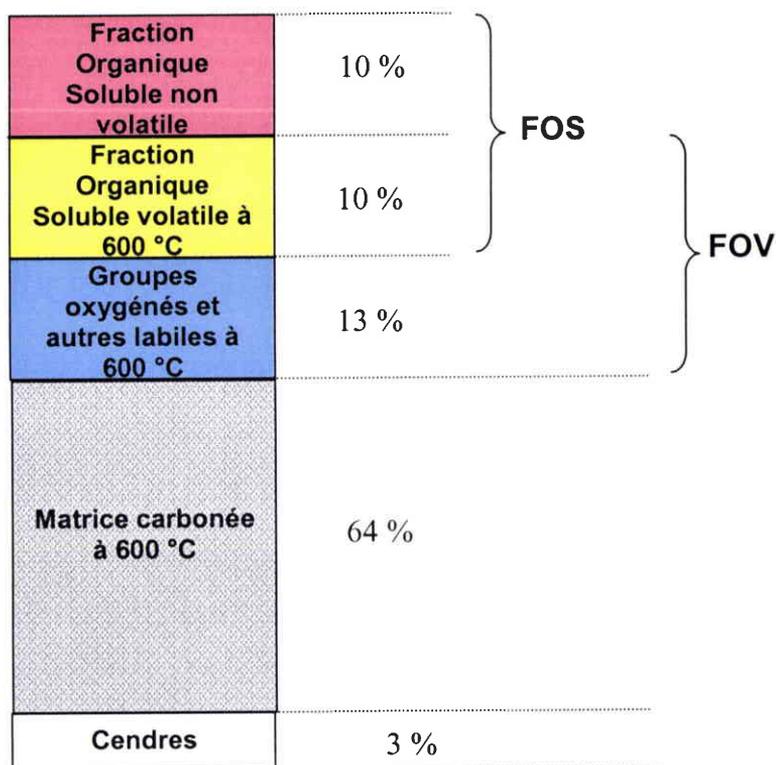


Figure II.31 : Représentation schématique des suies VSB avec les différentes fractions.

A partir de ces résultats, les groupements faisant partie des différentes fractions (FOS et FOV) ont été reportés la Figure II.32.

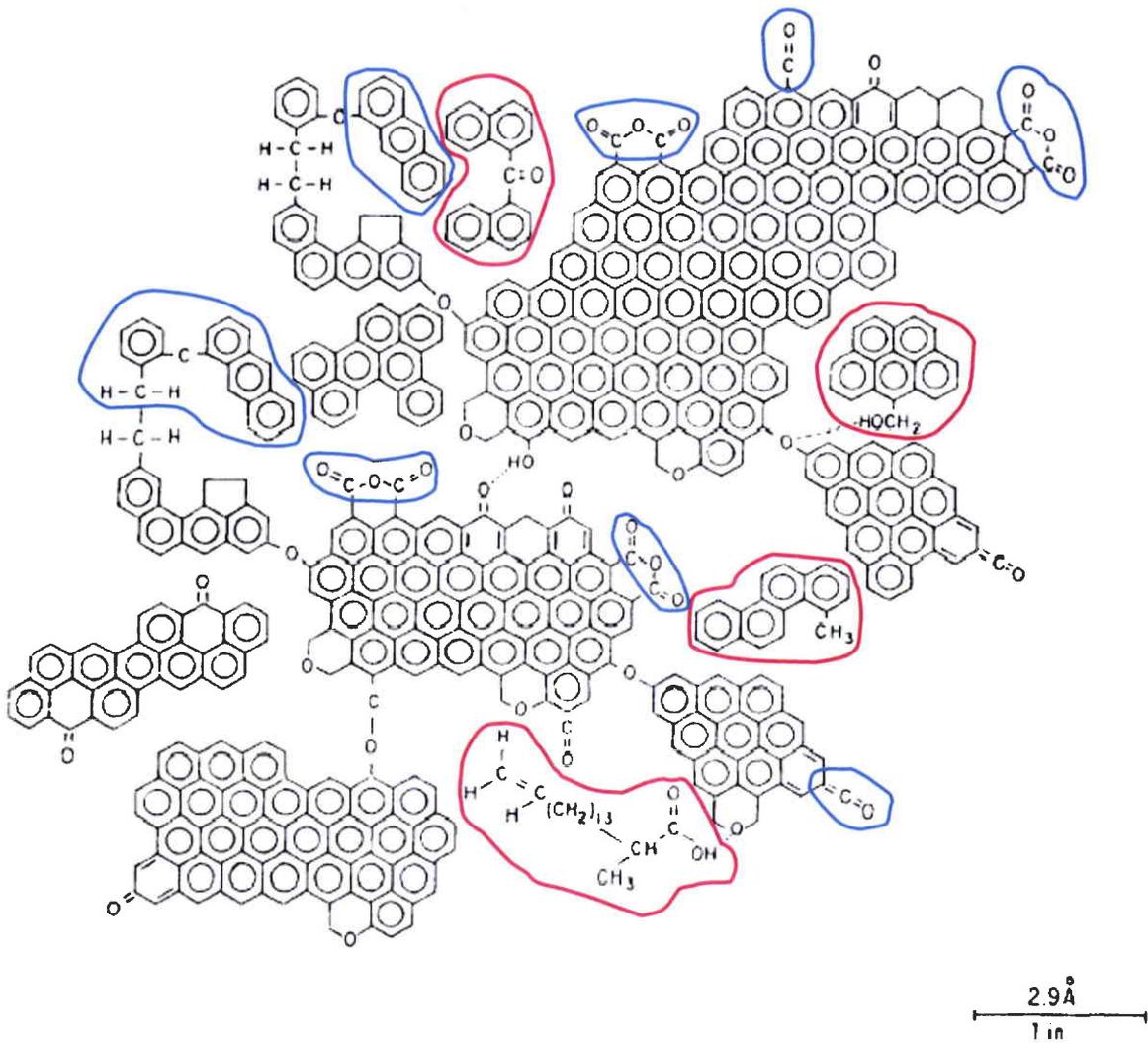


Figure II.32 : Représentation moléculaire des suies avec les composés de la FOS (rouge) et de la FOV (bleu) [adaptée de la référence67].

7. Conclusions :

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé des échantillons de suies diesel fournies par Renault SA par un grand nombre de techniques analytiques. Afin de mettre en avant l'influence de la Fraction Organique Soluble (FOS) sur la chimie de surface, les propriétés texturales et le comportement thermique des suies, ces deux échantillons ont été traités à 900 °C sous atmosphère inerte. La FOS extraite des suies par des solvants organiques a aussi été analysée séparément, de même que les suies après extraction.

Les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation nous ont conduit à définir la matière particulaire diesel de la manière suivante :

- une matrice carbonée prégraphitique (structure turbostratique arrangée en oignon) ;

- une faible teneur en cendres (1,6 à 3,2 % pour les suies vierges) d'origines diverses : additifs de l'huile moteur et du gazole (P, Si, Ca, ...), usure du moteur (Fe), contamination (Ce) ;
- une fraction organique volatile (FOV) et une fraction organique non-volatile. Parmi la FOV sont présents : des groupes aliphatiques et aromatiques thermiquement labiles ; des groupes de surface thermiquement dégradables (par exemple, des groupes oxygénés) et la partie volatile de la fraction organique soluble (FOS).

Comme attendu, l'utilisation d'un catalyseur d'oxydation de type cordiérite-Pt/Al₂O₃ et les procédures d'extraction induisent un changement de chimie de surface des suies non traitées thermiquement. Le catalyseur d'oxydation affecte la nature des groupes oxygénés de surface et transforme une partie significative des alcanes linéaires en alcènes, alors que l'extraction permet d'enlever certains imbrûlés adsorbés sur la suie, tels que les organosilicones, hydrocarbures et aromatiques qui sont les principaux composants de la FOS.

Comme les suies vierges semblent avoir un caractère non poreux, la présence de FOS adsorbée sur leur surface ou entre les particules n'affecte pas de manière significative les propriétés texturales des particules diesel. Cependant, les études relatives au traitement thermique des suies sous atmosphère inerte ont montré une augmentation de leurs surfaces spécifiques qui peut être expliquée à la fois par le départ de groupes thermiquement labiles de la suie et par la décomposition confinée de la partie non volatile de la FOS sur la surface. Ces interactions suies-FOS engendreraient la formation d'un matériau « carboné » légèrement microporeux dont la quantité créée et les propriétés dépendraient de la température, de la rampe utilisée et du temps de résidence des vapeurs au contact de la surface des suies.

- [1] K.J. Rockne, G.L. Taghon, D.S. Kosson, Pore structure of soot deposits from several combustion sources. *Chemosphere* 41 (2000), p. 1125-1135.
- [2] A.D.H. Clague, J.B. Donnet, T.K. Wang, J.C.M. Peng, A comparison of diesel engine soot with carbon black. *Carbon* 37 (1999), p. 1553-1565.
- [3] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon* 39 (2001), p. 2247-2268.
- [4] S. Collura, N. Chaoui, A. Koch, J.V. Weber, On the combustion of the soluble organic fraction and its influence during the combustion of exhaust diesel soot. *Carbon* 40 (2002), p. 2268-2270.
- [5] S. Collura, N. Chaoui, A. Koch, J.V. Weber, Diesel soot combustion: influence of the amount of soluble organic fraction on the kinetic parameters. *New Carbon Material* 18 (2003), p. 15-19.
- [6] J.B. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*. McGraw Hill, New York (1990).
- [7] R.J. Farrauto, K.E. Voss, Monolithic diesel oxidation catalysts. *Applied Catalysis B* 10 (1996), p. 29-51.
- [8] A.F. Ahlström, C.U.I. Odenbrand, Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines. *Carbon* 27 (1989), p. 475-483.
- [9] L.M. Harwood, C.J. Moody, J.M. Percy, *Experimental organic chemistry: standard and microscale*. Blackwell Science (1999), p. 118-130.
- [10] S.B. Hawthorne, C.B. Grabanski, E. Martin, D.J. Miller, Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. *Journal of Chromatography A* 892 (2000), p. 421-433.
- [11] S. Hori, T. Sato, K. Narusawa, Effects of diesel fuel composition on SOF and PAH exhaust emissions. *JSAE Review* 18 (1997), p. 255-261.
- [12] J. Oi-Ushisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, S. Liu, T. Nanba, S. Kushiya, Catalytic performance of Pt supported on various metal oxides in the oxidation of carbon black. *Applied Catalysis B* 26 (2000), p. 17-24.
- [13] A. Negro, L. Montanaro, P. P. Demaestri, A. Ghiachello, A. Baciorrini, Interaction between some oxides and cordierite. *Journal of European Ceramic Society* 12 (1993), p. 493-498.

- [14] A. Musialik-Piotrowska, K. Syczewska, Combustion of volatile organic compounds in two-component mixtures over monolithic perovskite catalysts. *Catalysis Today* 59 (2000), p. 269-278.
- [15] B. Silberova, R. Burch, A. Goguet, C. Hardacre, A. Holmen, Low-temperature oxidation reactions of ethane over a Pt/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis* 219 (2003), p. 206-213.
- [16] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujadó. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A* 221 (2001), p. 397-419.
- [17] B. Azambre, Etude de l'oxydation de solides carbonés ex-cellulose et de leur interactions avec des sels de cuivre supportés. Thèse Metz (2000).
- [18] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37 (1999), p. 1379-1389.
- [19] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* 35 (1997), p. 1799-1810.
- [20] M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, A. Delanski, Surface characterization of oxidized carbon cloth. *Carbon* 35 (1997), p. 1047-1052.
- [21] Z. Sarbak, K. Surma, DTA, TG studies of catalytic oxidation of carbon particles over M₂O₃ (M^{III}=Al, Cr, Fe, Ni). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 72 (2003), p.159-163.
- [22] D. Klamann, *Lubricants and Related Products: Synthesis, Properties, Applications, International Standards* (traduit en anglais par Alfred Killer). John Wiley & Sons (1984).
- [23] W.J. Bartz (éditeur), *Engine Oils and Automotive Lubrication*. Dekker, New-York (1993).
- [24] P.A. Willermet, Somme engine oil additives and their effects on antiwear film formation. *Tribology Letters* 5 (1998), p. 41-47.
- [25] P.M.A. Sherwood, Surface analysis of carbon and carbon fibers for composites. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 81 (1996), p. 319-342.
- [26] G. Attard, C. Barnes, *Surface*. Oxford University Press (1998), p. 38-82.
- [27] A.F. Carley, L.A. Dollard, P.R. Norman, C. Pottage, M.W. Roberts, The reactivity of copper clusters supported on carbon studied by XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 98-99 (1999), p. 223-233.
- [28] T. Ohwaki, H. Ishida, Comparison between FT-IR and XPS characterization of carbon fiber surfaces. *Journal of Adhesion* 52 (1995), p. 167-186.

- [29] E. Papirer, R. Lacroix, J.B. Donnet, G. Nanse, P. Fioux, XPS Study of the halogenation of carbon black – Part 1: Bromination. *Carbon* 32 (1994), p. 1341-1358.
- [30] CNRS – ThermoVGScientific. The XPS, AES, UPS site [en ligne]. Disponible sur : http://www.lasurface.com/w_xps/XPS_Novis.htm. (consulté le 08.11.2003).
- [31] G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg Ed., New-York (1969).
- [32] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Ed. John Wiley & Sons, New-York (1986).
- [33] J. Zawadzki, *Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons*. Dans: P.A. Thrower, Editor, *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 21, Dekker, New-York (1989), p. 147-380.
- [34] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. Academic Press (1991).
- [35] T. Ishiguro, N. Suzuki, Y. Fujitani, H. Morimoto, Microstructural changes of diesel soot during oxidation. *Combustion and Flame* 85 (1991), p. 1-6.
- [36] A.V. Krestinin, Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis. *Combustion and Flame* 121 (2000), p. 513-524.
- [37] H. Richter, J.B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000), p. 565-608.
- [38] P.L. Walker, L.G. Austin, S.P. Nandi, *Chemistry and physics of carbon*, vol. 1 and 2. In P.L. Walker, Editor, Dekker, New-York (1966).
- [39] T. Ishiguro, Y. Takatori, K. Akihama, Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: first observation of inner core and outer shell. *Combustion and Flame* 108 (1997), p. 231-234.
- [40] E. Koudoumas, O. Kokkinaki, M. Konstantaki, S. Couris, S. Korovin, P. Detkov, V. Kuznetsov, S. Pimenov, V. Pustovoi, Onion-like carbon and diamond nanoparticles for optical limiting. *Chemical Physics Letters* 357 (2002), p. 336-340.
- [41] K.H. An, K.K. Jeon, J.M. Moon, S.J. Eum, C.W. Yang, G. S. Park, C.Y. Park, Y.H. Lee, Transformation of singlewalled carbon nanotubes to multiwalled carbon nanotubes and onion-like structures by nitric acid treatment. *Synthetic Metals* 140 (2004), p. 1-8.
- [42] A. Jankowska, T. Siemieniowska, K. Tomkow, M. Jasienko-Halat, J. Kaczmarczyk, A. Albiniak, J.J. Freeman, M. Yates, The pore structure of activated chars of brown coal humic acids obtained at increased rate of carbonization. *Carbon* 31 (1993), p. 871-880.

- [43] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), p. 309-319.
- [44] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications. Academic Press (1999).
- [45] M. Zinbo, L.M. Skewes, C.E. Hunter, D. Schuetzle , Thermogravimetry of filter-borne diesel particulates. *Thermochimica Acta* 166 (1990), p. 267-275.
- [46] B. Stanmore, J.-F. Brilhac and P. Gilot The ignition and combustion of cerium-doped diesel soot (1999) SAE paper 1999-01-0115.
- [47] R. Riesen, Influence de la masse de l'échantillon sur le résultat TG. *UserCom* 2 (2000), p. 21-22.
- [48] J.F. Lamonier, N. Sergent, J. Matta, A. Aboukais, Caractérisation de catalyseurs $Zr_xCe_{1-x}O_2$ et étude de leur réactivité dans l'oxydation des suies par ATD/ATG. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 66 (2001), p. 645-658.
- [49] B. Dernaika, D. Uner, A simplified approach to determine the activation energies of uncatalyzed and catalyzed combustion of soot. *Applied Catalysis B* 40 (2003), 219-229.
- [50] G. Camino, S.M. Lomakin, M. Laguard, Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. *Polymer* 43 (2002), p. 2011-2015.
- [51] V. Bergeron, P. Cooper, C. Fisher, J. Giermanska-Kahn, D. Langevin, A. Pouchelon, Polydimethylsiloxane (PDMS) -based antifoams. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 122 (1997), p. 103-120.
- [52] B. Silberova, R. Burch, A. Goguet, C. Hardacre, A. Holmen, Low temperature oxidation reactions of ethane over a Pt/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis* 219 (2003), p. 206-213.
- [53] B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, Vogel's textbook of practical organic chemistry. Dans : P.L. Walker (Editeur), Dekker, New-York (1989).
- [54] S. Plaza, G. Celichowski, L. Margielewski, S. Leśniak, Flash thermolysis of dibenzyl and diphenyl disulphides. *Wear* 237 (2000), p. 295-299.
- [55] L.F. Wang, Q. Ji, T.E. Glass, T.C. Ward, J.E. McGrath, M. Muggli, G. Burns, U. Sorathia, Synthesis and characterization of organosiloxane modified segmented polyether polyurethanes, *Polymer* 41 (2000), p. 5083-5093.
- [56] R. Peña-Alonso, J. Rubio, F. Rubio, J.L. Oteo, FT-IR and porosity study of Si-B-C-O materials obtained from TEOS-TEB-PDMS derived gel precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003), p. 195-199.

- [57] A.N. Chaudhry, N.C. Billingham, Characterisation and oxidative degradation of a room-temperature vulcanised poly(dimethylsiloxane) rubber. *Polymer Degradation and Stability* 73 (2001), p. 505-510.
- [58] A.K. Costa, S.S. Camargo Jr., Amorphous SiC coatings for WC cutting tools. *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003), p. 176-180.
- [59] M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, N. Kasai, T. Seguchi, K. Okamura, Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation-curing process. *Composites Science and Technology* 59 (1999), p. 793-799.
- [60] Y. Hasegawa, Factors affecting the thermal stability of continuous SiC fibres. *Composites Science and Technology* 37 (1990), p. 37-54.
- [61] J. Lahaye, P. Badie, J. Ducret, Mechanism of carbon formation during the steamcracking of hydrocarbons. *Carbon* 15 (1977), p. 87-93.
- [62] R. Shi, H.J. Li, Z. Yang, M.K. Kang, Deposition mechanism of pyrolytic carbons at temperature between 800-1200°C. *Carbon* 35 (1997), p. 1789-1792.
- [63] X. Xu, P.D. Pacey. Interaction between acetylene and carbon nanotubes at 893 and 1019 K. *Carbon* 39 (2001), p. 1835-1847.
- [64] J.L. Kaae, The mechanism of the deposition of pyrolytic carbons. *Carbon* 23 (1985), p. 665-673.
- [65] A.V. Krestinin, Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis. *Combustion and Flame* 121 (2000), p. 513-524.
- [66] H. Richter, J.B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000), p. 565-608.
- [67] D.M. Smith, A.R. Chughtai, The surface structure and reactivity of black carbon. *Colloids and Surfaces A* 105 (1995), p. 47-77.

Chapitre III

Cinétique de l'oxydation de différentes suies diesel

Chapitre III : Cinétique de l'oxydation de différentes suies diesel

1. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les paramètres cinétiques globaux (énergie d'activation, facteur préexponentiel et ordre de la réaction) de la combustion des suies sous air et sous des pressions d'oxygène variables de 0 à 20 % molaires. En effet la connaissance du comportement thermique des suies et la détermination des paramètres cinétiques sont nécessaires pour modéliser la conception de filtres à particules catalytique [1]. Une des méthodes adaptées à cet objectif est l'analyse thermogravimétrique (ATG). Par rapport aux autres méthodes analytiques, les avantages principaux de cette technique résident dans la simplicité de préparation des échantillons ainsi que sa mise en œuvre aisée. Par contre, comme le transport du gaz réactif vers la surface de l'échantillon est contrôlé par des phénomènes de diffusion, les calculs cinétiques peuvent être difficiles [2, 3, 4 et 5].

En particulier, dans le cas des suies diesel, l'influence de la teneur en FOS peut aussi jouer un rôle non négligeable sur la combustion notamment par le phénomène d'inflammation. En effet, selon le régime du moteur, cette teneur peut varier de 5 à 60 % en masse [6, 7 et 8].

Dans un premier temps, nous rappelons les échantillons étudiés dans ce chapitre ainsi que les modèles utilisés dans l'étude de l'oxydation des suies. Puis, les paramètres cinétiques relatifs à l'oxydation des suies diesel sont déterminés par deux méthodes. La première consiste en l'obtention de paramètres à l'aide des thermogrammes en mode dynamique (non isotherme). Comme la plage de température étudiée débute de la température ambiante jusqu'à celle en fin de combustion de la matrice carbonée, cette méthode permet de mettre en évidence le rôle éventuel des composés adsorbés présents dans la fraction organique soluble ou encore des fonctions oxygénées de surface sur la combustion des suies. La seconde méthode, basée sur des analyses thermogravimétriques à température constante (mode isotherme), valide les premiers résultats et autorise la détermination de l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène.

2. Production des échantillons de suies :

Les deux suies étudiées sont celles décrites dans le chapitre II (VSA et VSB). Afin de mesurer l'influence de la FOS sur la combustion des suies, ces deux suies ont été préalablement traitées thermiquement jusqu'à 650 °C sous azote pendant 30 min avec une rampe de montée en température de 10 °C.min⁻¹. Dans la suite de ce chapitre, ces deux échantillons seront appelés PTSA et PTSB (respectivement pour les suies A et B). La température de 650 °C est choisie pour simplifier le calcul des paramètres cinétiques de combustion de la matrice carbonée en éliminant l'influence de la FOS. Nous avons vu dans le chapitre II qu'à cette température, la combustion des suies dans l'air est terminée et, qu'une partie de la FOS et de la FOV est soit évaporée, soit transformée par des réactions secondaires en un matériau carboné. Il faut souligner que la carbonisation de la FOS sous atmosphère inerte peut changer la réactivité de la matrice carbonée.

3. Modélisation de la combustion des suies :

L'analyse thermogravimétrique est utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions d'un grand nombre de matériaux solides (dégradation thermique, oxydation,...) [9 et 10]. Les deux approches les plus courantes sont les modes isotherme ou dynamique. Ainsi, lors d'une réaction en mode isotherme, l'échantillon est rapidement porté à une température prédéterminée et la thermobalance mesure alors la variation de la masse du système en fonction du temps à température constante. Dans une analyse en mode dynamique, l'échantillon est soumis à une température variable à une vitesse de montée en température constante. Les analyses en mode dynamique sont souvent préférées à celles en isothermes pour les raisons suivantes :

- les mesures en dynamique sont plus rapides et les résultats plus simples à analyser ;
- la réaction peut être suivie dans un large domaine de température;
- plusieurs étapes réactionnelles peuvent être étudiées avec une seule mesure ;
- de nombreuses méthodes de traitement de données sont disponibles.

Les désavantages du mode dynamique sont les suivants :

- seuls les paramètres cinétiques liés à la masse d'échantillon peuvent être déterminés ;

- si la vitesse de montée en température choisie est trop rapide, la cinétique de la réaction peut être contrôlée par la température et non par la chimie (c'est-à-dire dans le cas de matériau carboné, dégagement de CO à plus haute température).

Le mode isotherme comporte quant à lui les désavantages suivants :

- une mesure préliminaire en mode dynamique est nécessaire afin de choisir la température d'étude ;
- les temps d'acquisition sont longs lorsque la température de réaction choisie est faible (cinétique lente) ;
- il faut plusieurs thermogrammes enregistrés à des températures différentes, donc une grande quantité d'échantillon et de temps ;
- il est difficile de distinguer une seule et unique réaction d'un ensemble de réactions successives ou parallèles.

Cependant, il permet de déterminer les paramètres cinétiques par rapport aux réactifs gazeux en fixant la température et en faisant varier la concentration d'un des réactifs.

Les suies étudiées sont hétérogènes dans leur composition (matrice carbonée, fonctions oxygénées de surface, hydrocarbures adsorbés, inclusions minérales,...) et leur structure (structure turbostratique par exemple). Pour l'analyse de tels systèmes, il est préférable de travailler en mode dynamique. En ATG, l'avancement de la réaction (α) est mesuré en suivant l'évolution de la fraction du matériau de départ consommé en fonction du temps :

$$\alpha = \frac{m_s - m}{m_s - m_f} \quad (1)$$

où m_s , m et m_f désignent respectivement la masse initiale, actuelle et finale de l'échantillon.

L'expression de la vitesse de réaction dérivée de l'équation d'Arrhenius pour un système hétérogène est de la forme :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)(1 - \alpha)^n \quad (2)$$

où n est l'ordre de la réaction, supposé constant tout au long de la réaction.

Pour des expériences en mode dynamique, nous faisons l'hypothèse que la température de l'échantillon est la même que celle du four et qu'elle est seulement fonction du

temps. Donc pour une vitesse de montée en température constante (β), l'équation 2 peut s'écrire :

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT \quad (3)$$

Le membre de droite de l'équation 3 ne peut pas être intégré. C'est pourquoi, de nombreuses méthodes permettant de déterminer les paramètres cinétiques en mode dynamique calculent les valeurs de A , Ea et n à partir d'un seul thermogramme ou à partir de plusieurs thermogrammes obtenus avec des vitesses de montée en température différentes. Ces méthodes sont basées sur l'hypothèse que A , Ea et n caractérisent une réaction donnée quelles que soient les conditions expérimentales.

Nous détaillerons ici les deux méthodes complémentaires utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques et un schéma réactionnel.

3.1. Méthode d'Ozawa-Flynn-Wall [11 et 12] :

Cette méthode nécessite plusieurs thermogrammes obtenus avec des vitesses de montée en température différentes. Il n'est pas nécessaire de connaître l'ordre de la réaction (n) et la fonction de conversion ($f[X]$ ou $f(\alpha)$) pour obtenir l'énergie d'activation d'une réaction en fonction de α .

Pour différentes vitesses de montée en température (β) et à taux de conversion constant (α), l'équation 4 est appliquée. Cette expression est déterminée à partir de la fonction P de l'approximation de Doyle ($\ln P(Ea/RT) = -2,315 - 0,4567(Ea/RT)$) [13].

$$\log \beta = -0,4567 \left(\frac{Ea}{RT} \right) \quad (4)$$

où β est la vitesse de montée en température en $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, T est la température en K , Ea est l'énergie d'activation apparente en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et R la constante du gaz ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

L'énergie d'activation de la réaction est calculée à partir de la pente de la droite obtenue en traçant $\log \beta$ en fonction de $1/T$ pour différents degrés de conversion α . Si une fonction de conversion ($f[X]$ ou $f(\alpha)$) peut être utilisée pour caractériser l'ensemble de la réaction, le facteur préexponentiel (A) est estimé grâce à l'ordonnée à l'origine de la droite.

Quand l'énergie d'activation n'est pas constante, cette méthode ne peut théoriquement pas s'appliquer. Néanmoins, ceci peut indiquer que la réaction procède en plusieurs étapes. En résumé, cette méthode nous renseigne sur un schéma réactionnel possible d'évolution thermique du système.

3.2. Méthode de la régression non-linéaire [14, 15 et 16] :

Contrairement à la méthode précédente, elle permet d'obtenir les trois paramètres cinétiques caractéristiques d'une réaction hétérogène (Ea , A et n).

Un seul thermogramme avec une vitesse de montée en température constante (généralement $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) suffit pour utiliser cette méthode. Néanmoins, il faut faire des hypothèses sur le mécanisme de réaction (ou schéma réactionnel). En ce sens, les deux méthodes utilisées sont complémentaires.

Cette méthode est basée sur l'expression de la vitesse de réaction modifiée pour être appliquée aux analyses thermogravimétriques :

$$-\frac{dm}{dt} = k \times g(m) \quad (5)$$

où m est la masse du composé analysé et k le coefficient de vitesse donné par l'équation d'Arrhenius.

La fonction de masse $g(m)$ dépend du mécanisme de la réaction étudiée. Dans nos calculs, nous utilisons l'équation suivante :

$$g(m) = m^n \quad (6)$$

Cette forme est souvent appliquée pour le calcul des paramètres cinétiques des processus thermiques hétérogènes. Par exemple, elle a été utilisée pour résoudre les cinétiques d'oxydation des fuels [17], du charbon [18 et 19], du carbone [20], du graphite [19, 21 et 22] et du diamant [22].

En combinant l'équation d'Arrhenius aux équations 5 et 6, nous obtenons une équation cinétique globale de la forme suivante :

$$-\frac{dm}{dt} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) m^n \quad (7)$$

Pour calculer un thermogramme théorique, il est nécessaire de connaître la forme de la fonction $m=f(t, Ea, A, n)$. Aussi, en admettant que les thermogrammes sont composés de petits segments de longueur Δt dans lesquels la vitesse de réaction est constante, l'équation 7 peut s'écrire :

$$\Delta m = -A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) m^n \Delta t \quad (8)$$

Si m_0 et T_0 sont respectivement la masse et la température en début de réaction (à $t_0 = 0$ min), les points suivants peuvent être calculés à partir de l'équation récurrente :

$$m_i = m_{i-1} - A \exp\left(\frac{-Ea}{RT_{i-1}}\right) m_{i-1}^n (t_i - t_{i-1}) \quad (9)$$

Si nous avons une réaction avec plusieurs étapes (p), l'équation 9 s'écrit :

$$m_i = \sum_p m_{p,i-1} - \sum_p A_p \exp\left(\frac{-Ea_p}{RT_{i-1}}\right) m_{p,i-1}^{n_p} (t_i - t_{i-1}) \quad (10)$$

C'est à partir de cette équation que les paramètres cinétiques Ea , A et n peuvent être déterminés. Il suffit pour cela de faire varier les trois paramètres par régression non-linéaire pour avoir un thermogramme théorique qui se rapproche le plus de celui obtenu expérimentalement.

Pour cette régression non linéaire, nous avons utilisé le programme « thermokinetics » développé par Netzsch GmbH [14 et 15].

3.3. Influences de paramètres expérimentaux sur les résultats cinétiques :

Les paramètres cinétiques déterminés en thermobalance sont bien souvent perturbés par différents phénomènes :

- la diffusion du gaz réactif dans l'échantillon ;
- la géométrie et la taille du creuset utilisé ;
- la masse d'échantillon analysé ;
- la température utilisée pour le calcul des paramètres cinétiques est celle du four (la température de l'échantillon est différente).

En effet, les paramètres réels sont généralement différents de ceux calculés. Une des solutions les plus courantes pour palier à ces problèmes est l'utilisation (lorsque c'est possible) de petit creuset et d'une masse faible d'échantillon. Ainsi, la température de l'échantillon varie peu et la diffusion du réactif se fait de façon plus homogène.

4. Analyse thermogravimétrique en mode dynamique :

Pour cette étude plusieurs signaux sont enregistrés simultanément :

- la perte de masse (TG) ;
- la vitesse d'oxydation ($-dm/dt$, courbes DTG ou dérivées) ;
- la différence de température entre l'échantillon et le four qui est la température de référence (DTA, pour analyse thermique différentielle). Ce paramètre permet d'identifier la nature endothermique (signal négatif) ou exothermique (signal

positif) d'un évènement thermique. Cependant, dans nos conditions nous ne pouvons pas remonter à la valeur de l'enthalpie de réaction (ΔH°_R).

Les analyses en mode dynamique sont réalisées sur les échantillons de suies vierges et prétraités à 650 °C (30 min) sous azote.

4.1. Combustion dans l'air :

L'échantillon (10 mg) est placé dans un creuset en alumine de volume 900 μ l puis chauffé jusqu'à 900 °C à différentes vitesses de montée en température (5, 10, 15 et 20 °C.min⁻¹) dans l'air (60 ml.min⁻¹).

Les thermogrammes correspondant à la combustion des suies VSA, VSB, PTSA et PTSB sous air pour les différentes vitesses de montée en température sont donnés sur les Figures III.1(a), III.2(a), III.3(a) et III.4(a). Comme attendu, plus la vitesse de montée en température est élevée et plus les pertes de masse sont déplacées vers les hautes températures [10, 11 et 15]. Sur ces mêmes figures, les courbes DTG (b) et DTA (c) permettent d'apprécier plus aisément ce phénomène qui se traduit par un déplacement des maxima de DTA vers les plus hautes températures et augmentation des vitesses de combustion ($-dm/dt$) lorsque la vitesse de montée en température augmente. Sur les courbes DTA, ce phénomène se traduit également par un dégagement de température plus important à 20 °C.min⁻¹ qu'à 5 °C.min⁻¹. Classiquement, la combustion des suies est plus rapide lorsque les vitesses de montée en température sont élevées (les températures d'initiation et de fin de réaction sont atteintes plus rapidement). Concernant les courbes DTA, il apparaît clairement qu'un maximum est atteint pour les échantillons VSB, PTSA et PTSB. Il y a une augmentation de la valeur de DTA_{max} au fur et à mesure que la vitesse de montée en température augmente jusqu'à atteindre un seuil à partir d'une vitesse de montée en température de 15 °C.min⁻¹. A des rampes de température plus élevées, il semble que la vitesse de perte de masse importante entraîne que la diffusion de l'oxygène devient limitante. L'oxygène disponible étant de 17,15 mg.min⁻¹ pour un débit d'air de 60 ml.min⁻¹ avec une consommation de suies maximum de 2 mg.min⁻¹ ($-dm/dt_{max}$). En considérant la réaction 11, le système n'est jamais en défaut d'oxygène (théoriquement).



La réaction est donc limitée par la diffusion de l'air à travers les échantillons [2 et 3]. Dans notre cas, la masse de l'échantillon et la géométrie du creuset doivent limiter la diffusion.

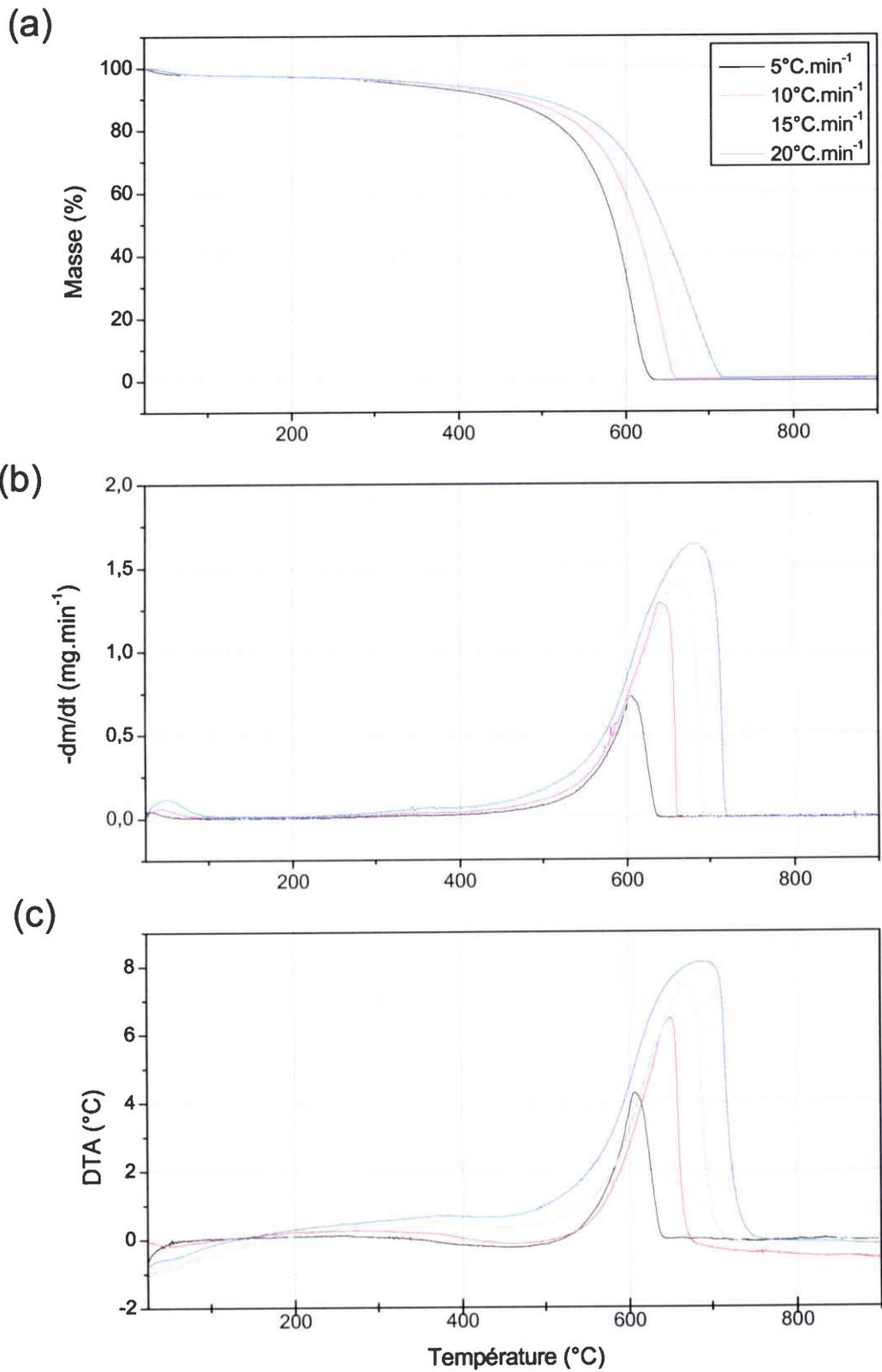


Figure III.1 : (a) Thermogrammes des suies vierges A (VSA) sous air (60 ml.min⁻¹) pour différentes vitesses de montée en température avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

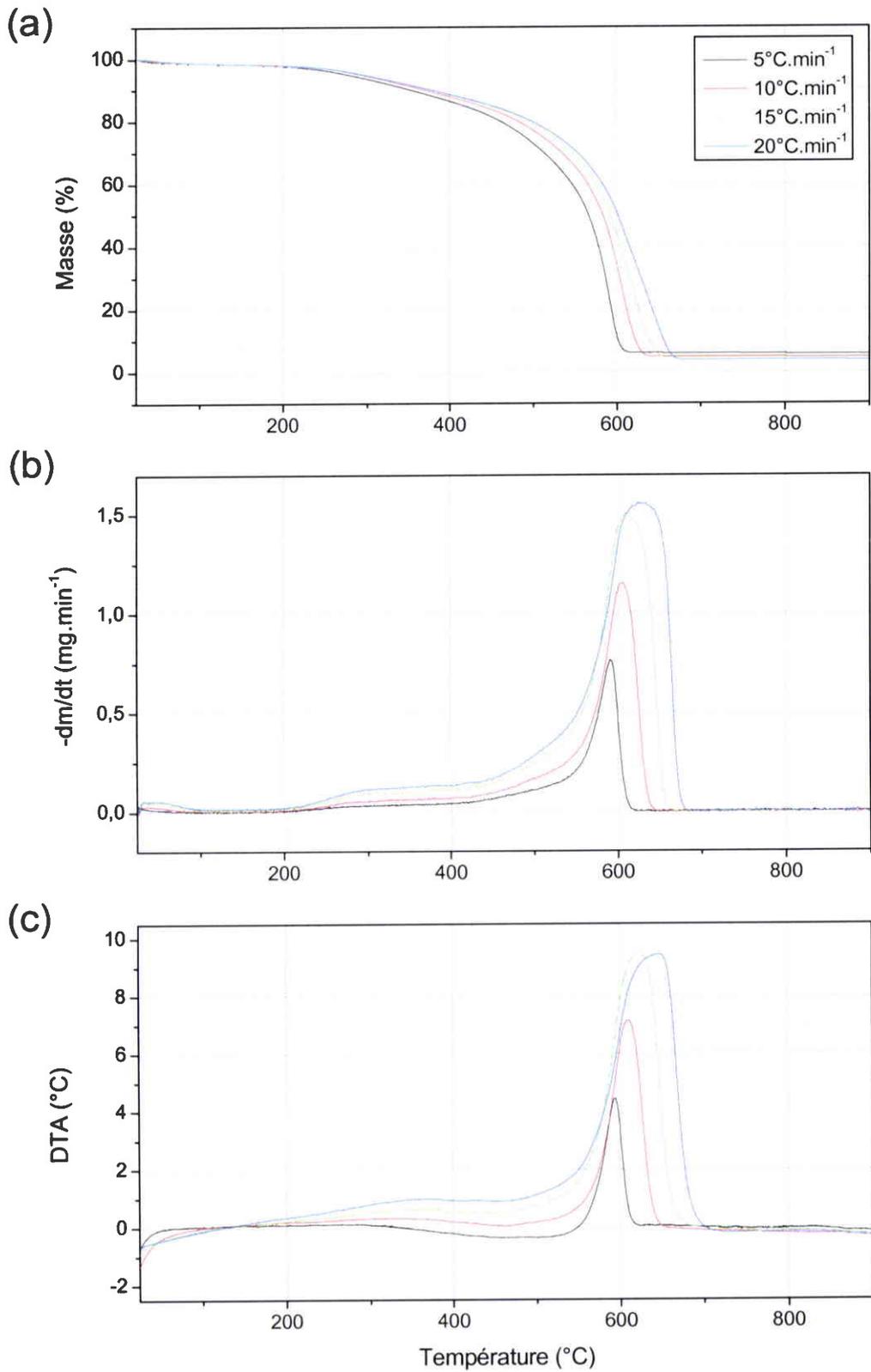


Figure III.2 : (a) Thermogrammes des suies vierges B (VSB) sous air (60 ml.min⁻¹) pour différentes vitesses de montée en température avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

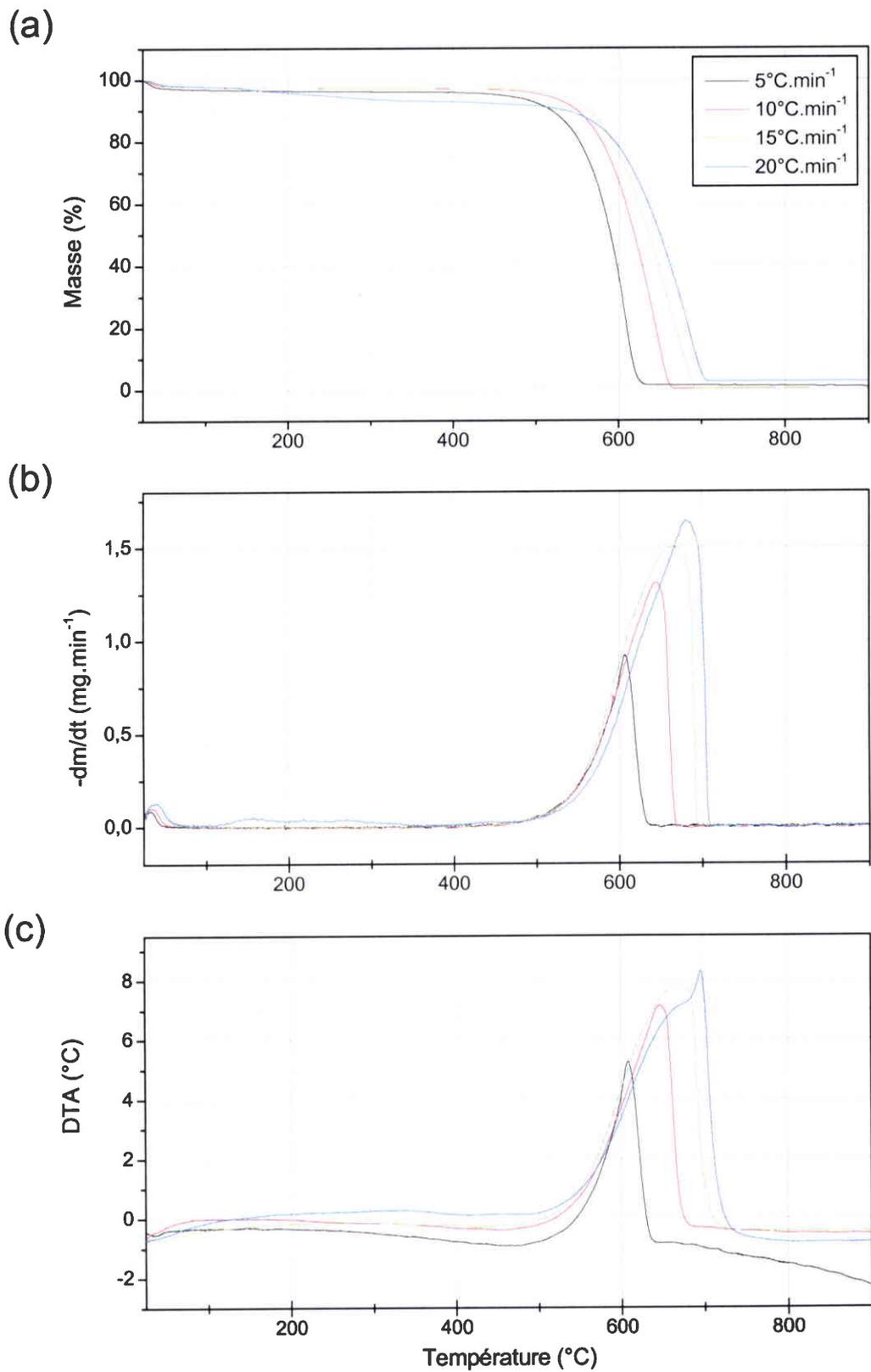


Figure III.3 : (a) Thermogrammes des suies traitées A (PTSA) sous air (60 ml.min⁻¹) pour différentes vitesses de montée en température avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

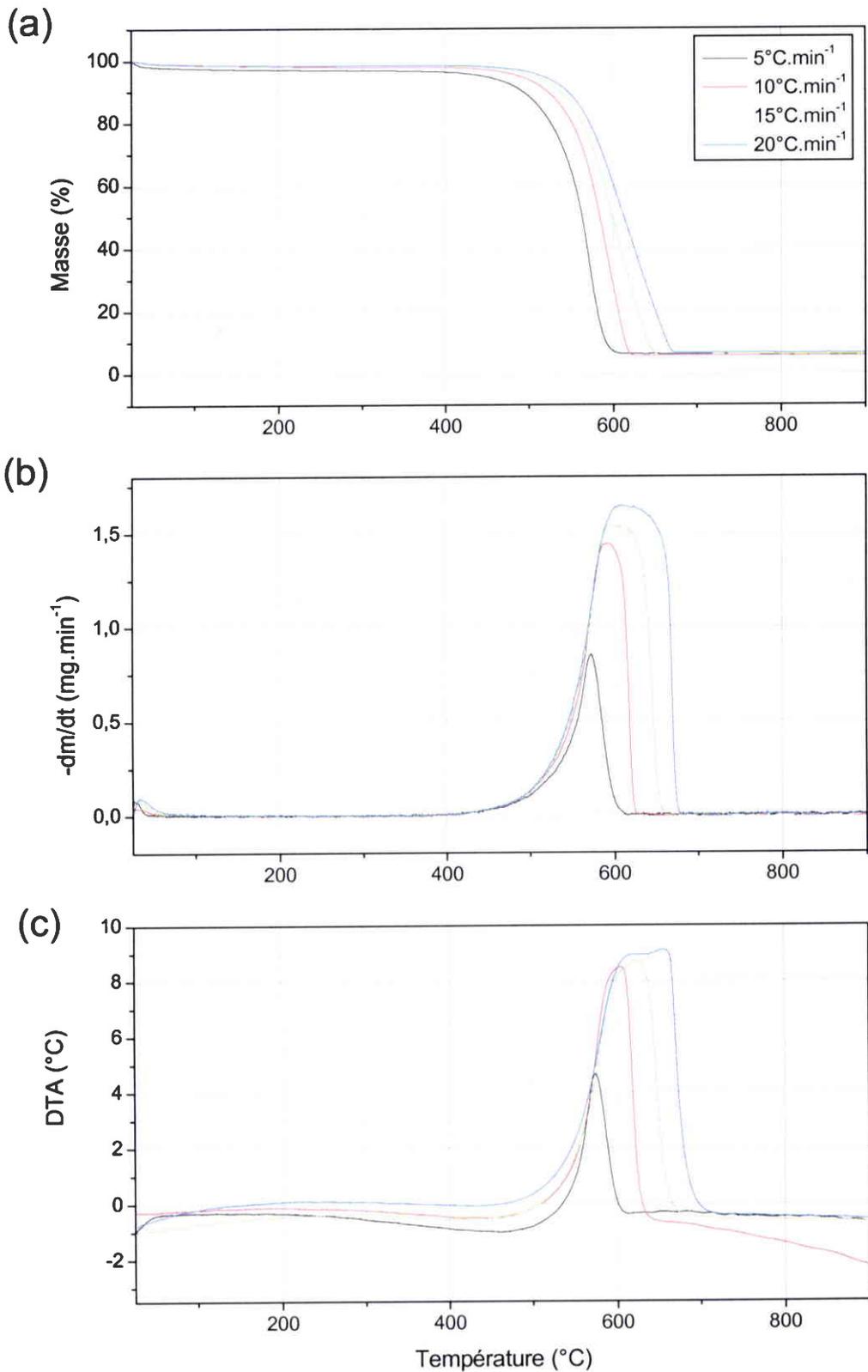


Figure III.4 : (a) Thermogrammes des suies traitées B (PTSB) sous air (60 ml.min⁻¹) pour différentes vitesses de montée en température avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

A partir des données contenues dans le Tableau III.1, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- les températures à 5 % représentent le domaine d'évolution de la FOS et de la FOV. A basse température (200-250 °C), il y a une volatilisation de la FOS, puis à plus haute température une oxydation ;
- les températures à 50 et 95 % sont significatives du domaine de l'oxydation de la matrice carbonée. Les températures sont identiques pour les suies vierges et les suies prétraitées correspondantes. Ceci montre que la FOS et la FOV à 650 °C ne semblent pas affectées la combustion de la matrice carbonée prégraphitique.

Comme nous l'avons vu au chapitre II, les suies B brûlent légèrement avant les suies A. Cette différence avait été expliquée en faisant l'hypothèse que les deux structures carbonées devaient être organisées différemment.

Echantillons	T° à 5 % (°C)	T° à 50 % (°C)	T° à 95 % (°C)	-dm/dt _{max} (mg.min ⁻¹)	DTA _{max} (°C)
VSA	326	612	650	1,28	6,45
VSB	288	582	630	1,15	7,16
PTSA	508	619	656	1,31	7,17
PTSB	487	584	620	1,44	8,51

Tableau III.1 : Températures à 5, 50 et 95 % de perte de masse, vitesses maximales d'oxydation (-dm/dt_{max}) et différences de température maximales (DTA_{max}) dans la combustion des suies VSA, VSB, PTSA et PTSB dans l'air à 10 °C.min⁻¹.

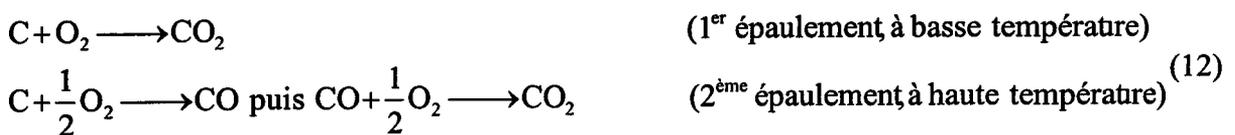
4.2. Influence de la concentration en oxygène :

Comme précédemment, l'échantillon (10 mg) est placé dans un creuset en alumine de volume 900 µl puis chauffé jusqu'à 900 °C à la vitesse de 10 °C.min⁻¹. Les concentrations en oxygène du gaz réactif (60 ml.min⁻¹) choisies sont de 5, 10, 15 et 20 % dans l'argon. Ces pressions d'oxygène sont ajustées à l'aide d'un diluteur massique mis au point par la société Calibrage. Cet appareil permet l'obtention de mélanges complexes grâce aux cinq entrées de gaz disponibles.

Les thermogrammes obtenus sont représentés sur les Figures III.5, III.6, III.7 et III.8 avec leurs courbes dérivées DTG et DTA respectives. Logiquement, la concentration en oxygène influence l'oxydation des suies. Moins il y a d'oxygène dans le gaz, plus les pertes de masse sont déplacées vers les hautes températures. Concernant les courbes DTG, la diminution de la pression d'oxygène se traduit par un étalement des pics de DTG et une diminution des vitesses d'oxydation (-dm/dt). Par exemple pour les suies vierges A (VSA), la

vitesse de combustion maximale passe de 1,28 mg.min⁻¹ (20 % d'O₂) à 0,51 mg.min⁻¹ (5 % d'O₂). De même, la quantité de chaleur dégagée par la réaction est moins importante et les pics de DTA s'élargissent lorsqu'il y a moins d'oxygène. Pour des faibles concentrations en oxygène, la chaleur dégagée atteint son maximum en fin de réaction. Cependant, cette augmentation de DTA ne perturbe pas les vitesses de combustion (profils sensiblement différents entre DTG et DTA). En tenant compte de l'influence de la diffusion du gaz réactif dans le lit de suie, le produit gazeux formé attendu pour des faibles concentrations en oxygène est le CO (combustion incomplète). Néanmoins, des analyses complémentaires par spectrométrie de masse couplée à la thermobalance n'ont pas permis de mettre en évidence le CO, seul CO₂ est détecté. Soit il n'y pas de CO formé (ce qui est peu probable), soit il a réagi pour former du CO₂. D'après la littérature, cette dernière hypothèse est la plus vraisemblable [23, 24]. Ainsi, l'augmentation de la température du lit de suies en fin de réaction est due au fait que le CO formé réagit instantanément avec l'oxygène pour donner du CO₂ [23].

En conséquence, les processus observés peuvent être décrits par :



Echantillons	Concentration en oxygène (%)	$-dm/dt_{\text{max}}$ (mg.min ⁻¹)	DTA _{max} (°C)
VSA	5	0,51	2,15
	10	0,81	3,92
	15	1,08	5,78
	20	1,28	6,45
VSB	5	0,47	2,06
	10	0,89	5,09
	15	1,01	5,87
	20	1,15	7,15
PTSA	5	0,53	2,07
	10	0,90	3,97
	15	1,16	6,68
	20	1,31	7,17
PTSB	5	0,54	2,21
	10	0,92	5,04
	15	1,16	7,12
	20	1,44	8,51

Tableau III.2 : Vitesses maximales d'oxydation ($-dm/dt_{\text{max}}$) et différences de température maximales (DTA_{max}) dans la combustion des suies VSA, VSB, PTSA et PTSB à 10 °C.min⁻¹ avec des concentrations en oxygène variables.

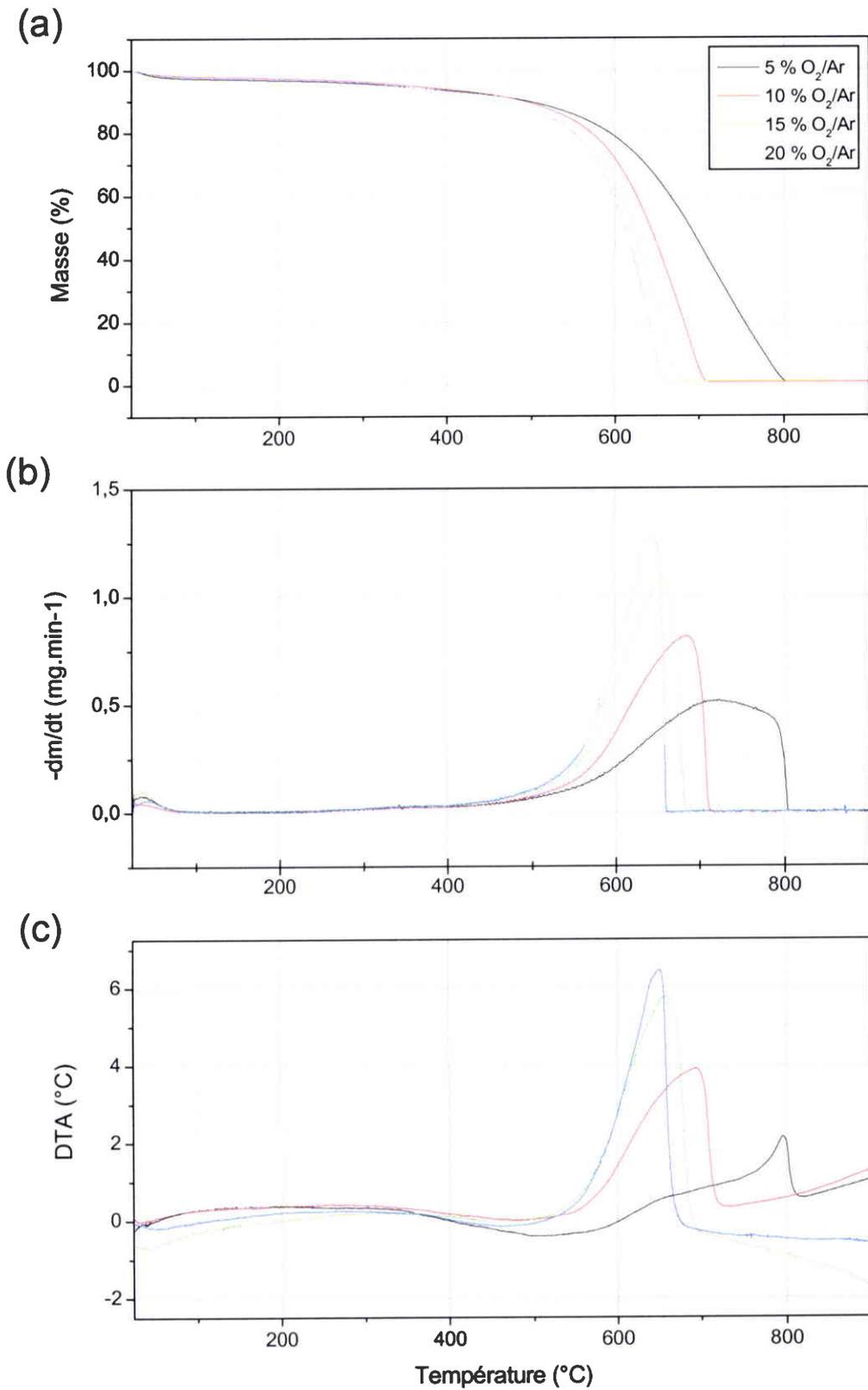


Figure III.5 : (a) Thermogrammes (10 °C.min⁻¹) des suies vierges A (VSA) pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

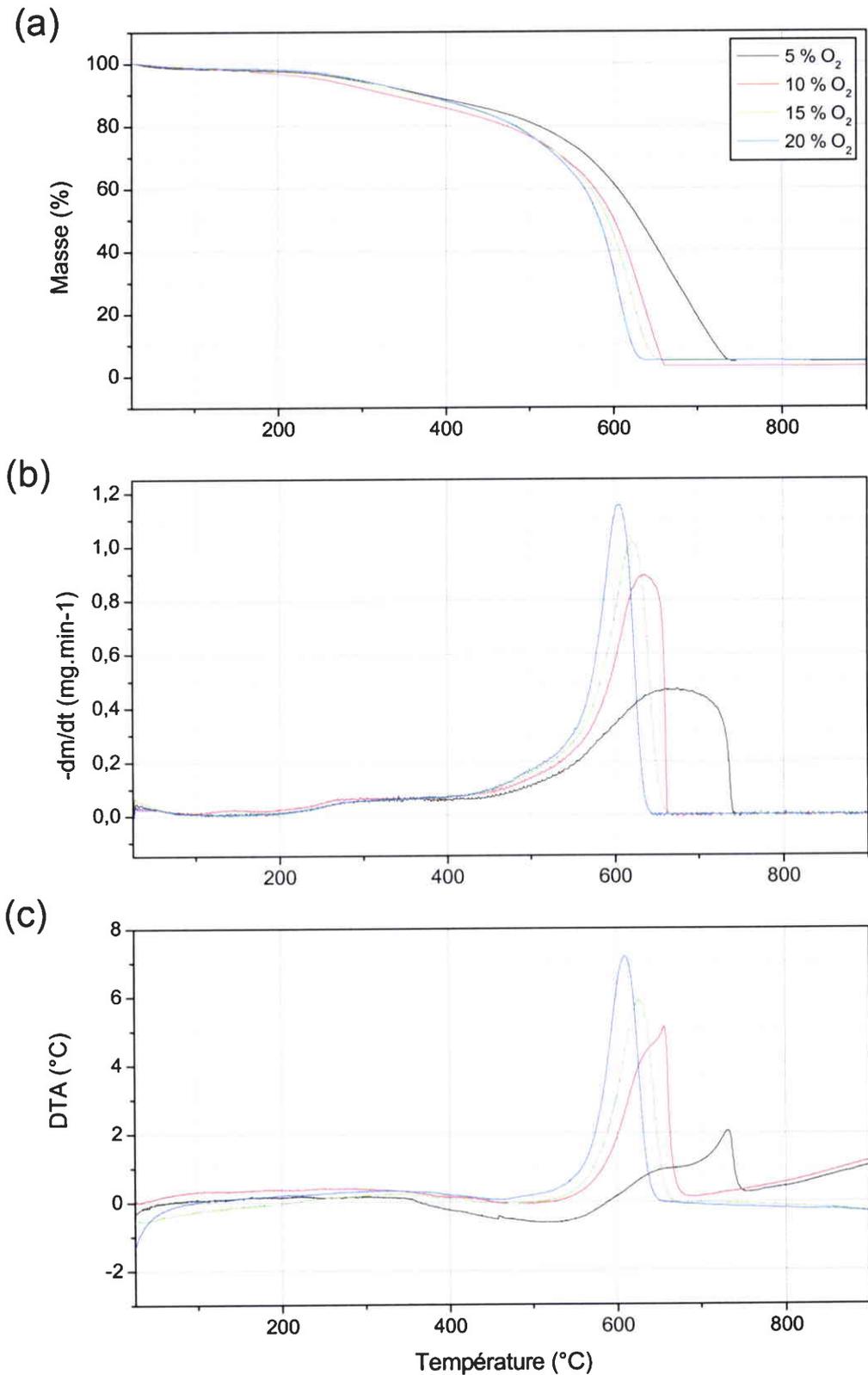


Figure III.6 : (a) Thermogrammes (10 °C.min⁻¹) des suies vierges B (VSB) pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

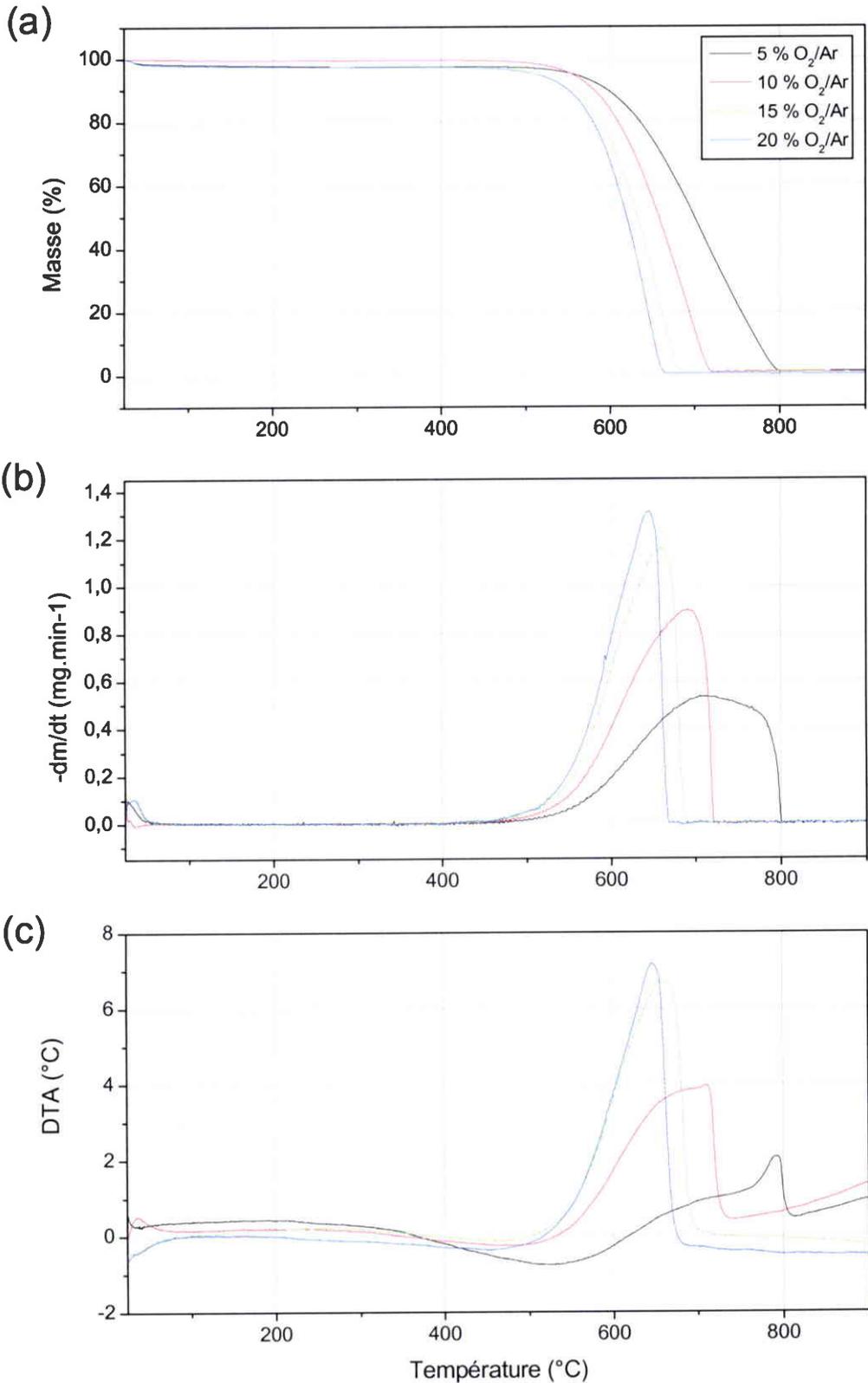


Figure III.7 : (a) Thermogrammes (10 °C.min⁻¹) des suies traitées A (PTSA) pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

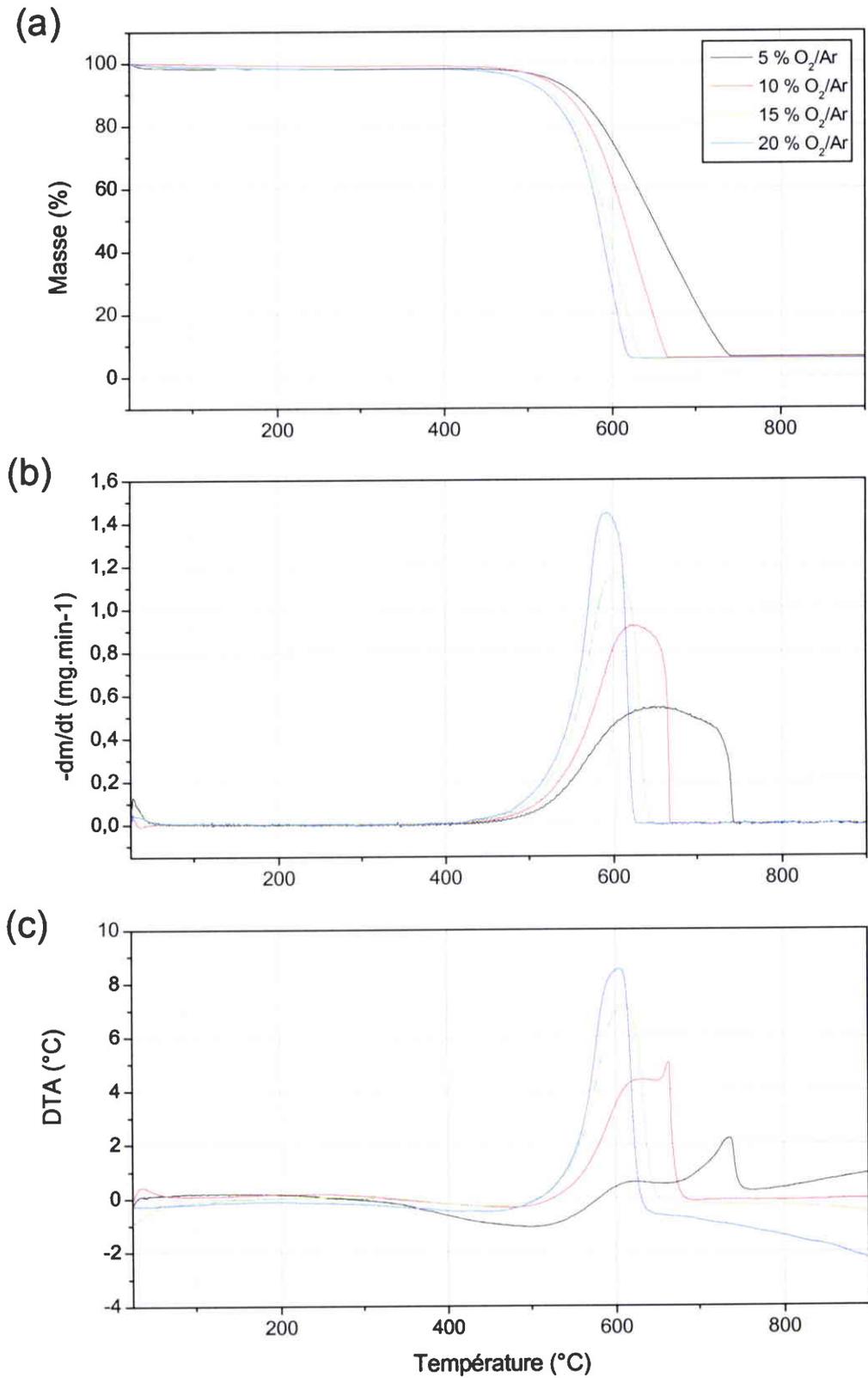


Figure III.8 : (a) Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des suies traitées B (PTSB) pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

4.3. Détermination des paramètres cinétiques :

4.3.1. Méthode d'Ozawa-Flynn-Wall :

Les thermogrammes utilisés dans cette méthode sont ceux des Figures III.1(a), III.2(a), III.3(a) et III.4(a) respectivement pour les échantillons VSA, VSB, PTSA et PTSB.

Les tracés de $\log \beta$ (vitesse de montée en température en $K \cdot \text{min}^{-1}$) en fonction de $1000/T$ (température en K) pour des taux de conversion allant de 0,02 à 0,98 sont reportés sur la Figure III.9.

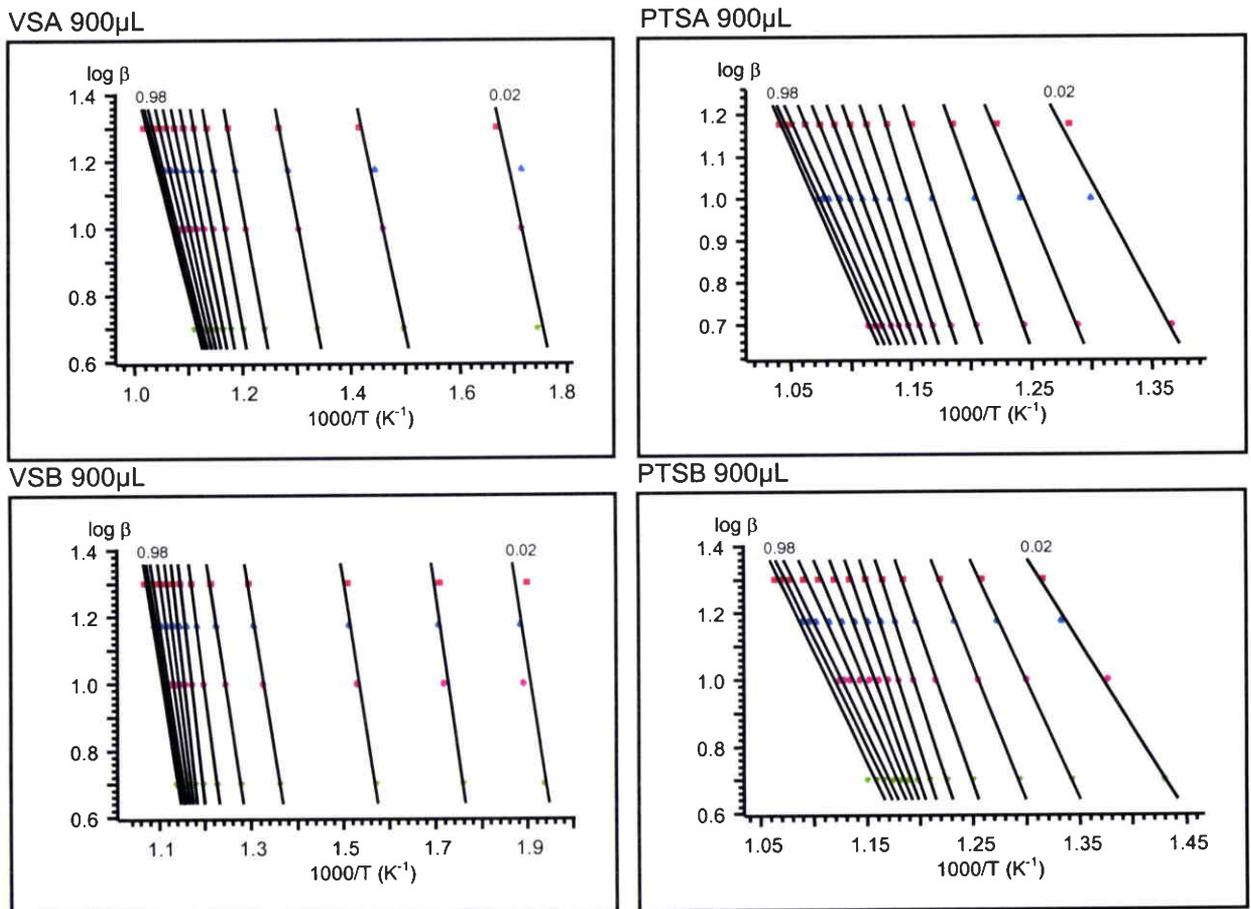


Figure III.9 : Résultats de la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall. Tracés de $\log \beta$ en fonction de $1000/T$ pour des taux de conversions allant de 0,02 à 0,98.

Pour tous les échantillons, la linéarité des tracés indique que quel que soit la vitesse de montée en température le mécanisme de réaction est identique [11,12 et 15]. Pour les deux suies vierges, l'allure des tracés est similaire mais différente de celle des deux suies prétraitées. Il semble donc que les mécanismes d'oxydation sont différents après traitement thermique sous argon à 650 °C. Dans le cas des suies vierges, pour des faibles degrés de

conversion ($\alpha \leq 0.10$ pour VSA et $\alpha \leq 0.15$ pour VSB) les droites obtenues sont très éloignées puis à plus hauts degrés de conversion les lignes se resserrent. Les lignes éloignées représentent probablement le domaine d'évolution de la FOS, de groupes labiles thermiquement et de certaines fonctions oxygénées, et les lignes plus serrées celle de la matrice carbonée des suies. Pour les suies PTSA et PTSB, il n'y a que l'étape d'oxydation de la matrice carbonée, car la fraction organique soluble a été largement éliminée lors du prétraitement thermique.

A partir des pentes des droites obtenues, nous pouvons tracer des courbes représentant l'énergie d'activation (E_a) en fonction du degré d'avancement (α) de la réaction pour tous les échantillons (Figures III.10 et III.11). Ici, l'énergie d'activation varie sur tout le domaine du degré d'avancement de la réaction, donc la méthode ne nous permet pas de donner un couple unique (E_a, A) pour définir la combustion des suies. Dans nos conditions, il semble que cette méthode ne peut s'appliquer pour la détermination des paramètres cinétiques [9]. Il n'est donc pas juste de comparer les valeurs d'énergie d'activation pour chaque échantillon. L'allure des courbes montre que l'oxydation des suies n'est pas une réaction en une seule étape d'ordre 1 mais plutôt un mécanisme comportant des réactions successives voire même parallèles [11,15, et 25].

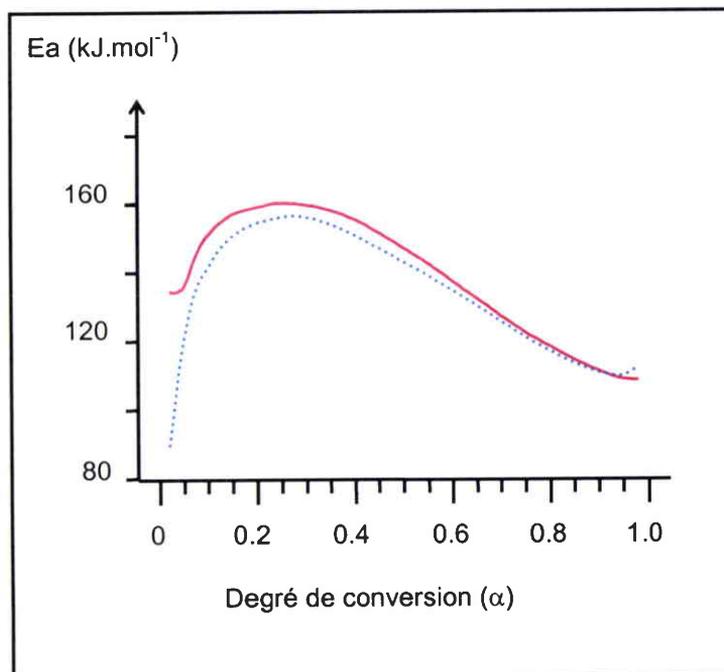


Figure III.10 : Résultats de la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall. Tracés de E_a en fonction de α pour les suies VSA (—) et PTSA (.....).

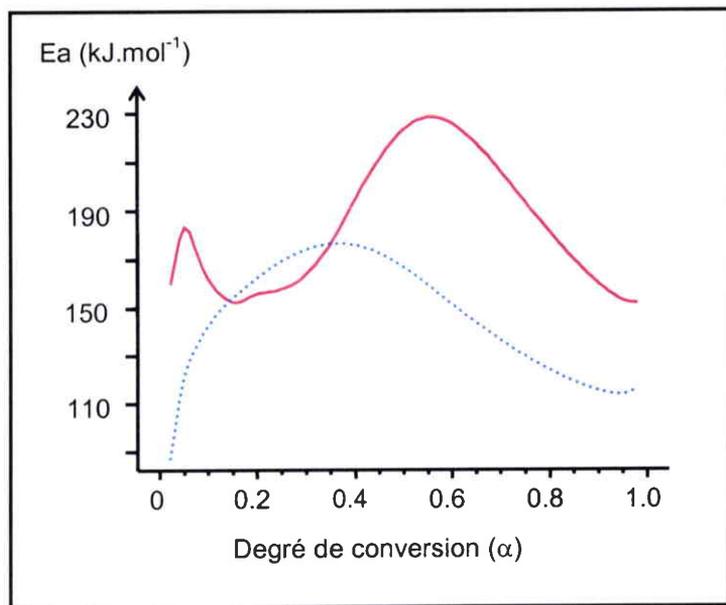


Figure III.11 : Résultats de la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall. Tracés de E_a en fonction de α pour les suies VSB (—) et PTSB (.....).

Sans faire d'interprétation hasardeuse, il est néanmoins remarquable de constater :

- des profils similaires pour les suies prétraitées (PTSA et PTSB) ;
- les suies VSB sont sensiblement différentes des autres suies.

Dans ce dernier cas, l'influence initiale de la teneur importante en FOS (25 %) semble pouvoir expliquer la différence jusque $\alpha = 0,25$.

Pour VSA, PTSA et PTSB, les maximums d'énergie d'activation se retrouvent dans le domaine $\alpha = 0,25-0,35$.

4.3.2. Méthode de la régression non-linéaire :

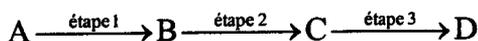
D'après les résultats obtenus par la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall, il semble que la combustion des suies ne soit pas une réaction simple d'ordre 1. D'après l'allure des thermogrammes obtenus pour la combustion des suies prétraitées sous air, nous pouvons faire l'hypothèse que la combustion de ces dernières peut être modélisée à partir d'une réaction en une seule étape d'ordre non simple (différent de 1 ou de 2). Cette valeur étant fonction de différents processus tels que la diffusion du gaz réactif, l'oxydation du CO en CO₂ à la surface du carbone (qui augmente la température dans le lit de suies),... Pour les suies vierges, les deux pertes en masse obtenues sous argon semblent être deux étapes supplémentaires. Dernaïka et Uner ont aussi observé deux pertes de masse à plus basse température attribuées au départ des composés adsorbés sur les suies [26]. Ainsi, nous pouvons dresser un premier schéma réactionnel (M1). L'étape 1 pour les suies prétraitées et 3

pour les suies vierges représentent l'oxydation de la matrice carbonée. Dans le cas des suies vierges, les deux premières étapes correspondent à l'évolution de la FOS et la FOV (entre autre d'après le Chapitre II).

- pour les suies prétraitées :

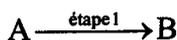


- pour les suies vierges :

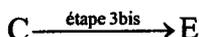


D'après les résultats obtenus avec la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall sur les suies prétraitées, il semble qu'un deuxième mécanisme (M2) peut être proposé. Ce schéma réactionnel tient compte du fait qu'il puisse y avoir deux réactions parallèles dans le cas de la combustion des suies prétraitées comme le suggèrent l'allure des courbes E_a en fonction de α (Figure III.10). Les étapes 1, 2 et 3 sont identiques au schéma réactionnel M1. Par contre, les étapes 1bis et 3bis sont probablement dues à la formation de CO lors de l'oxydation des suies.

- pour les suies prétraitées :



- pour les suies vierges :



(M2)

4.3.2.1. Mécanisme M1 :

Dans le Tableau III.3 sont rassemblés les paramètres cinétiques obtenus pour les suies vierges et les suies prétraitées. Les coefficients de corrélation proches de 1 sont bons.

Tout d'abord, prenons les cas les plus simples, c'est-à-dire les suies PTSA et PTSB qui peuvent être modélisées en une seule étape correspondant à la combustion de la matrice carbonée des suies. Les valeurs trouvées pour les énergie d'activation sont très proches, 153 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour PTSA et 155 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour PTSB. Ces valeurs sont similaires à celle trouvée par Dernaika et Uner (158 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) par ATG en mode dynamique pour la combustion de suies diesel dans l'air [26]. Pour déterminer les paramètres cinétiques, ils ont choisi de prendre 1 comme ordre (n) pour la réaction et 10^9 min^{-1} pour le facteur préexponentiel (A). L'ordre que nous avons obtenu est très différent de celui qu'ils ont choisi (0,37 et 0,28 pour PTSA et

PTSB). Dans notre cas, l'ordre est sans doute affecté par la diffusion du gaz réactif dans le lit de suies. Des analyses préliminaires avec un creuset de plus petite taille (70 μl) ont permis de modéliser la réaction des suies PTSA avec un ordre de 0,5 [27]. Pour ces expériences, le gaz réactif lèche la surface du lit de suies alors qu'ici, le gaz doit pénétrer dans le creuset de 900 μl en même temps que les produits gazeux s'échappent. Ainsi, plus la diffusion du gaz réactif au sein du solide est difficile, plus l'ordre de la réaction par rapport à la masse de carbone diminue.

Les paramètres cinétiques obtenus en modélisant la combustion des suies vierges en trois étapes sont semblables quel que soit l'échantillon. Il semble que la troisième étape illustre la combustion de la matrice carbonée comme nous l'avons vu pour les suies prétraitées. Cette étape débute à environ 500 °C. C'est l'étape la plus importante dans les deux cas (90 % de perte de masse de VSA et 70 % pour VSB). Les énergies d'activation sont assez proches de celles obtenues pour les suies prétraitées (140 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour VSA et 166 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour VSB contre 153 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour PTSA et 155 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour PTSB). De plus, la différence étant faible d'une suie à l'autre, il n'est pas possible de conclure sur l'organisation des échantillons, ni sur une quelconque influence de la FOV, de la FOS ou des éléments minéraux (VSB contenant plus de FOS et de FOV que VSA). L'ordre de la réaction par rapport à la masse de suies est proche de celui calculé dans le cas des suies vierges. Il semble donc que ni la teneur en FOV ou en FOS, ni le traitement thermique n'affectent les paramètres cinétiques de la combustion des suies déterminés dans les mêmes conditions expérimentales. Concernant l'étape 1, l'ordre proche de zéro indique probablement une évaporation de composés adsorbés volatils [28]. Aussi, la faible énergie d'activation ($\sim 13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) confirme qu'il y a seulement un changement d'état physique [29]. Cette étape s'étend jusqu'à environ 300 °C. La deuxième étape dont l'ordre est supérieur à 1 ($\sim 1,8$) peut être attribuée à une multitude de réactions successives, parallèles et compétitives. Le domaine de température qui correspond à cette étape est d'environ 300 – 500 °C. Ces réactions sont la dégradation thermique de la FOV (dont les fonctions oxygénées les moins stables) et d'une partie de la FOS (combustion d'hydrocarbures, crackage des composés plus lourds,...), le crackage des suies (libération de composés qui peuvent s'oxyder en phase gaz),... La somme des pertes en masse attribuées à ces deux étapes est voisine de la quantité de FOV déterminées par ATG ($\sim 10 \%$ pour VSA et $\sim 25 \%$ pour VSB).

Suies Vierges

Etape	Paramètres	VSA	VSB
1	Ea (kJ.mol-1)	14,29	12,52
	A (s ⁻¹)	6,88E-3	5,07E-3
	n	7,28E-3	3,38E-3
	masse perdue (%)	2,34	4,60
2	Ea (kJ.mol-1)	20,95	24,15
	A (s ⁻¹)	9,74	3,33
	n	1,82	1,73
	masse perdue (%)	7,44	20,01
3	Ea (kJ.mol-1)	140,20	166,34
	A (s ⁻¹)	3,47E5	2,81E7
	n	0,24	0,28
	masse perdue (%)	89,92	70,51
Coefficient de corrélation		0,9999	0,9999

Suies Traitées à 650 °C sous azote

Etape	Paramètres	PTSA	PTSB
1	Ea (kJ,mol-1)	153,08	155,20
	A (s ⁻¹)	2,09E6	7,51E6
	n	0,37	0,28
	masse perdue (%)	99,71	94,29
Coefficient de corrélation		0,9999	0,9998

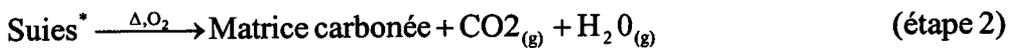
Tableau III.3 : Paramètres cinétiques globaux déterminés avec la méthode de la régression non linéaire et le mécanisme M1.

D'après ces observations, le mécanisme M1 peut s'écrire de manière simplifiée :

- pour les suies prétraitées :



- pour les suies vierges :



L'étape 3 étant similaire au mécanisme de combustion des suies prétraitées et l'étape 2 étant une simplification de plusieurs réactions.

Les thermogrammes expérimentaux et calculés à partir du logiciel « thermokinetics » sont reportés sur la Figure III.12. Les valeurs expérimentales (points) sont en accord avec le modèle (ligne).

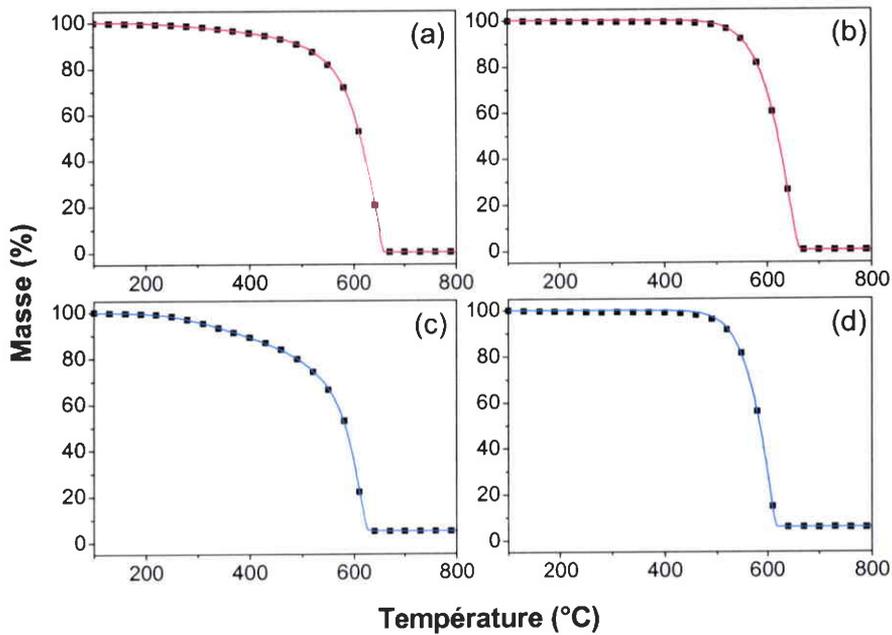


Figure III.12 : Thermogrammes expérimentaux (points) et calculés à partir du mécanisme M1 (ligne) pour la combustion dans l'air de VSA (a), PTSA (b), VSB (c) et PTSB (d).

Dans le Tableau III.4 sont rassemblés quelques paramètres cinétiques issus de la littérature dans le cas d'oxydation de suies vierges en thermobalance. Les énergies d'activation sont assez différentes de même que les facteurs préexponentiels qui ont des unités différentes en fonction de la méthode utilisée. Cependant l'ordre déterminé, ou choisi, est toujours égal à 1. Nous voyons bien ici que l'énergie d'activation et l'ordre sont fonction de la nature des suies étudiées ainsi que de l'appareillage utilisé. De plus, les méthodes utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques diffèrent d'un auteur à l'autre.

Ea (kJ.mol ⁻¹)	A	n	Références
163	-	1	Otto et col. [30]
142	40,4 kg.m ⁻² .s ⁻¹	1	Mogaka et col. [31]
191	3.10 ⁵ m.s ⁻¹	1	Miyamoto et col. [32]
118	300.10 ³ m ³ .kg ⁻¹ .s ⁻¹	1	
149	7,8.10 ⁹ s ⁻¹	1	Miyamoto et col. [33]
111	300.10 ³ m ³ .kg ⁻¹ .s ⁻¹	1	
158	10 ⁹ min ⁻¹	1	Dernaika et Uner [26]

Tableau III.4 : Résultats concernant les paramètres cinétiques d'oxydation de suies diesel en thermobalance.

4.3.2.2. Mécanisme M2 :

Nous avons vu que l'étape 3 du mécanisme M1 dans le cas des suies vierges correspond au mécanisme global des suies prétraitées. Aussi, les deux premières étapes nécessaires à la modélisation de la combustion des suies vierges sont identiques pour M1 et M2. Donc, l'application du mécanisme M2 pour la détermination des paramètres cinétiques de la combustion des suies PTSA et PTSB suffit à définir un mécanisme global.

Dans le Tableau III.5 sont rassemblés les paramètres cinétiques obtenus pour les suies prétraitées en tenant compte des deux réactions parallèles pour décrire la combustion de la matrice carbonée. Comme pour le schéma réactionnel M1, les coefficients de corrélation sont proches de la valeur 1.

Les deux étapes (1 et 1bis) ont cependant des paramètres cinétiques très différents. Il s'agit donc de réactions chimiques de nature différente. Les paramètres cinétiques de l'étape 1 sont similaires à ceux obtenus avec le mécanisme M1. Comme auparavant, il y a peu de différence ici entre les deux suies prétraitées. Concernant l'étape 1bis, l'ordre proche de 0 est surprenant. Il ne peut s'agir ici de l'évaporation d'hydrocarbures adsorbés car comme nous l'avons vu au chapitre II, ils brûlent avant la combustion des suies (expérience avec la FOS des suies B imprégnée sur le carbure de silicium, perte de masse totale vers 550°C sous air, cf. Chapitre II). Dans la littérature, une telle valeur est décrite pour la formation de CO selon les réactions 14 et 15 [24] :



Il y a adsorption de O₂ sur la surface du carbone qui réagit pour donner du CO en laissant un atome d'oxygène sur le carbone. L'oxygène restant oxyde à son tour le carbone en libérant du CO. L'ordre 0 semble indiquer que le CO formé s'échappe de la surface des suies sous l'influence de la température. Malgré, la similitude des énergies d'activation obtenues pour les deux échantillons (~ 180 kJ.mol⁻¹), les facteurs préexponentiels sont très différents. Cette dissemblance est probablement due à une erreur commise dans le cas de PTSA où la part de l'étape 1 bis est faible (0,05 % de la masse totale perdue). Les paramètres pour cette étape peuvent prendre n'importe quelles valeurs sans pour autant changer le coefficient de corrélation.

Etape	Paramètres	PTSA	PTSB
1	Ea (kJ.mol ⁻¹)	153,30	154,12
	A (s ⁻¹)	2,16E6	6,24E6
	n	0,37	0,29
1bis	Ea (kJ.mol ⁻¹)	185,92	179,97
	A (s ⁻¹)	1,48	3,04E9
	n	4,23E-2	8,712E-4
Part de l'étape 1 seule (%)		99,95	87,34
masse perdue (%)		99,71	94,29
Coefficient de corrélation		0,9999	0,9998

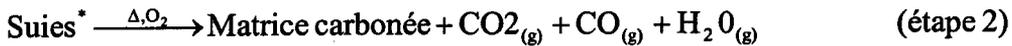
Tableau III.5 : Paramètres cinétiques globaux déterminés avec la méthode de la régression non linéaire et le mécanisme M2.

D'après ces observations, le mécanisme M2 peut s'écrire :

- pour les suies prétraitées :



- pour les suies vierges :



les étapes 3 et 3 bis étant similaires au mécanisme de combustion des suies prétraitées et l'étape 2 étant une simplification de plusieurs réactions.

Les étapes 1bis et 3bis sont négligeables devant les étapes 1 et 3. Aussi, M2 apporte des valeurs semblables à M1 pour les étapes 1, 2 et 3 des suies vierges et 1 des suies prétraitées. Compte tenu de la complexité du mécanisme M2, il est préférable d'utiliser M1 pour modéliser la combustion des suies.

Les thermogrammes expérimentaux et calculés à partir du logiciel « thermokinetics » pour la combustion des suies PTSA et PTSB sont reportés sur la Figure III.13. Comme dans le cas de M1, il semble à première vue que notre mécanisme est en accord avec les résultats expérimentaux. Les valeurs expérimentales (points) sont alignées sur les thermogrammes théoriques (ligne).

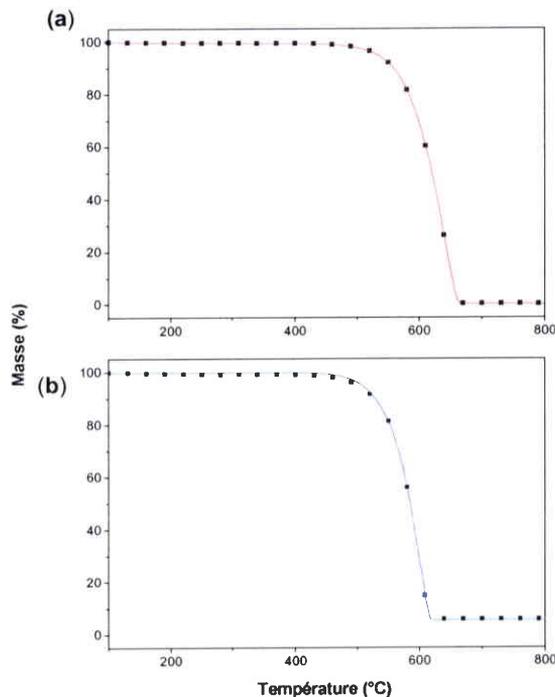


Figure III.13 : Thermogrammes expérimentaux (points) et calculés à partir du mécanisme M2 (ligne) pour la combustion dans l'air de PTSA (a) et PTSB (b).

5. Analyse thermogravimétrique en mode isotherme :

Les analyses en modes isothermes ne sont effectuées que sur les échantillons de suies vierges en raison des hautes températures choisies pour étudier la réaction ($500\text{ °C} \leq T \leq 590\text{ °C}$). En effet, il n'y a pas d'intérêt à comparer les suies vierges et les suies prétraitées puisque les échantillons sont soumis à des températures supérieures à 500 °C pendant 1 heure sous argon avant la réaction.

En faisant l'hypothèse que notre système est homogène, ces analyses permettent de déterminer l'énergie d'activation (E_a), le facteur préexponentiel (A), l'ordre par rapport à la masse de suies (n) et par rapport à la pression d'oxygène (n_{O_2}).

5.1. Combustion dans l'air :

Pour la détermination des paramètres cinétiques (E_a , A et n) en isotherme, il est nécessaire de travailler avec plusieurs températures de réaction différentes. Les températures choisies sont 500, 530, 560 et 590 °C.

Les échantillons (VSA et VSB), de masse égale à 10 mg, sont placés dans la thermobalance et traités thermiquement sous argon (60 ml.min^{-1}) jusqu'à la température de réaction à la vitesse de 10 °C.min^{-1} . Après une heure sous argon à cette température, la réaction est déclenchée en introduisant de l'air à la place de l'argon. L'acquisition est arrêtée lorsqu'il n'y a plus de perte de masse ($-dm/dt = 0$).

Les thermogrammes obtenus sous air en isotherme pour différentes températures sont représentés sur les Figures III.14 et III.15. Il apparaît clairement que plus la température augmente plus la vitesse d'oxydation des suies augmente. Pour toutes les expériences, il y a une forte augmentation de la DTA lorsque l'air est introduit dans l'enceinte de la thermobalance (début de la réaction). Certains auteurs ont expliqué ce phénomène par un début de combustion assez rapide qui entraîne une élévation de la température dans et au-dessus de l'échantillon [34].

Il est intéressant de noter que ce pic de DTA s'accompagne par une augmentation de la vitesse d'oxydation, ce qui confirme bien que la réaction s'accélère suite à cette élévation de température. Pour des températures inférieures à 590°C, cette augmentation de la vitesse de réaction est suivie par une diminution lente jusqu'à consommation totale des suies. A 500 et 530 °C, la vitesse d'oxydation se stabilise et atteint un palier. Ce comportement se traduit de façon identique sur les courbes de DTA. De plus, la faible exothermicité de la réaction à 500 °C et le temps de combustion important exprimé sur les thermogrammes indiquent que les suies se gazéifient lentement. Ce n'est qu'à des températures supérieures à 500 °C que la combustion procède de manière significative.

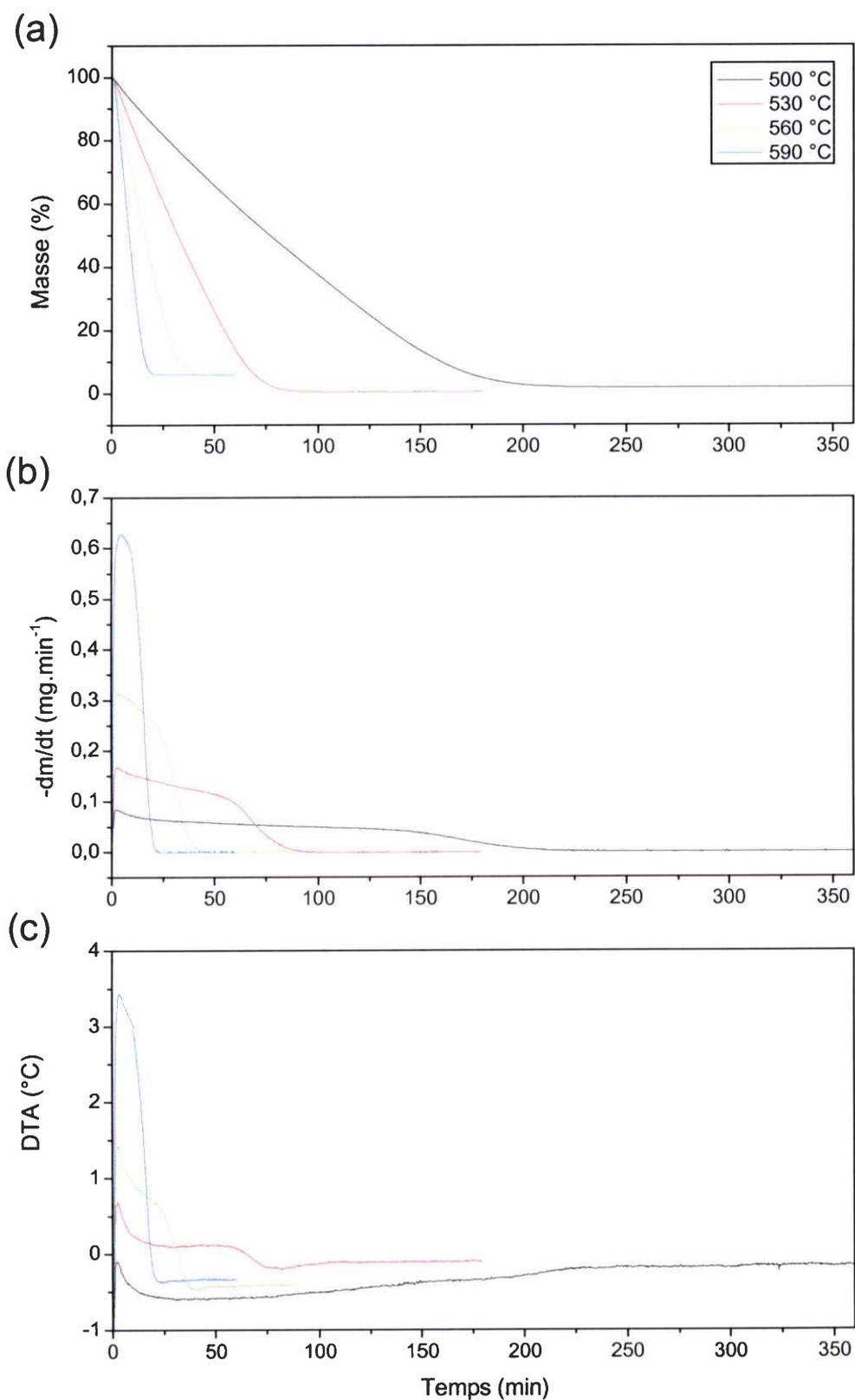


Figure III.14 : (a) Thermogrammes des suies vierges A (VSA) sous air (60 ml.min⁻¹) pour différentes températures avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

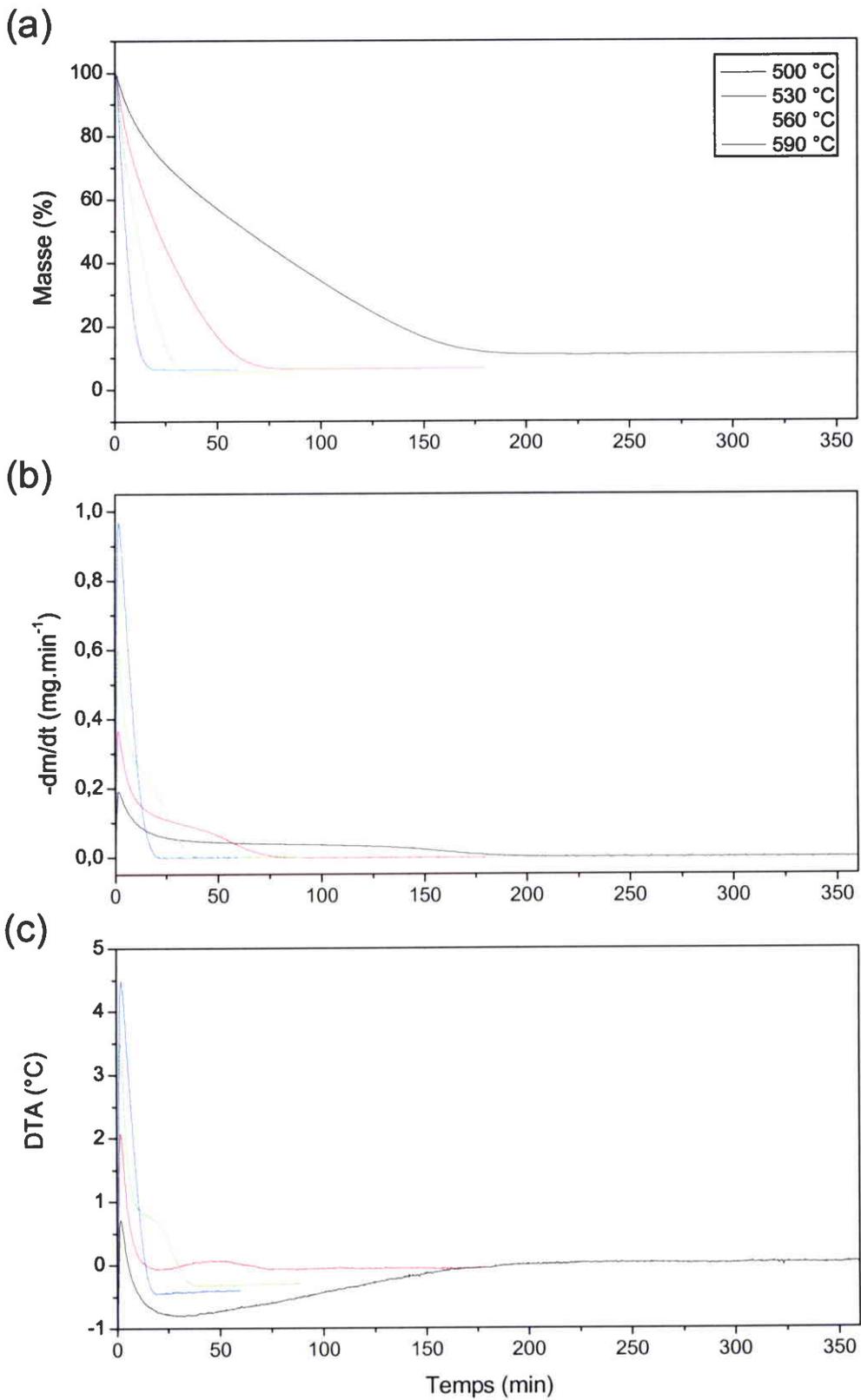


Figure III.15 : (a) Thermogrammes des suies vierges B (VSB) sous air (60 ml.min⁻¹) pour différentes températures avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

5.2. Influence de la concentration en oxygène :

L'influence de la pression en oxygène sur la combustion des suies en isotherme est étudiée à 530 °C afin de comparer les paramètres cinétiques calculés avec ceux obtenus par Neeft et col. [35]. Les concentrations en oxygène sont les mêmes que celles choisies pour les analyses en mode dynamique (5, 10, 15 et 20 % de O₂ dans l'Ar). Par analogie avec les analyses sous air à différentes températures, le mélange réactif n'est introduit qu'après stabilisation pendant 1 heure sous argon à la température de réaction. L'acquisition est stoppée après consommation totale des suies ($-dm/dt = 0$).

Les thermogrammes obtenus sont représentés sur la Figure III.16 pour VSA et Figure III.17 pour VSB. De la même façon qu'en mode dynamique, plus la quantité d'oxygène dans le milieu est importante, plus la réaction est rapide. Lorsque le gaz réactif est introduit, il y a une augmentation de la chaleur dégagée et de la vitesse d'oxydation comme nous l'avons remarqué auparavant. Plus la concentration en oxygène est faible, plus faible est l'effet. Pour des faibles concentrations en oxygène les suies se gazéifient lentement.

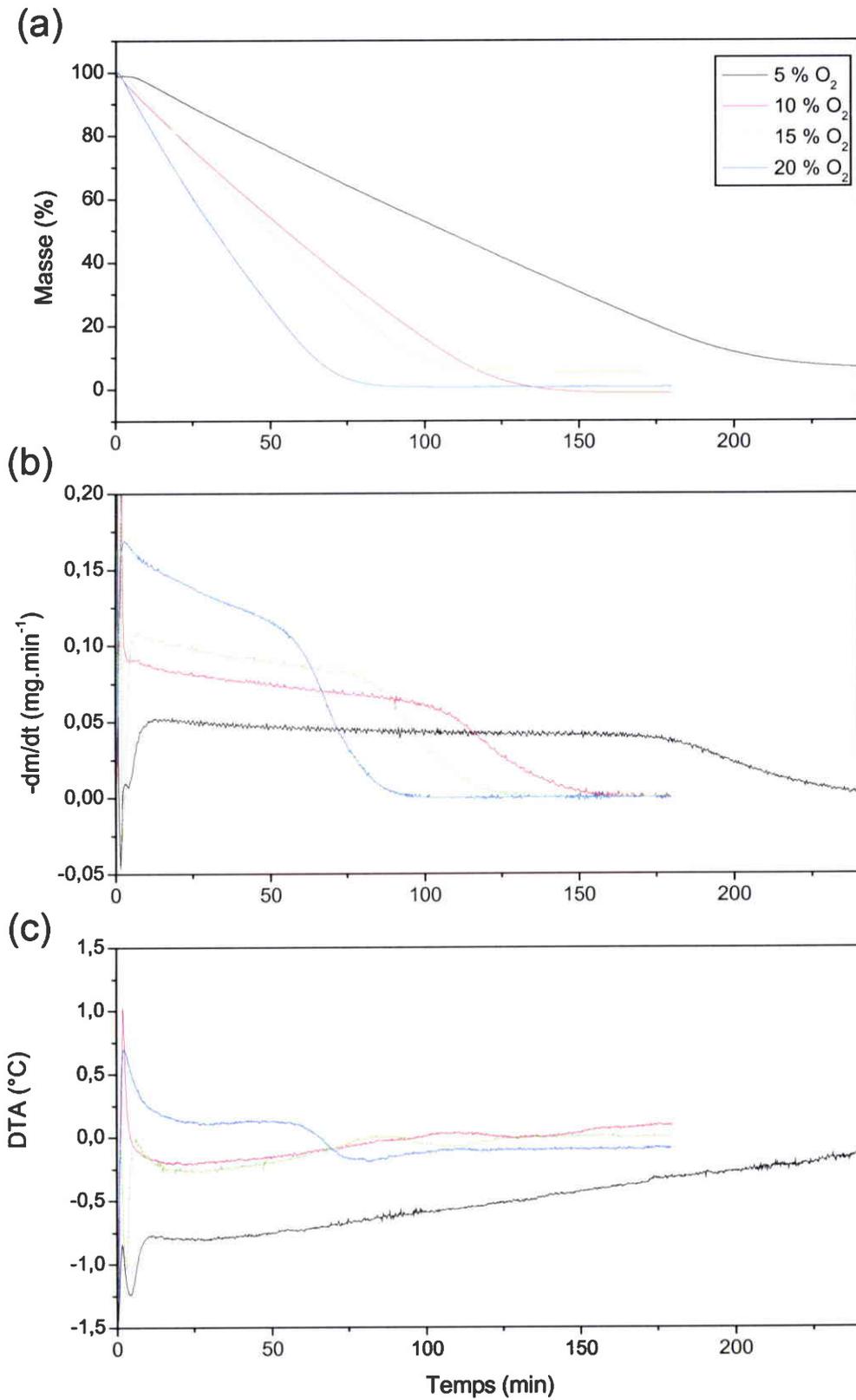


Figure III.16 : (a) Thermogrammes des suies vierges A (VSA) à 530 °C pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

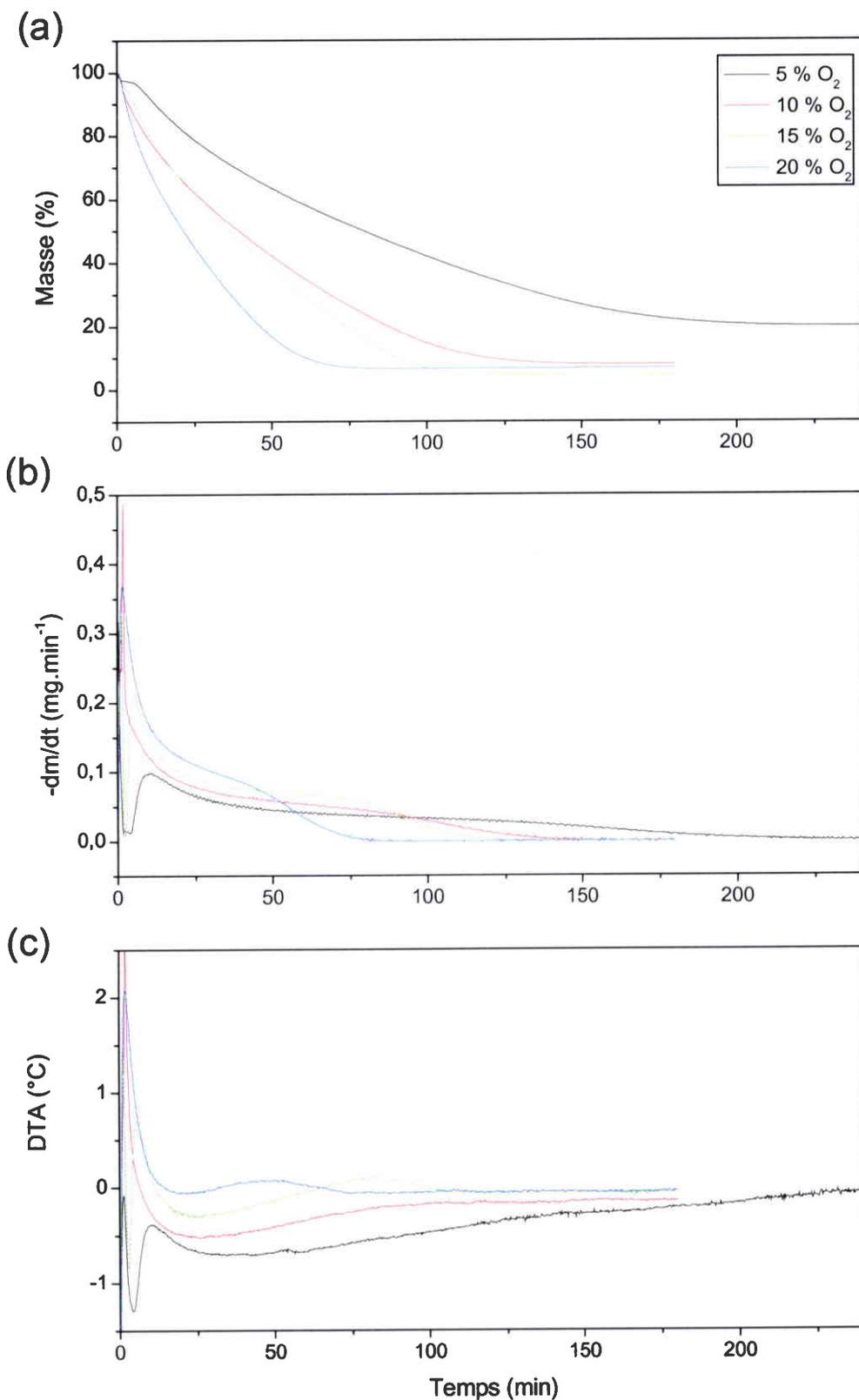


Figure III.17 : (a) Thermogrammes des suies vierges B (VSB) à 530 °C pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

5.3. Détermination des paramètres cinétiques [35] :

La détermination des paramètres cinétiques à partir de thermogrammes obtenus en isotherme se fait en utilisant les équations de la constante de vitesse et d'Arrhenius. Les équations qui en découlent sont les suivantes :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n \ln(1 - \alpha) + \ln k \tag{16}$$

et
$$\ln k = \frac{-Ea}{RT} + \ln A \tag{17}$$

avec α le taux de conversion, n l'ordre de la réaction par rapport à la masse du solide, k le coefficient de vitesse, Ea l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$), R la constante des gaz (8,314), T la température (K) et A le facteur préexponentiel (s^{-1}).

De plus, il est possible de déterminer l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène (n_{O_2}) pour une température de réaction donnée et pour une masse constante (taux de conversion donné). L'équation 2 s'écrit en fonction de la pression en oxygène :

$$\frac{d\alpha}{dt} = cste \times P_{O_2}^{n_{O_2}} \tag{18}$$

d'où
$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln cste + n_{O_2} \ln(P_{O_2}) \tag{19}$$

5.3.1. Détermination de E_a , A et n :

Les évolutions de $\ln(d\alpha/dt)$ en fonction de $\ln(1-\alpha)$ à différentes températures sont représentées sur la Figure III.18(a) pour VSA et Figure III.18(b) pour VSB sous air. Dans le cas des suies vierges A, deux domaines de linéarité sont observés pour toutes les températures étudiées, c'est-à-dire qu'il y a deux étapes réactionnelles avec des paramètres cinétiques différents. Le premier domaine est le plus important avec 87 % de conversion. Pour VSB, en plus des ces deux étapes, un troisième domaine est visible pour des faibles taux de réaction et pour des températures inférieures à 590 °C. Neef et col. ont aussi observé ce comportement en oxydant des suies diesel sous 10 % d'oxygène dans l'argon à des températures similaires aux nôtres [35]. Cette étape est attribuée à l'oxydation de la partie la plus réactive des suies, c'est-à-dire les hydrocarbures adsorbés et les fonctions oxygénées. Ce domaine ne sera pas étudié étant donné sa faible linéarité. Pour chaque domaine de linéarité, la pente des droites correspond à l'ordre de la réaction et l'ordonnée à l'origine à $\ln k$.

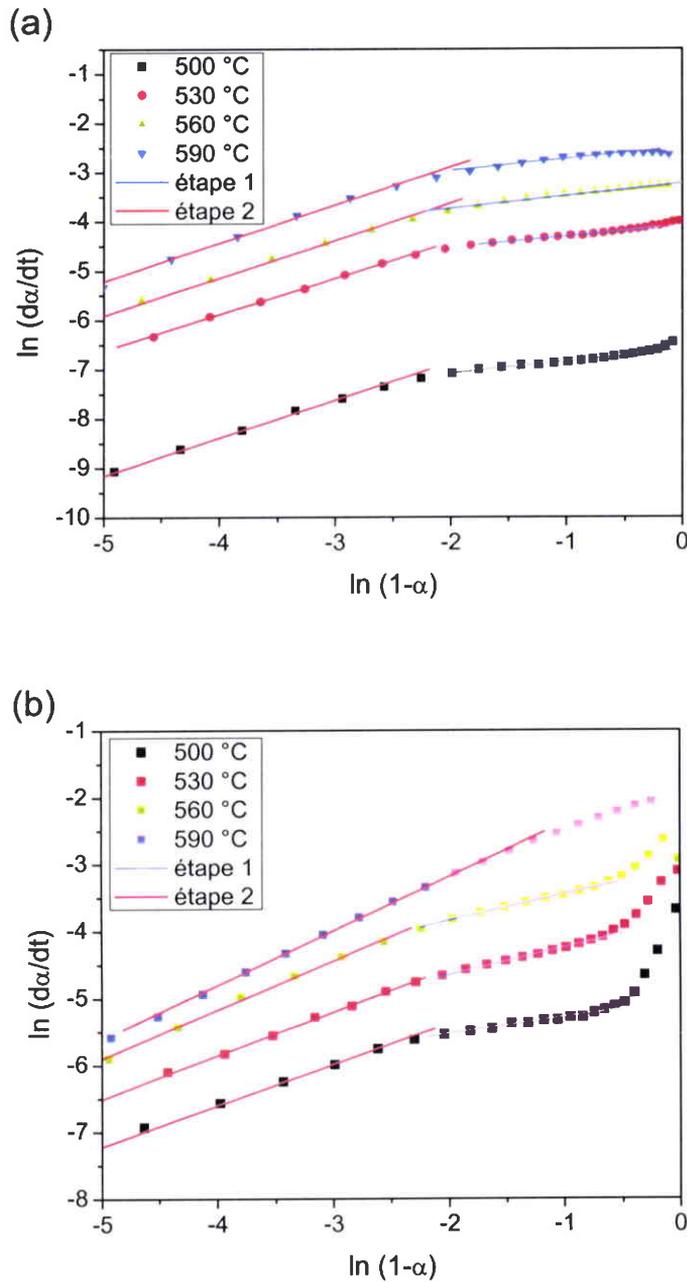


Figure III.18 : Tracés de $\ln(d\alpha/dt)$ en fonction de $\ln(1-\alpha)$ à différentes températures pour VSA (a) et VSB (b) sous air.

Pour les deux domaines considérés, les tracés de $\ln k$ en fonction de $-1000/RT$ sont représentés sur la Figure III.19 pour VSA et Figure III.20 pour VSB. A partir de la pente de ces droites nous obtenons l'énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et l'ordonnée à l'origine nous donne $\ln A$ (min^{-1}). Les droites obtenues pour VSA semblent indiquer qu'à 500 °C l'énergie d'activation de la réaction n'est pas la même qu'à plus haute température. Il faut une plus grande énergie à 500 °C pour que la réaction ait lieu (pente plus forte). En revanche pour

VSB, tous les points sont alignés. Pour toutes les températures, l'énergie d'activation est la même.

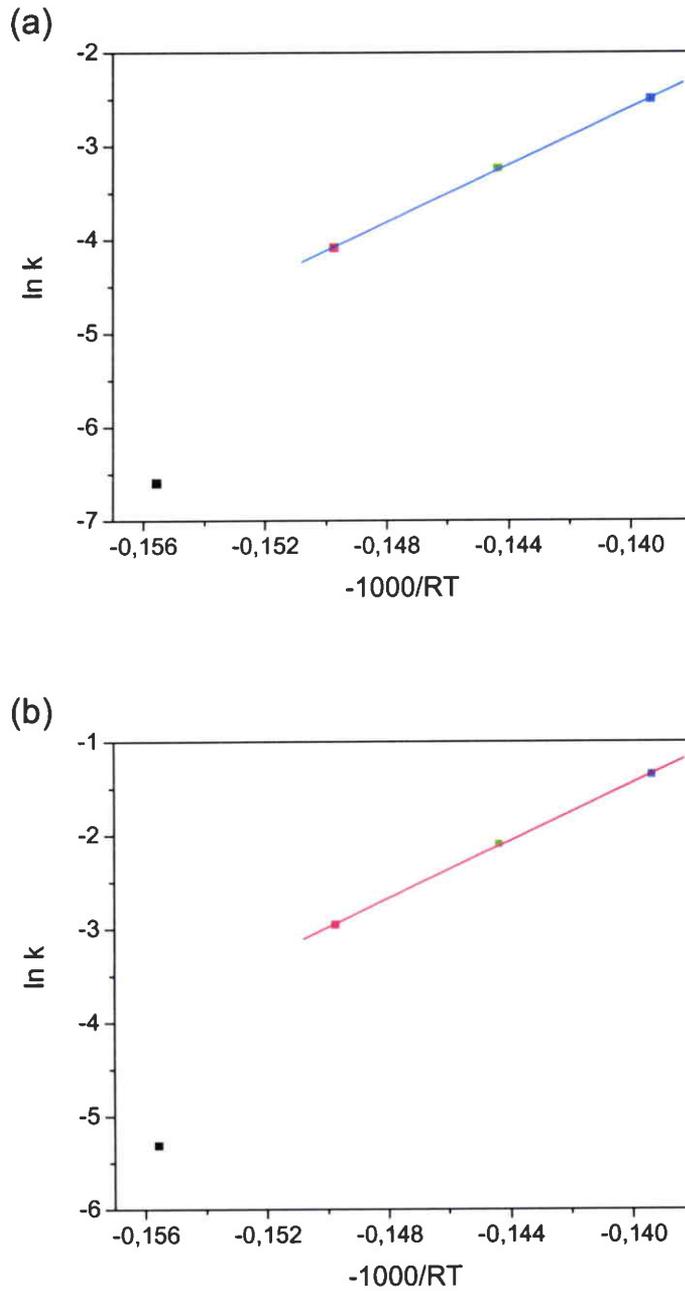


Figure III.19 : Tracés de $\ln k$ en fonction de $-1000/RT$ pour les suies VSA sous air. (a) étape 1 et (b) étape 2.

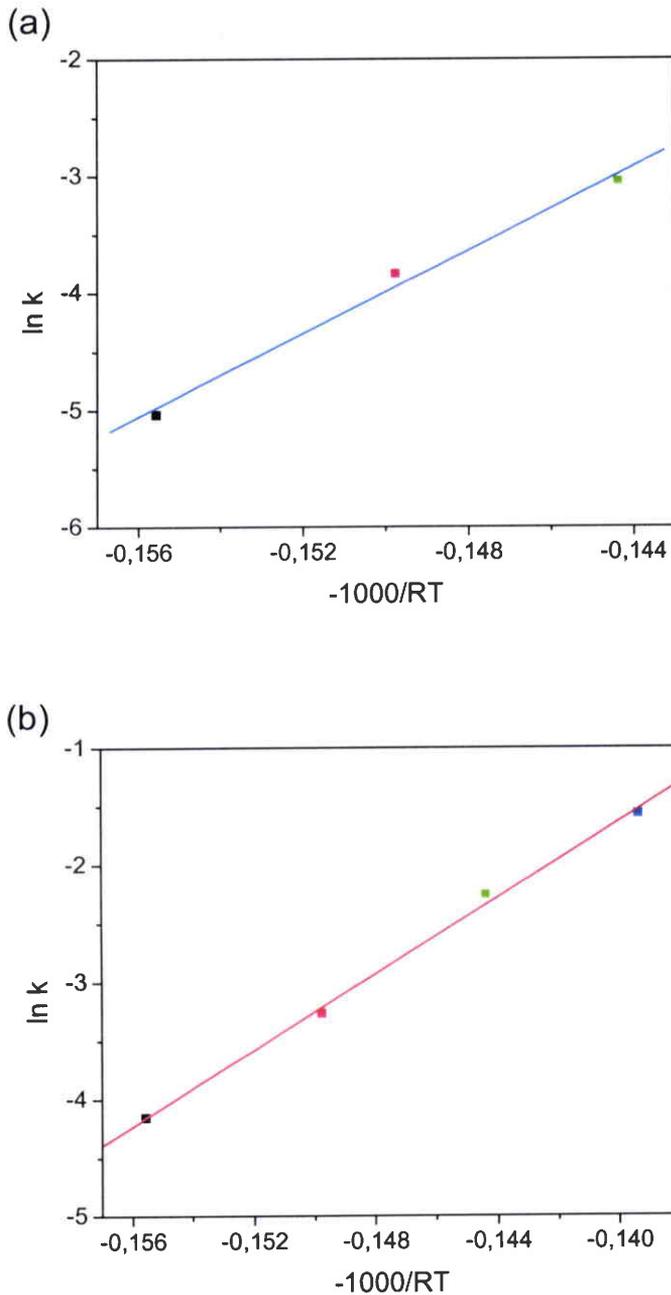


Figure III.20 : Tracés de $\ln k$ en fonction de $-1000/RT$ pour les suies VSB sous air. (a) étape 1 et (b) étape 2.

Les paramètres cinétiques de chaque étape calculés à partir des équations (16) et (17) sont regroupés dans le Tableau III.6 pour VSA et Tableau III.7 pour VSB. Tout d'abord, traitons le cas de VSA. Les ordres de chaque étape réactionnelle ainsi déterminés sont constants pour les températures étudiées. L'ordre de l'étape 1 est proche de celui trouvé par régression non linéaire des thermogrammes obtenus en mode dynamique ($\sim 0,23$). C'est sans doute le même mécanisme de combustion qui a lieu. Cette hypothèse est confirmée par le fait

que la valeur de l'énergie d'activation ($\sim 153 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est semblable à celle obtenue en mode dynamique. Pour l'étape 2, l'ordre est d'environ 0,76. Compte tenu du taux de conversion auquel a lieu cette étape, l'augmentation de l'ordre semble être due à un mécanisme différent. La masse restante étant faible (13 %), la combustion tend à devenir complète et la diffusion du gaz est probablement facilitée grâce à la porosité créée lors de la combustion [36]. Le non changement de l'énergie d'activation indique bien que c'est toujours de la combustion des suies dont il est question. Le cas de VSB est beaucoup plus compliqué. Quelle que soit l'étape, l'ordre augmente avec la température de réaction. Ce comportement a déjà été observé par Neeft et col. lors de la combustion du noir de carbone (Printex-U) sous 10 % d'oxygène dans l'argon [35]. Nous avons vu au chapitre II que les suies vierges B perdent environ 20 % en masse à 600 °C sous argon en raison de la dégradation thermique de la fraction organique volatile. Le traitement thermique de ces suies engendre une légère augmentation de la surface spécifique. Aussi, les analyses de solides en thermobalance sont fortement influencées par la diffusion du gaz réactif au sein du lit de suies. Il semble que notre système ne soit pas homogène aux températures étudiées et donc que la détermination des paramètres cinétiques d'oxydation de VSB soit délicat en mode isotherme. Il est donc préférable de déterminer les paramètres cinétiques de la combustion de ces suies par des méthodes utilisant des thermogrammes obtenus en mode dynamique.

Étapes	n (500 °C)	n (530 °C)	n (560 °C)	n (590 °C)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
1	0,23	0,21	0,24	0,23	152,85	2,47E6
2	0,77	0,73	0,76	0,77	153,31	8,26E6

Tableau III.6 : Paramètres cinétiques de chaque étape calculés à partir des équations (16) et (17) pour les suies VSA.

Étapes	n (500 °C)	n (530 °C)	n (560 °C)	n (590 °C)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
1	0.24	0.40	0.39	-	177.37	1,10E8
2	0.61	0.65	0.73	0.81	162.17	2,36E7

Tableau III.7 : Paramètres cinétiques de chaque étape calculés à partir des équations (16) et (17) pour les suies VSB.

5.3.2. Détermination de n_{O_2} :

Les tracés de $\ln(d\alpha/dt)$ en fonction de $\ln([O_2])$ pour des taux de conversion en suies de 0,2, 0,5 et 0,8 sont représentés sur la Figure III.21(a) pour VSA et Figure III.21(b) VSB. Pour chaque taux de conversion nous obtenons une droite de pente égale à l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène (n_{O_2}).

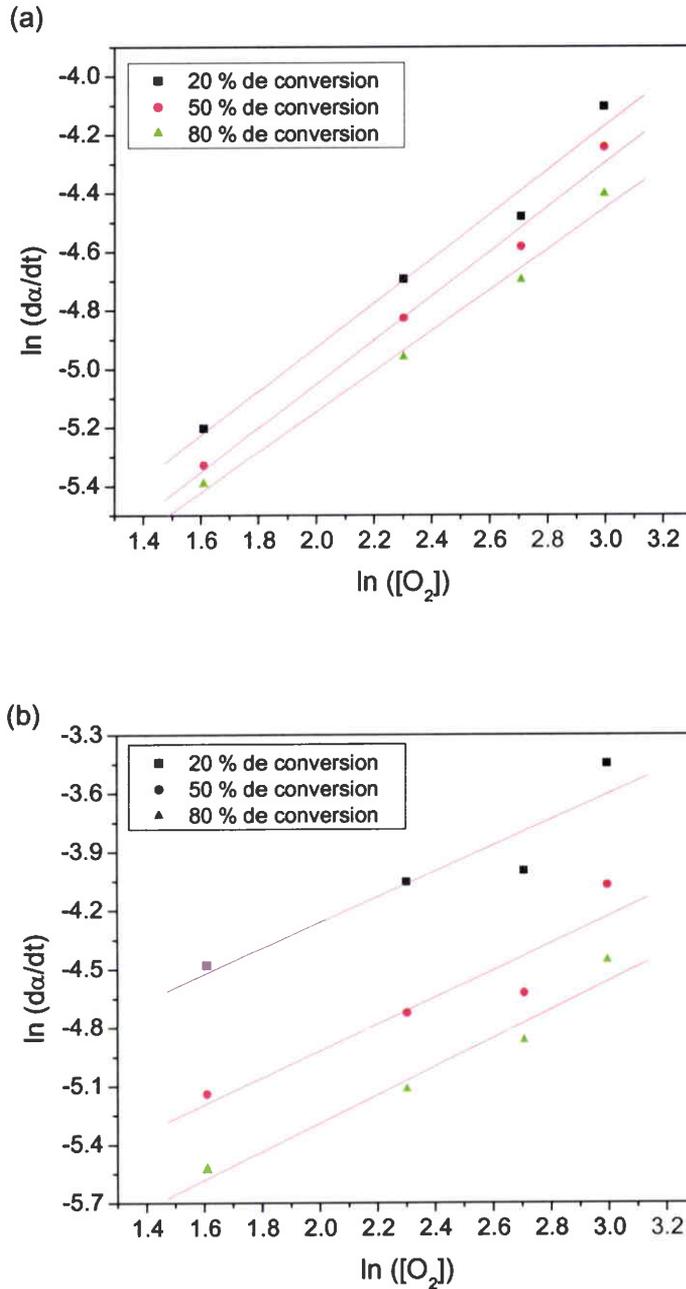


Figure III.21 : Tracés de $\ln(d\alpha/dt)$ en fonction de $\ln([O_2])$ à différents taux de conversion pour VSA (a) et VSB (b).

Les ordres par rapport à la concentration en oxygène pour VSA et VSB en fonction du degré d'avancement de la réaction sont regroupés dans le Tableau III.8. Les valeurs calculées montrent que n_{O_2} varie avec le taux de conversion des suies. Dans le cas de VSA, il varie peu mais pour VSB il augmente avec l'avancement de la réaction. Cette variation est probablement due à un changement de mécanisme de formation des gaz lors de la combustion des suies. D'un point de vue général, l'ordre moyen de la réaction par rapport à l'oxygène est

de 0,73 pour VSA et de 0,69 pour VSB. Ces valeurs sont proches de celles déterminées par Neeft et col. pour des suies diesel contenant 25 % d'hydrocarbures adsorbés (Tableau III.8) [35]. A titre d'exemple, ils ont obtenu un ordre de 1 pour du noir de carbone (Printex-U).

Echantillon	Degrés de conversion	Ordre de la réaction par rapport à l'oxygène	
		calculé	Littérature [35]
VSA	0,2	0,75	
	0,5	0,75	
	0,8	0,69	
VSB	0,2	0,66	0,76
	0,5	0,69	0,78
	0,8	0,73	0,80

Tableau III.8 : Ordre de la réaction par rapport à la concentration en oxygène calculés à partir de l'équations (19) pour les suies VSA et VSB à différents taux de conversion.

Nous pouvons donner l'équation de la vitesse de réaction des suies vierges A dans l'air grâce aux paramètres cinétiques déterminés en mode isotherme. Cette équation est de la forme :

$$-\frac{dm}{dt} = 2,47.10^6 \exp\left(\frac{-153.10^3}{RT}\right) m^{0,23} P_{O_2}^{0,73} \quad (20)$$

Pour les suies VSB, les calculs des paramètres cinétiques en mode isotherme sont perturbés par la présence d'une trop grande proportion de FOS et de FOV.

6. Effet de compensation et paramètres cinétiques :

Nous remarquons dans la littérature que les paramètres Ea et A varient fortement d'un auteur à l'autre (Tableau III.4). Une explication fournie par Marcuccilli et col. est l'influence de la diffusion du gaz réactif dans le creuset utilisé en thermobalance [37]. Cependant, l'ordre ne change pas avec la variation de Ea et A . Or, si il y a limitation par diffusion, il y a moins de gaz réactif qui parvient jusqu'aux suies et donc la vitesse de combustion diminue. D'après l'équation (21) si la vitesse d'oxydation (dm/dt) diminue alors l'ordre (n) diminue aussi.

$$\frac{dm}{dt} = km^n \quad (21)$$

Afin de voir si les paramètres de l'équation d'Arrhenius (A and Ea) de la combustion de la matrice carbonée des suies se compensent, il nous faut appliquer la relation entre A et Ea donnée par l'équation (22) [38] :

$$\ln A = bEa + c \tag{22}$$

où b et c sont des constantes.

Une des propriétés importantes d'un ensemble de réactions pour lesquelles A et Ea vérifient l'équation (22) est l'existence d'une température isocinétique (T_i) où toutes les réactions ont lieu à la même vitesse. T_i est défini par l'équation (23) :

$$T_i = b/0.008314 \tag{23}$$

La Figure III.22(a) représente le tracé de Ea en fonction de $\ln A$ déterminés pour la combustion des suies A (VSA et PTSA) en dynamique et en isotherme. La Figure III.22(b) décrit le cas des suies B (VSB et PTSB) et la Figure III.22(c) l'ensemble des suies (VSA, PTSA, VSB et PTSB). La linéarité des tracés obtenus met en évidence l'effet de compensation des paramètres cinétiques. Les coefficients de corrélation de ces droites semblent indiquer que les deux suies ont des paramètres cinétiques similaires (Tableau III.9 ligne 4).

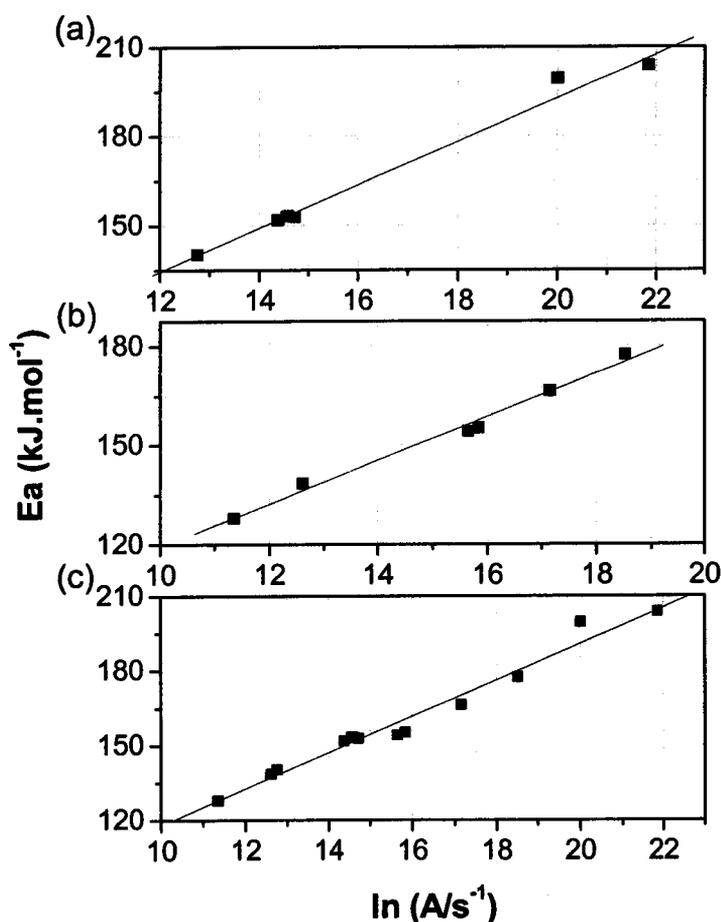


Figure III.22 : Tracés de compensation pour les paramètres d'Arrhenius obtenus pour la combustion de VSA et PTSA (a) ; VSB et PTSB (b) ; et VSA, PTSA, VSB et PTSB (c).

Echantillons	$b = RT_i$	Ordonnée à l'origine	r^2	T_i (K)
VSA et PTSA	7,26	47,42	0,9892	874
VSB et PTSB	6,58	53,33	0,9879	791
Suies A et B	7,27	45,46	0,9790	874

Tableau III.9 : Paramètres de compensation pour la combustion des suies.

Lors de la décomposition de solide, cet effet s'explique par la présence de réactions réversibles. Dans notre cas, il y a bien un équilibre qui mène à la formation de solide, c'est l'équilibre de Boudouard décrit par la réaction 24[39].



Pour Brown et Galwey, la compensation entre Ea et A est un artefact mathématique dû aux méthodes de calcul [40]. Ils ont montré que pour une série de mesures obtenues avec une montée en température (et en isotherme), il n'y a pas un triplet unique pour décrire la réaction. C'est pourquoi, d'un point de vue général, pour les suies A et B nous définissons une équation caractéristique du couple Ea et A (équations 25 et 26, respectivement pour les suies A et B).

$$\ln A = 7,26 \times Ea + 47,42 \quad (25)$$

$$\ln A = 6,58 \times Ea + 53,33 \quad (26)$$

7. Conclusions :

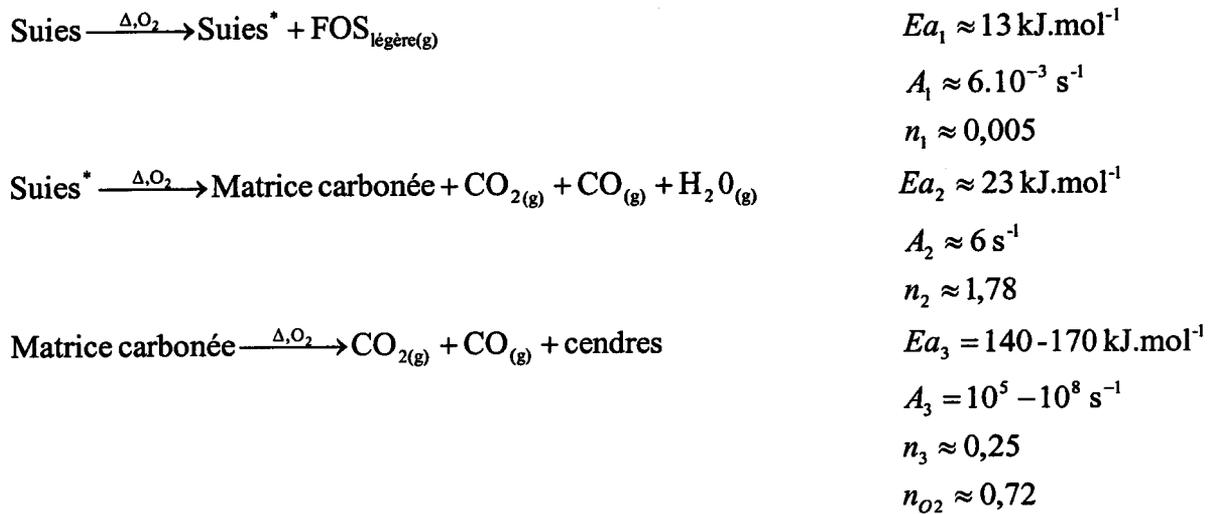
Dans ce chapitre, nous avons déterminé les paramètres cinétiques d'oxydation de différentes suies diesel en thermobalance. Les analyses ont été réalisées à la fois en mode isotherme et en mode dynamique afin de comparer et valider les résultats obtenus.

Les suies étant des systèmes solides hétérogènes de composition variable (matrice carbonée, fonctions oxygénées de surface, hydrocarbures adsorbés, inclusions minérales,...) et de structure variable, il est préférable d'utiliser la méthode de la régression non-linéaire (mode dynamique) pour déterminer les paramètres de combustion (Ea , A et n). Cependant, les analyses en mode isotherme peuvent être complémentaires, surtout pour le calcul de l'ordre par rapport à la concentration d'oxygène (n_{O_2}). Nous avons montré que les résultats obtenus permettent d'écrire l'équation de la vitesse de réaction dans l'air (équation 20) pour les suies VSA (8 % FOV).

Concernant les paramètres d'oxydation de la matrice carbonée des suies, ni la quantité de FOS, de FOV et le traitement thermique ne semblent avoir d'influence. Les valeurs

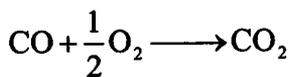
obtenues pour l'énergie d'activation (140-170 kJ.mol⁻¹) et l'ordre par rapport à la concentration d'oxygène (~ 0,72) sont en accord avec la littérature. Par contre, l'ordre de la réaction par rapport à la masse de suies (~ 0,25) diffère des valeurs de la littérature (généralement 1). Dans notre cas, l'ordre par rapport à la masse de suies est sans doute perturbé par la diffusion du gaz réactif au sein du lit de suies.

Le schéma réactionnel simplifié de l'oxydation des suies vierges sous air déduit de nos résultats est donc le suivant :

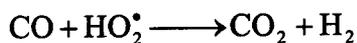


Avec les réactions d'oxydation de CO en CO₂ :

- à la surface du carbone (augmentation locale de la température) :



- en phase gaz :



avec OH[•] et HO₂[•] des radicaux liés à la présence d'eau en phase gaz [23].

- [1] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, Deep filtration and catalytic oxidation: an effective way for soot removal. *Catalysis Today* 73 (2002), p. 363-370.
- [2] B. Stanmore, P. Gilot, G. Prado, The influence of mass transfer in DTG combustion tests. *Thermochimica Acta* 240 (1994), p. 79-89.
- [3] B.R. Stanmore, P. Gilot, The influence of sample containment on the thermogravimetric measurement of carbon black reactivity. *Thermochimica Acta* 261 (1995), p. 151-164.
- [4] P. Gilot, A. Brillard, B.R. Stanmore, Geometric effects on mass transfer during thermogravimetric analysis: application to the reactivity of diesel soot. *Combustion and Flame* 102 (1995), p. 471-480.
- [5] P. Gilot, F. Bonnefoy, F. Marcucilli, G. Prado, Determination of kinetic data for soot oxidation. Modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis. *Combustion and Flame* 95 (1993), p. 87-100.
- [6] H. Schulz, G. Bandeira de Melo, F. Ousmanov, Volatile organic compounds and particulates as components of diesel engine exhaust gas. *Combustion and Flame* 118 (1999), p. 179-190.
- [7] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon* 39 (2001), p. 2247-2268.
- [8] G. Neri, L. Bonaccorsi, A. Donato, C. Milone, M.G. Musolino, A.M. Visco, Catalytic combustion of diesel soot over metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B* 11 (1997), p. 217-231.
- [9] T. Hatakeyama (éditeur), Z. Liu, *Handbook of thermal analysis*. Wiley (1998).
- [10] T. Hatakeyama (éditeur), F.X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science*. Wiley (1999).
- [11] T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 38 (1965), p. 1881-1886.
- [12] J. Flynn, L.A. Wall, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polymer Letter* 4 (1966), p. 323-328.
- [13] C.D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 285 (1961)
- [14] E. Kaisersberger, J. Opfermann, Kinetic evaluation of exothermal reactions measured by DSC. *Thermochimica Acta* 187 (1991), p. 151-158.
- [15] J. Opfermann, Kinetic Analysis using multivariate non-linear regression. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 60 (2000), p. 641-658.

- [16] V. Slovák, Determination of kinetic parameters by direct non-linear regression from TG curves. *Thermochimica Acta* 372 (2001), p. 175-182.
- [17] V.K. Rao, M.F. Bardon, R.A. Stowe, Kinetic parameters of composite propellants from thermogravimetric data. *Combustion and Flame* 102 (1995), p. 219-225.
- [18] M.V. Kok, E. Okandan, Kinetic analysis of DSC and thermogravimetric data on combustion of lignite. *Journal of Thermal Analysis* 46 (1996), p. 1657-1669.
- [19] L.M Zhang, Z.C. Tan, S.D. Wang, D.Y. Wu, Combustion calorimetric and thermogravimetric studies of graphite and coals doped with a coal-burning additive. *Thermochimica Acta* 299 (1997), p. 13-17.
- [20] R. Gopalakrishnan, M.J. Fullwood, C.H. Bartholomew, Catalysis of char oxidation by calcium minerals: Effects of calcium compound chemistry on intrinsic reactivity of doped Spherocharb and Zap chars. *Energy & Fuels* 8 (1994), p. 984-989.
- [21] G.C. Allen, M. Paul, Catalytic Effect of Vanadium, Iron and Lead Oxides on the Oxidation of Moderator Graphite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995), p. 3717-3724.
- [22] A. Joshi, R. Nimmagadda, J. Herrington, Oxidation kinetics of diamond, graphite, and chemical vapor deposited diamond films by thermal gravimetry. *Journal of Vacuum Science & Technology* 8 (1990), p. 2137-2142.
- [23] A. N. Hayhurst, M. S. Parmar, Does solid carbon burn in oxygen to give the gaseous intermediate CO or produce CO₂ directly? Some experiments in a hot bed of sand fluidized by air. *Chemical Engineering Science* 53 (1998), p. 427-438 .
- [24] C. Li, T.C. Brown, Carbon oxidation kinetics from evolved carbon oxide analysis during temperature-programmed oxidation. *Carbon* 39 (2001), p. 725-732.
- [25] B. Andričić, T. Kovačić, I. Klarić, Kinetic analysis of the thermooxidative degradation of poly(vinyl-chloride) in poly(vinyl chloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene blends 2. Nonisothermal degradation. *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003), p. 265-270.
- [26] B. Derenaika, D. Uner, A simplified approach to determine the activation energies of uncatalyzed and catalyzed combustion of soot. *Applied Catalysis B* 40 (2003), p. 219-229.
- [27] S. Collura, N. Chaoui, A. Koch, J.V. Weber, On the composition of the soluble organic fraction and its influence during the combustion of exhaust diesel soot. *Carbon* 40 (2002), p. 2268-2270.
- [28] M.F. Gómez-Rico, I. Martín-Gullón, A. Fullana, J.A. Conesa, R. Font, Pyrolysis and combustion kinetics and emissions of waste lube oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68-69 (2003), p. 527-546.

- [29] J.O. Jaber, S.D. Probert, Non-isothermal thermogravimetry and decomposition kinetics of two Jordanian oil shales under different processing conditions. *Fuel Processing Technology* 63 (2000), p. 57-70.
- [30] K. Otto, M.H. Sieg, M. Zinbo, L. Bartosiewicz, The oxidation of soot deposits from diesel engines. SAE paper 800336 (1980).
- [31] Z.N. Mogaka, V.W. Wong, S.M. Shahed, Performance and regeneration characteristics of a cellular ceramic diesel particulate trap. SAE Paper 820272 (1982).
- [32] N. Miyamoto, Z. Hou, A. Harada, H. Ogawa, T. Murayama, Characteristics of diesel soot suppression with soluble fuel additives. SAE paper 871612 (1987).
- [33] N. Miyamoto, Z. Hou, H. Ogawa, Catalytic effects of metallic fuel additives on oxidation characteristics of trapped diesel soot. SAE paper 881224 (1988).
- [34] R.D. Cuthbertson, H.C. Stinton, R.W. Wheeler, The use of thermogravimetric analyser for the investigation of particulates and hydrocarbons in diesel engine exhaust. SAE paper 790814 (1979).
- [35] J.P.A. Neeft, T.X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, J.A. Moulijn, Kinetics of the oxidation of diesel soot. *Fuel* 76 (1997), p. 1129-1136.
- [36] P. Gilot, F. Bonnefoy, F. Marcucilli, G. Prado, Determination of kinetic data for soot oxidation. Modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis. *Combustion and Flame* 95 (1993), p. 87-100.
- [37] F. Marcuccilli, P. Gilot, B.R. Stanmore, G. Prado, Experimental and theoretical study of diesel soot reactivity. In: Twenty-fifth international symposium on combustion, The Combustion Institute, Philadelphia (1994), p. 619-626.
- [38] A.K Galwey, M.E. Brown, Arrhenius parameters and compensation behaviour in solid-state decompositions. *Thermochimica Acta* 300 (1997), p. 107-115.
- [39] J. Onsgaard, S.V. Hoffmann, P.J. Godowski, P. Moller, J.B. Wagner, A. Groso, A. Baraldi, G. Comelli, G. Paolucci, Dissociation of CO and formation of carbonate on a stepped, K-modified Cu(115) surface. *Chemical Physics Letters* 322 (2000), p. 247-254.
- [40] M.E. Brown, A.K. Galwey, The significance of "compensation effects" appearing in data published in "computational aspects of kinetics analysis": ICTAC project, 2000. *Thermochimica Acta* 387 (2002), p.173-183.

Chapitre IV

Réactivité des suies en présence d'un catalyseur

Chapitre IV : Réactivité des suies en présence d'un catalyseur

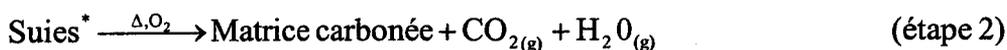
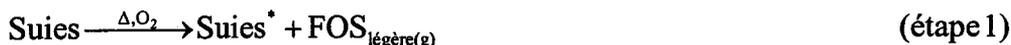
1. Introduction :

Afin de réduire les émissions de suies, les constructeurs automobiles développent de nouveaux types de filtres à particules (FAP) qui ont l'avantage d'être catalysés [1, 2 et 3]. Le système catalytique doit présenter une stabilité mécanique sous l'effet d'éventuels chocs thermiques. Parmi les différents systèmes envisagés, nous étudierons seulement le cas d'un monolithe en céramique pour la filtration des suies et d'un catalyseur déposé dans les pores de la céramique.

La mise au point d'un tel système de piégeage est nécessaire pour éviter tout problème de perte de charge dû à l'accumulation rapide de particules dans les canaux du filtre. Une des solutions est la combustion/gazéification des suies par l'oxygène en excès dans les moteurs diesel. Cependant, dans des conditions non catalysées la combustion totale des particules carbonées n'est effective qu'à des températures supérieures à 550 °C (cf. chapitre III). Comme la température d'un échappement diesel conventionnel se situe entre 300 et 400 °C (en conditions de roulage moyen), il est nécessaire d'utiliser un catalyseur pour espérer brûler ces particules dans le FAP [4]. Une solution prometteuse est l'oxydation des suies par le NO₂ dont le pouvoir oxydant serait largement supérieur à celui de l'oxygène [5]. Mais, dans les gaz d'échappement de moteur diesel, NO est l'oxyde d'azote (NO_x) majoritaire en raison de l'équilibre thermodynamique ($2 \text{NO}_2 \leftrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$) qui à cette température défavorise la formation NO₂ [6 et 7]. Or, NO n'est pas supposé actif pour l'oxydation des suies [8]. Il est donc nécessaire d'oxyder catalytiquement NO en NO₂ grâce à des métaux nobles comme le platine ou le palladium [9]. Le NO₂ formé oxyde la suie en libérant NO qui peut être catalytiquement régénéré en NO₂, ce qui permet un usage optimal de cet oxydant en dépit des faibles concentrations présentes dans les gaz d'échappement (quelques centaines de ppm) [10].

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet d'un catalyseur d'oxydation de type Pt/CeO₂-ZrO₂ fourni par Renault SA sur la réactivité des suies diesel dans l'air et dans un mélange composé de 10 % d'oxygène et 700 ppm de NO₂ dans l'argon. Dans un premier temps, nous rappelons les échantillons étudiés dans ce chapitre (suies et catalyseurs) ainsi que la méthode adoptée de préparation des mélanges suies-catalyseur. Ensuite, la stabilité thermique de ce catalyseur sous différentes atmosphères est discutée afin de pouvoir étudier la

réactivité des suies en présence du catalyseur. Une analyse cinétique formelle de la réaction catalysée suies-NO₂ est faite et les paramètres cinétiques sont déterminés selon le schéma réactionnel défini dans le chapitre III :



Ici, nous nous intéresserons principalement à l'étape 3 qui est l'étape principale et correspond à la combustion/gazéification de la suie. L'influence du catalyseur va donc se remarquer sur les paramètres cinétiques de l'étape 3. Nous n'avons pas cherché dans ce travail à proposer des mécanismes réactionnels correspondants, nous discuterons des résultats obtenus en fonctions de certains mécanismes connus et décrits dans la littérature.

2. Echantillons :

2.1. Suies :

Les deux suies étudiées sont celles décrites dans le chapitre II (VSA et VSB). Ces échantillons n'ont subi aucun post-traitement.

2.2. Catalyseur :

Nous avons étudié un catalyseur commercial fourni par Renault SA. Il est composé d'un support de type cérine-zircone (CeO₂-ZrO₂) et d'une phase active sous forme de platine supporté (Pt). Les proportions de chaque constituant ne nous ont pas été communiquées.

La cérine est utilisée pour ses propriétés oxydo-réductrices intéressantes en oxydation. L'existence de deux degrés d'oxydation du cérium Ce⁴⁺/Ce³⁺ implique l'existence d'une non-stoechiométrie et la présence de vacances électroniques permettant de capter des atomes d'oxygène [11, 12 et 13]. L'incorporation de la zircone dans une solution solide avec CeO₂ augmente le pouvoir tampon vis-à-vis de l'oxygène [12 et 14] et stabilise les particules de cérine contre le frittage thermique [12]. Aussi, ce support (CeO₂-ZrO₂) permet d'avoir une très bonne dispersion du platine sur le catalyseur [15]. D'après Marques et col., dans un

catalyseur de type Pt/CeO₂- ZrO₂ le platine se trouve sous la forme Pt^{x+} [16]. Ici, le rôle principal du platine est d'assurer la conversion du monoxyde d'azote (NO) en dioxyde d'azote (NO₂) et aussi il assure l'oxydation des HC et CO (fonction catalyseur d'oxydation). Le NO₂ ainsi formé oxyde les suies en libérant du dioxyde ou du monoxyde de carbone et du NO qui est à nouveau recyclé en NO₂ grâce au catalyseur, ce qui permet un usage optimal des capacités oxydantes de NO₂.

2.3. Mélange suies-catalyseur :

Van Setten et col. ont montré que le contact entre les suies et le catalyseur joue un rôle primordiale sur les résultats observés par oxydation programmée en température [17]. Cette étude a mis en évidence que les mélanges physiques effectués au laboratoire à l'aide d'une spatule et d'une bouteille pouvaient être utilisés pour étudier les réactions qui ont lieu dans un FAP catalysé. Aussi, ces mélanges sont très simples à réaliser.

C'est pourquoi, nous avons choisi de mélanger les suies et le catalyseur dans un pilulier en introduisant une masse cinq fois plus importante de catalyseur que de suies pour qu'il y ait un bon contact entre ces derniers, le catalyseur étant plus dense que les suies. Les expériences avec les suies seules sont effectuées en remplaçant le catalyseur par du carbure de silicium (SiC) dans les mêmes proportions (en masse) afin d'avoir des conditions de diffusion (gaz + chaleur) proches des expériences catalysées [18 et 19].

Des images par microscopie électronique à balayage (MEB Hitachi, cf. chapitre II) ont été enregistrées sur le mélange suies-catalyseur. La Figure IV.1, représentant un cliché en mode électron rétrodiffusé du mélange VSB-catalyseur, montre que le catalyseur (zones claires) se fixe autour des agglomérats de suies (zones sombres). Le catalyseur est composé de particules de différentes tailles dont certaines font environ 15 µm. D'après le cliché, il semblerait que les suies soient relativement bien dispersées au sein du catalyseur et qu'il y ait un contact entre les suies et le catalyseur.

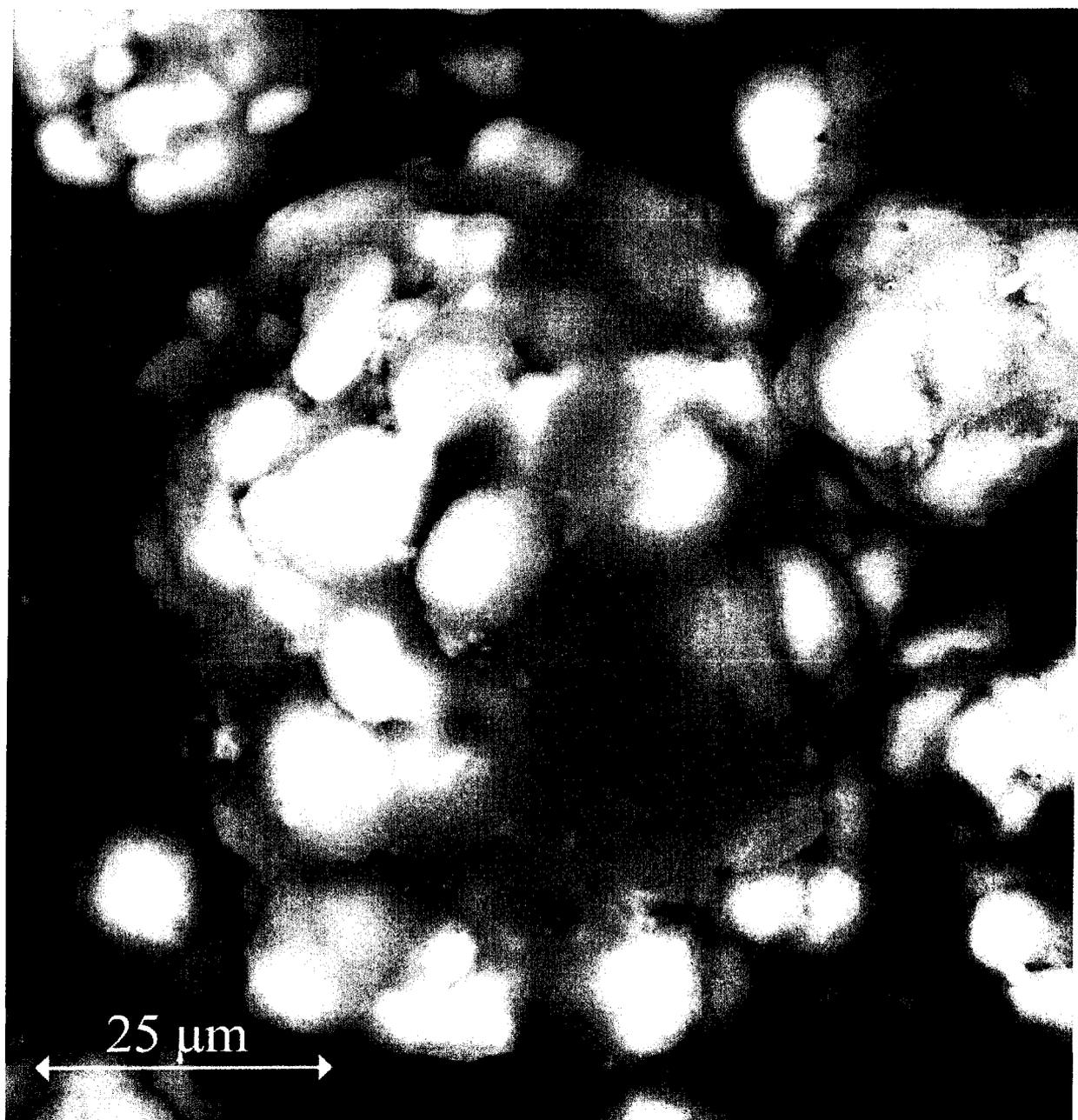


Figure IV.1 : Image par microscopie électronique à balayage du mélange suies B-catalyseur (mode électron rétrodiffusé).

3. Oxydation catalytique des suies sous air :

3.1. Stabilité du catalyseur :

Le comportement thermique du catalyseur seul sous différentes atmosphères ($60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ d'Ar, air et $10 \% \text{ O}_2 + 700 \text{ ppm NO}_2/\text{Ar}$) est étudié en thermobalance (Mettler Toledo SDTA 851). Les concentrations en O_2 et NO_2 sont ajustées à l'aide d'un diluteur

massique (Calibrage). Une masse de 50 mg de catalyseur est placée dans la thermobalance et est chauffée de 25 °C jusqu'à 900 °C à la vitesse de 10 °C.min⁻¹.

Les thermogrammes obtenus sont représentés sur la Figure IV.2. Sous atmosphère inerte, la masse de catalyseur diminue avec l'augmentation de la température, c'est-à-dire que le catalyseur libère des composés adsorbés à sa surface jusqu'à 900 °C. Il y a une première perte de masse (endothermique) qui est due à l'évaporation de l'eau adsorbé sur le catalyseur en dessous de 150-200 °C (DTG_{max} = 67 °C). Jusqu'à 300-400 °C, il y a aussi une perte d'eau d'hydratation, de diverses espèces adsorbées ou encore d'impuretés liées à la préparation du catalyseur. Au dessus de 600 °C, le catalyseur subit une seconde perte de masse dont l'origine ne sera pas discutée ici, ne connaissant pas la méthode exacte de préparation

Sous air, le profil observé est globalement le même. Cependant, à partir de 150 °C, le thermogramme correspondant se trouve légèrement au dessus de celui enregistré sous argon. Ce phénomène peut s'expliquer par un gain en masse d'oxygène pendant la réaction. Il est connu qu'en raison de sa non-stoechiométrie la cérine peut adsorber de l'oxygène au-delà de 400 °C [4]. La prise de masse en dessous de cette température pourrait alors être attribuée soit à la chimisorption dissociative de l'oxygène sur le platine ou encore à l'effet de la zircone qui augmenterait le pouvoir tampon de la cérine vis-à-vis de l'oxygène.

Nous détaillerons le thermogramme obtenu sous 10 % O₂ + 700 ppm NO₂/Ar dans la partie 4.1.

Ainsi, pour avoir la perte de masse réelle lorsque les expériences d'oxydation des suies sont réalisées en mélange avec le catalyseur, il faut soustraire les pertes de masse du catalyseur seul à celles obtenues avec le mélange dans les mêmes conditions (gaz, creuset, rampe de température,...).

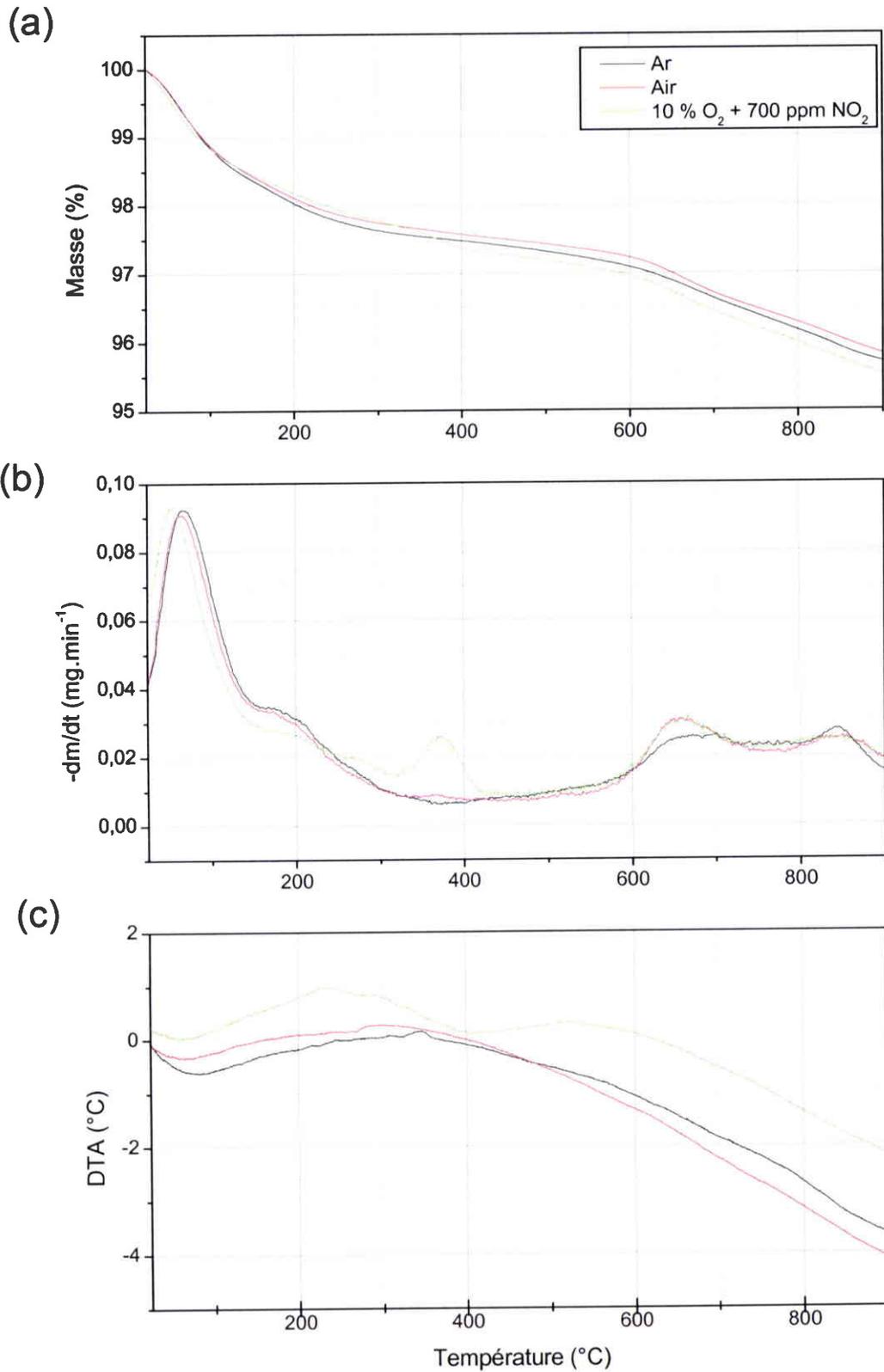


Figure IV.2 : (a) Thermogrammes (10 °C.min⁻¹) du catalyseur (Pt/CeO₂-ZrO₂) sous argon, air et 10 % O₂-700 ppm NO₂/Ar (60 ml.min⁻¹) avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

3.2. Réactivité des suies en présence de catalyseur dans l'air :

La combustion des suies dans l'air en présence ou non du catalyseur est étudiée en thermobalance (Mettler Toledo SDTA 851). Ces expériences sont effectuées avec une masse de 60 mg d'échantillon correspondant à 10 mg de suies et 50 mg de catalyseur pour les réactions catalysées. Pour les réactions non catalysées, un blanc est réalisé avec 10 mg de suies et 50 mg de SiC afin de se placer dans des conditions similaires de diffusion. Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées pour l'étude de la stabilité thermique du catalyseur dans l'air. Les thermogrammes obtenus en présence du catalyseur sont recalculés en tenant compte de la perte de masse du catalyseur seul.

Les thermogrammes obtenus sont représentés sur la Figure IV.3 pour VSA et sur la Figure IV.4 pour VSB. Dans le Tableau IV.1 sont rassemblées les températures à 5, 50, 95 % de perte de masse, aux vitesses maximales d'oxydation ($-dm/dt_{max}$) et aux différences de température maximales (DTA_{max}) déterminées à l'aide de ces thermogrammes.

Echantillons	T° à 5 % (°C)	T° à 50 % (°C)	T° à 95 % (°C)	T° à $-dm/dt_{max}$ (°C)	T° à DTA_{max} (°C)
VSA + SiC	385	608	656	637	640
VSA + catalyseur	284	559	638*	562	564
VSB + SiC	300	576	621*	592	599
VSB + catalyseur	258	535	612*	567	564

* ou en fin de réaction ($dm/dt \sim 0$) dans le cas de réaction dont la perte de masse totale est inférieure à 95 %

Tableau IV.1 : Températures à 5, 50 et 95 % de perte de masse, aux vitesses maximales d'oxydation ($-dm/dt_{max}$) et aux différences de température maximales (DTA_{max}) dans la combustion des suies VSA et VSB avec et sans catalyseur dans l'air à $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

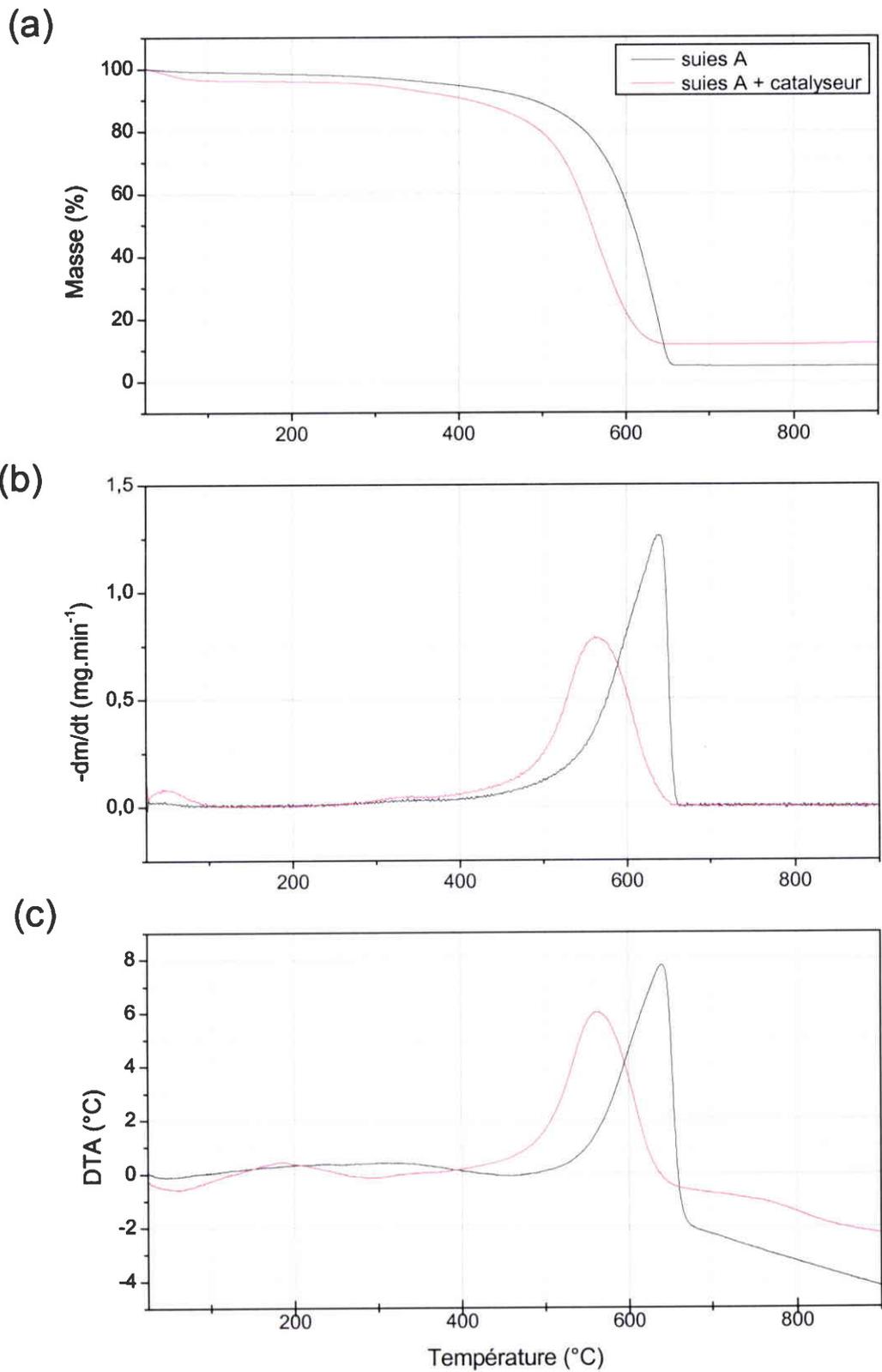


Figure IV.3 : (a) Thermogrammes (10 °C.min⁻¹) des suies vierges A (VSA) sous air (60 ml.min⁻¹) avec et sans catalyseur avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

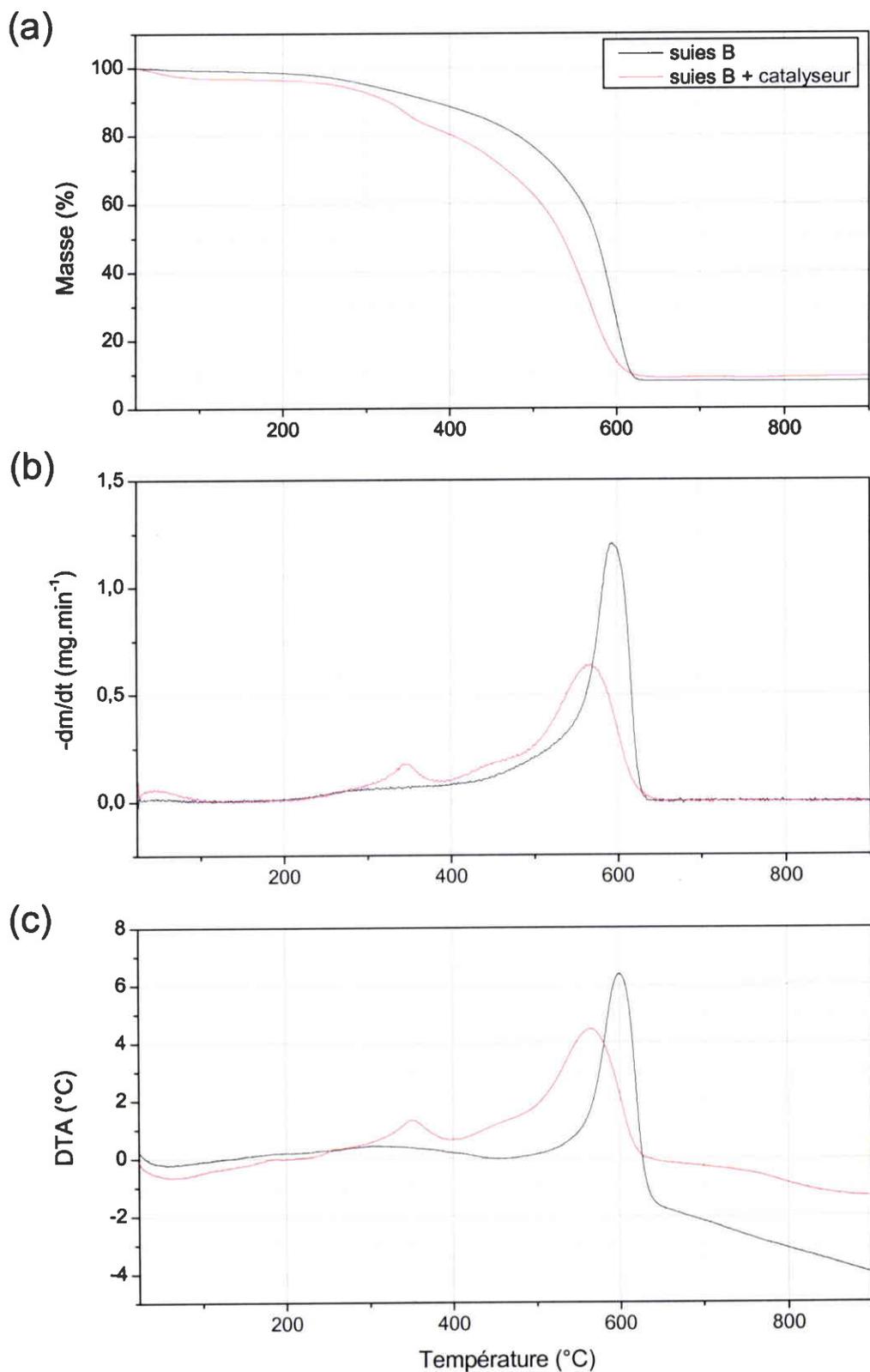


Figure IV.4 : (a) Thermogrammes (10 °C.min⁻¹) des suies vierges B (VSB) sous air (60 ml.min⁻¹) avec et sans catalyseur avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

Les oxydations catalysées et non catalysées présentent des pertes de masse initiales et finales différentes. Les faibles écarts peuvent être dus à la teneur en eau adsorbée sur le catalyseur et la teneur en cendres qui varient d'un échantillon de suies à l'autre. Pour les mélanges suies-catalyseur, la perte de masse principale (étape de combustion des suies) débute avant celle des échantillons de suies non catalysées. Cette activité catalytique est mieux visible sur les courbes de DTG (b) et de DTA (c). Les maxima de ces deux signaux se déplacent vers les basses températures lorsque les suies sont en mélange avec le catalyseur. A la vitesse maximale d'oxydation, la température diminue de 637 °C à 562 °C pour VSA en présence du catalyseur (amélioration de 75 °C). Dans le cas de VSB, ce progrès n'est que de 25 °C. Cependant, il convient de noter que la température à la vitesse maximale d'oxydation pour les deux suies en présence de catalyseur est sensiblement identique (562 °C pour VSA et 567 °C pour VSB). Compte tenu de ces résultats, nous pouvons affirmer que ce catalyseur diminue sensiblement la température de combustion des suies dans l'air.

De plus, seulement dans le cas des suies vierges B (VSB), le catalyseur induit une perte de masse supplémentaire à plus faible température (~ 350 °C). D'après la courbe de DTA (Figure IV.4(c)), cette réaction est exothermique. Il pourrait s'agir de réactions de décomposition et d'oxydation de la FOS ou de certaines fonctions oxygénées peu stables comme les carboxyles ou les anhydrides ($DTG < 0$ et $DTA > 0$) [20]. Compte tenu de la faible teneur en FOS de VSA (6 %), il est possible que la perte de masse due à la décomposition de ces composés adsorbés sous l'influence du catalyseur ne soit pas expérimentalement observable sur les thermogrammes.

Dans le Tableau IV.2 sont reportés les paramètres cinétiques des suies vierges A et B en présence ou non de catalyseur. Ces paramètres ont été déterminés conformément à la méthode présentée dans le chapitre III en appliquant une régression non-linéaire sur les thermogrammes obtenus à l'aide du schéma réactionnel M1. Les étapes 1 et 2 sont complexes (étape 1 : évaporation et étape 2 : décomposition/oxydation des FOS et fonctions oxygénées) et consistent en une succession d'étapes parallèles plus ou moins bien identifiées. Le catalyseur est susceptible de diminuer la température de certaines réactions et de changer éventuellement la sélectivité pour l'obtention de certains produits. Aussi, nous avons choisi de nous focaliser principalement sur l'effet du catalyseur pour l'étape 3 relative à l'oxydation de la matrice carbonée des suies. Ainsi, pour les suies A l'influence du catalyseur n'est pas visible sur l'énergie d'activation. La valeur calculée pour le mélange VSA + catalyseur est même légèrement plus élevée que pour le mélange avec le SiC (139,20 kJ.mol⁻¹ et 148,83

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement sans et avec catalyseur). En revanche, pour les suies B, le catalyseur a pour effet de diminuer l'énergie d'activation ($160,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $137,88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement sans et avec catalyseur). Le changement le plus important est l'augmentation de l'ordre de la réaction par rapport à la masse de suies. Dans le cas des suies vierges A, l'ordre passe de 0,29 à 1,12 en présence de catalyseur et pour VSB de 0,26 à 0,85. Le catalyseur induit un changement des mécanismes réactionnels.

Etape	Paramètres	VSA + SiC	VSA + catalyseur	VSB + SiC	VSB + catalyseur
1	Ea ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	11,58	29,17	15,45	15,89
	A (s^{-1})	4,20E-3	0,19	9,04E-3	1,30E-2
	n	2,76E-02	0,34	9,13E-03	0,12
	masse perdue (%)	7,05	9,94	10,32	8,49
2	Ea ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	36,40	29,10	28,22	71,94
	A (s^{-1})	1,17	0,11	25,25	3,91E3
	n	1,12	0,50	1,97	0,37
	masse perdue (%)	4,25	8,60	14,66	21,54
3	Ea ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	139,20	148,83	160,63	137,88
	A (s^{-1})	3,59E5	1,27E7	1,57E7	1,52E6
	n	0,29	1,12	0,26	0,85
	masse perdue (%)	84,03	75,51	66,92	60,71
Coefficient de corrélation		0,9999	0,9999	0,9999	0,9999

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques globaux déterminés avec la méthode de la régression non linéaire et le mécanisme M1.

L'action des différents sites catalytiques est résumée par la Figure IV.5. Dans ce cas, l'oxyde de cérium et le platine participent à l'oxydation des suies dans l'air. Les deux premiers mécanismes (Figure IV.5 A et B), sont de type « Mars et Van Krevelen » [21, 22 et 23]. Lorsque l'oxyde de cérium est en contact avec les suies, il se passe une oxydation catalysée « directe » avec échange d'un atome d'oxygène par réduction de la cérine (Figure IV.5 A) [12 et 13]. De plus, le platine s'oxyde et joue le rôle de dissociateur de la molécule d'oxygène (Figure IV.5 B et C). L'oxygène ainsi dissocié peut réagir avec les suies si les deux parties sont directement en contact (Figure IV.5 B).

L'autre type de mécanisme correspond à un phénomène de « spill-over » (migration des atomes d'oxygène) [3, 24 et 25]. Dans ce cas, le platine transfère un atome d'oxygène dissocié au support de catalyseur $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Figure IV.5 C). L'oxygène peut alors migrer de lacune en lacune à la surface de l'oxyde de cérium jusqu'à être transféré aux suies pour réagir [24, 26 et 27].

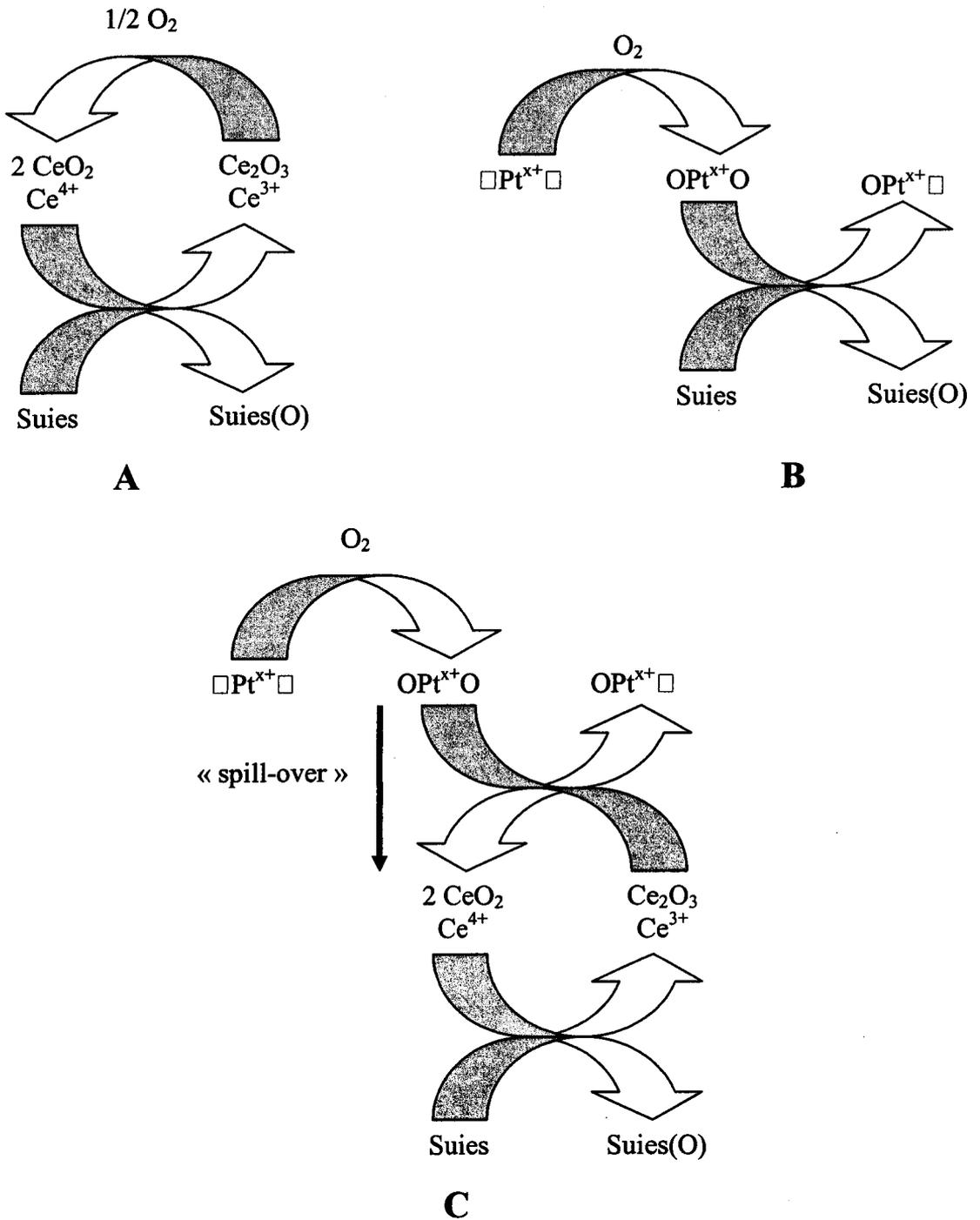


Figure IV.5 : Rôle de l'oxyde de cérium et du platine dans l'oxydation des suies sous air.

A : Oxydation directe des suies par le cérium

B : Oxydation directe des suies par platine

C : Oxydation des suies par le cérium avec l'oxygène dissocié sur le platine

D'après les mécanismes que nous avons décrits, le catalyseur nécessite d'être en contact avec les suies pour être efficace dans l'air.

4. Oxydation catalytique des suies sous 700 ppm de NO₂ et 10 % d'oxygène dans l'argon :

4.1. Réactivité du catalyseur seul :

Le thermogramme représentant l'évolution de la masse du catalyseur Pt/CeO₂-ZrO₂ sous 10 % O₂ + 700 ppm NO₂ dans l'argon est donné sur la Figure IV.2. Par comparaison avec l'expérience réalisée sous argon et sous air, le thermogramme du catalyseur sous ce mélange montre une perte de masse supplémentaire (0,3 %) entre 320 et 410 °C. Au-delà de cette température, le profil est comparable à ceux obtenus sous argon et sous air. Des études de la littérature ont montré que NO₂ réagit avec CeO₂ à basse température pour donner des nitrites et nitrates de cérium, et transférer un atome d'oxygène à une lacune [4]. Dans notre cas, ceci peut expliquer la perte de masse moins importante du catalyseur avant 320 °C (par comparaison avec l'expérience sous argon). Au dessus de cette température, les espèces adsorbées se décomposeraient en donnant NO₂ et des sites peroxydes ou superoxydes de surface pouvant libérer de l'oxygène « actif » [4]. Ceci pourrait expliquer la perte de masse observée entre 320 et 410 °C.

4.2. Réaction avec 700 ppm de NO₂ et 10 % d'oxygène dans l'argon :

L'oxydation des suies dans un mélange gazeux contenant 700 ppm de NO₂ et 10 % d'oxygène dans l'argon en présence ou non du catalyseur est étudiée en thermobalance (Mettler Toledo SDTA 851). Ces expériences ont été réalisées avec une masse de 60 mg d'échantillon ce qui, comme dans le cas des réactions sous air, correspond à 10 mg de suies et 50 mg de SiC ou de catalyseur pour les réactions catalysées. Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées pour l'étude de la stabilité thermique du catalyseur dans ce même mélange.

Les thermogrammes obtenus sont représentés sur la Figure IV.6 pour VSA et sur la Figure IV.7 pour VSB.

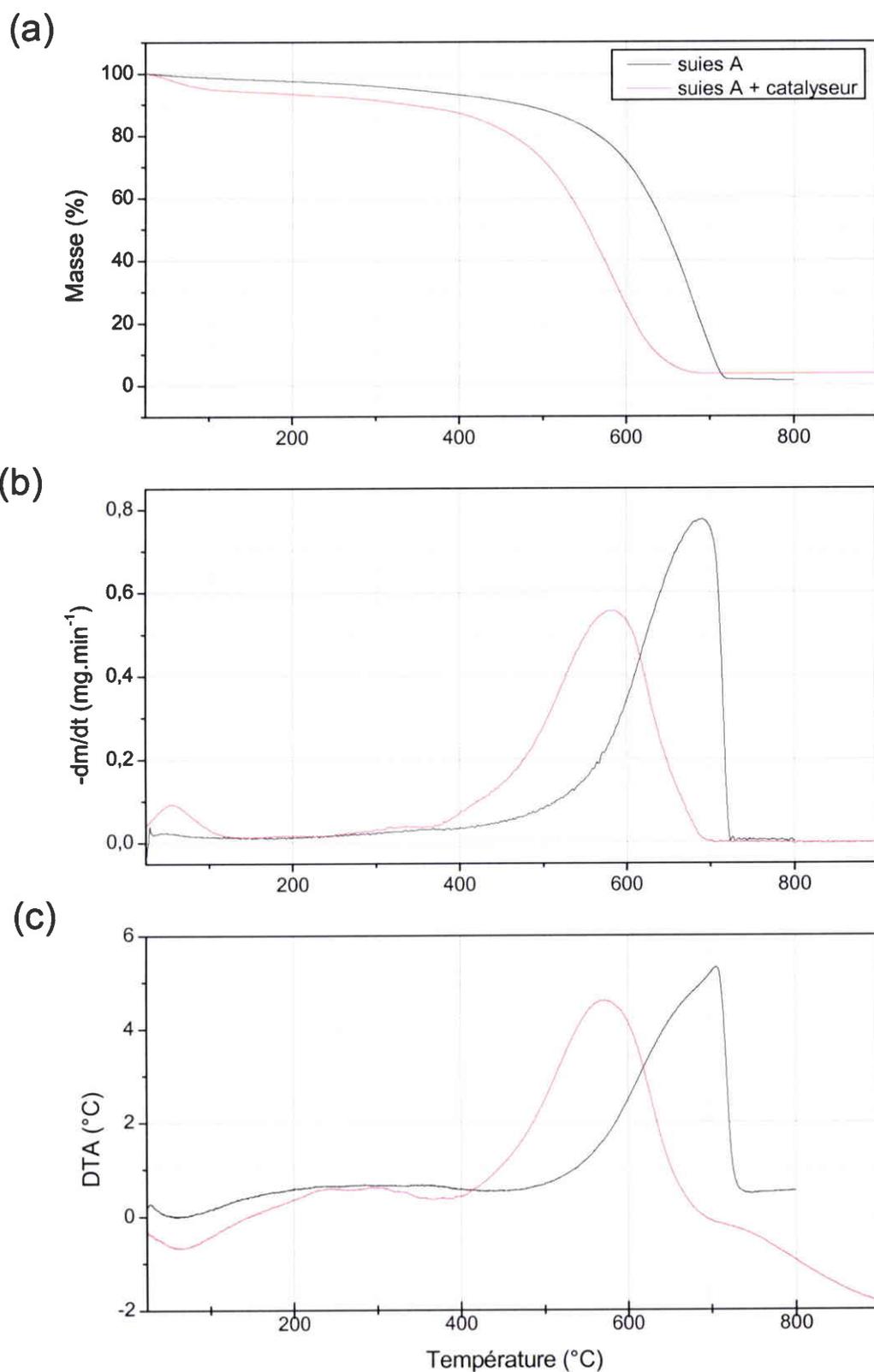


Figure IV.6 : (a) Thermogrammes (10 °C.min⁻¹) des suies vierges A (VSA) sous 700 ppm NO₂ et 10 % d'oxygène dans l'argon (60 ml.min⁻¹) avec et sans catalyseur avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

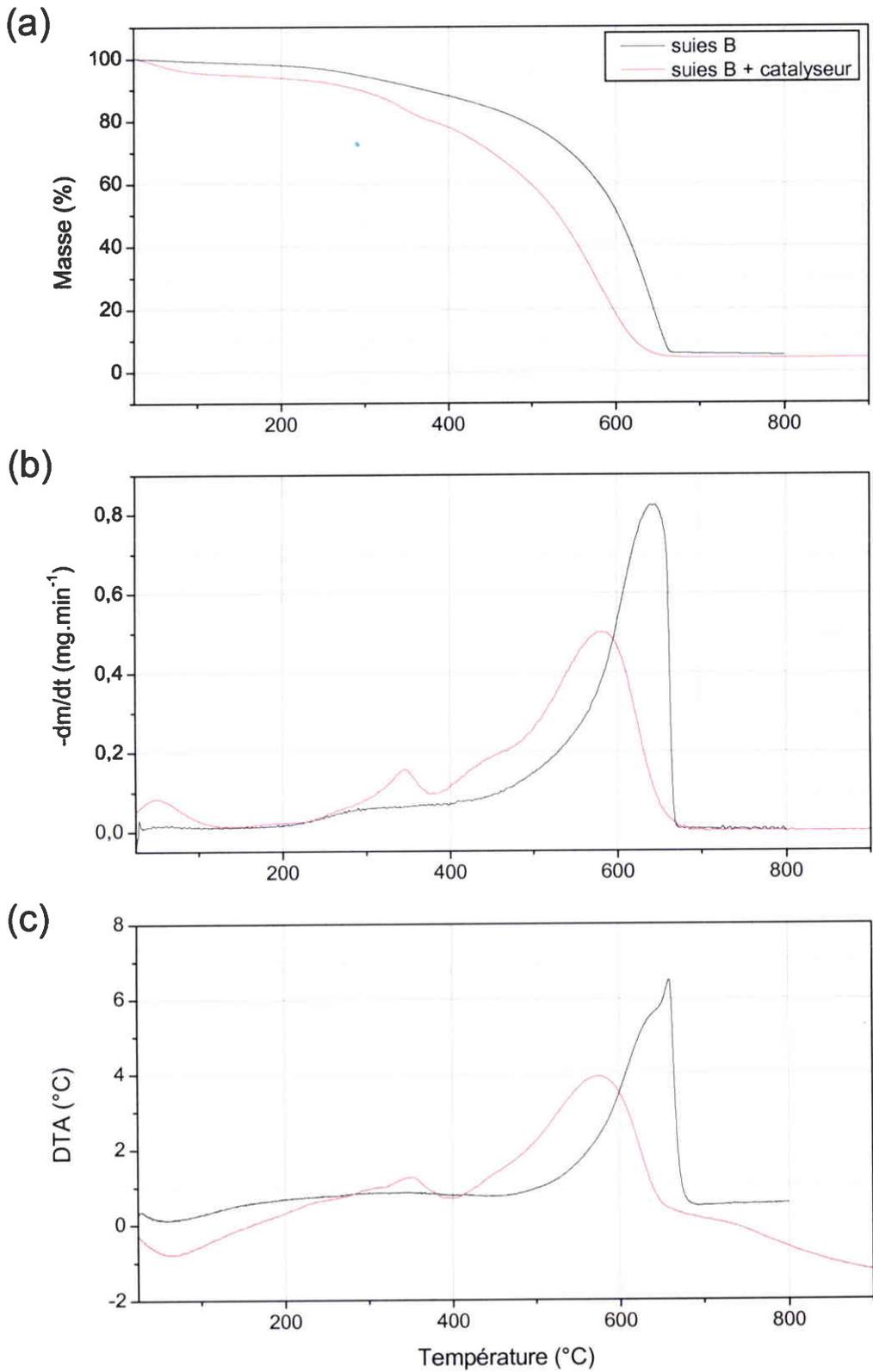


Figure IV.7 : (a) Thermogrammes (10 °C.min⁻¹) des suies vierges B (VSB) sous 700 ppm NO₂ et 10 % d'oxygène dans l'argon (60 ml.min⁻¹) avec et sans catalyseur avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.

Dans le Tableau IV.3 sont rassemblées les températures à 5, 50, 95 % de perte de masse, aux vitesses maximales d'oxydation ($-dm/dt_{max}$) et aux différences de température maximales (DTA_{max}) déterminées à l'aide de ces thermogrammes. De la même manière que dans l'air, la perte de masse principale des mélanges suies-catalyseur débute avant celle des échantillons de suies non catalysées. Sur les courbes de DTG (b) et de DTA (c) cette activité catalytique est mise en évidence par un déplacement des maxima de ces deux signaux vers les basses températures. La température à la vitesse maximale d'oxydation diminue de 691 °C à 581°C pour VSA en présence du catalyseur (amélioration de 110 °C). Pour VSB, le catalyseur abaisse cette température de 59 °C. Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus sous air où l'amélioration était de 75 °C pour VSA et de 25 °C pour VSB. La diminution de la température d'oxydation peut s'expliquer par l'action oxydante de NO_2 qui contrôle la réaction de gazéification des suies vers 400-500 °C [4]. En effet, la réaction qui a lieu est la suivante :



Comme le montre la Figure IV.8, NO est ensuite régénéré en NO_2 grâce à l'action catalytique du platine (et peut être dans une moindre mesure de la cérine).

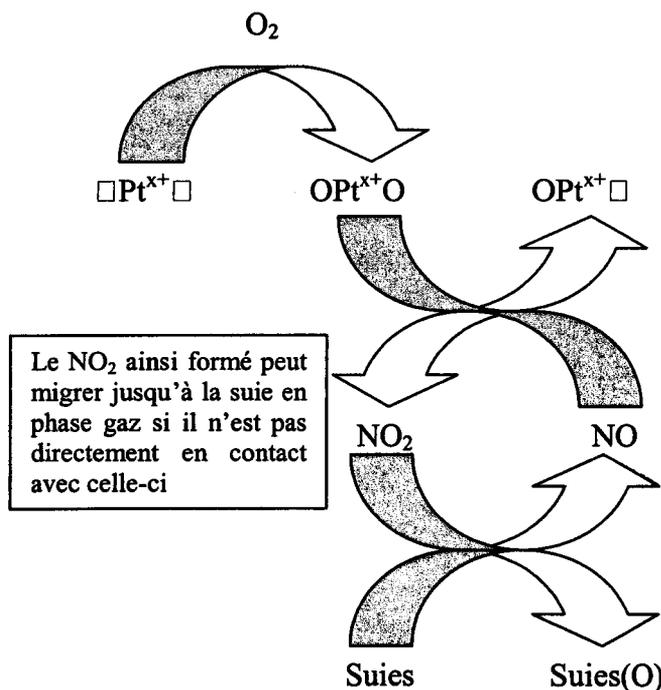


Figure IV.8 : Rôle du platine dans l'oxydation de NO en NO_2 et l'oxydation accélérée des suies.

Il est également possible que l'oxygène « actif » libéré lors de la décomposition thermique des sites peroxydes et superoxydes en surface de CeO₂ contribue à l'augmentation de la vitesse d'oxydation. Aux plus hautes températures, la réaction d'oxydation des suies est contrôlée par la concentration d'oxygène dans le milieu réactionnel conformément aux mécanismes énoncés sur la Figure IV.5 [4]. Ceci pourrait expliquer le fait que les températures à $-dm/dt_{max}$ (Tableau IV.1 et Tableau IV.3) soient du même ordre de grandeur sous air (20 % d'O₂) et sous 10 % O₂ et 700 ppm de NO₂. En d'autres termes, il semble qu'en présence de catalyseur, une très faible concentration en NO₂ (700 ppm) est presque aussi oxydante qu'une concentration de 10 % d'oxygène (100000 ppm).

Echantillons	T° à 5 % (°C)	T° à 50 % (°C)	T° à 95 % (°C)	T à $-dm/dt_{max}$ (°C)	T° à DTA _{max} (°C)
VSA + SiC	336	646	710	691	706
VSA + catalyseur	98	555	665	581	573
VSB + SiC	287	602	662*	640	659
VSB + catalyseur	117	530	652	581	574

* ou en fin de réaction ($dm/dt \sim 0$) dans le cas de réaction dont la perte de masse totale est inférieure à 95 %

Tableau IV.3 : Températures à 5, 50 et 95 % de perte de masse, aux vitesses maximales d'oxydation ($-dm/dt_{max}$) et aux différences de température maximales (DTA_{max}) dans la combustion des suies VSA et VSB avec et sans catalyseur sous 700 ppm NO₂ et 10 % d'oxygène dans l'argon à 10 °C.min⁻¹.

Pour les suies vierges B (VSB), le catalyseur induit une perte de masse supplémentaire à plus faible température (~ 350 °C). Ce phénomène a déjà été observé sous air pour ce même échantillon. Quel que soit l'atmosphère à laquelle l'échantillon est soumis, cette température est d'environ 350 °C. Or, cette perte de masse n'est pas visible pour l'échantillon VSA contenant trois fois moins de FOS (6 %). Donc, il semblerait que le NO₂ libéré par la décomposition des espèces adsorbées sur la cérine (entre 320 et 410 °C) ne soit pas à l'origine de ce phénomène. Farrauto et Voss expliquent ce phénomène par l'action catalytique du platine sur l'oxydation de la FOS [28]. La réaction qui a lieu à cette température est la suivante :



Cette réaction peut aussi être complétée par la dégradation des fonctions oxygénées des suies sous l'effet du platine et de la température.

Dans le Tableau IV.4 sont reportés les paramètres cinétiques des suies vierges A et B en présence ou non de catalyseur déterminés de la même manière que pour les réactions sous air. Ici encore, nous ne commenterons que les paramètres obtenus pour l'étape 3, c'est-à-dire l'oxydation de la matrice carbonée des suies. Pour les deux échantillons de suies en présence du catalyseur, l'énergie d'activation calculée à l'étape 3 est plus faible que celle pour les suies en mélange avec le SiC. Pour le mélange VSA + catalyseur, l'énergie d'activation diminue légèrement par rapport à celle du mélange avec le SiC (107,16 kJ.mol⁻¹ et 91,02 kJ.mol⁻¹, respectivement sans et avec catalyseur). Cet effet est beaucoup plus marqué dans le cas des suies B, le catalyseur fait baisser l'énergie d'activation de 54,83 kJ.mol⁻¹ (131,86 kJ.mol⁻¹ et 77,03 kJ.mol⁻¹, respectivement sans et avec catalyseur). Concernant l'ordre de la réaction par rapport à la masse de suies, il passe de 0,40 à 0,89 pour VSA et de 0,31 à 0,58 pour VSB lorsque les suies sont en présence du catalyseur. Ainsi pour le mélange réactionnel 10 % O₂ + 700 ppm de NO₂, le catalyseur a pour effet de diminuer l'énergie d'activation et d'augmenter l'ordre de la réaction par rapport à la masse de suies. Par analogie avec les résultats obtenus sous air, il y a un changement de mécanisme de réaction dû au catalyseur, ce qui confirme les résultats énoncés précédemment.

Étape	Paramètres	VSA + SiC	VSA + catalyseur	VSB + SiC	VSB + catalyseur
1	Ea (kJ.mol ⁻¹)	4,52	7,71	25,89	17,63
	A (s ⁻¹)	1,05E-3	2,55E-3	0,29	4,27E-2
	N	3,22E-02	3,09E-04	0,53	8,97E-04
	masse perdue (%)	6,85	5,40	9,95	9,97
2	Ea (kJ.mol ⁻¹)	39,35	0,98	67,51	60,82
	A (s ⁻¹)	5,73	1,45E3	8,95E1	1,59E2
	N	1,55	1,57	1,25	1,61
	masse perdue (%)	3,30	4,31	19,51	17,42
3	Ea (kJ.mol ⁻¹)	107,16	91,02	131,86	77,03
	A (s ⁻¹)	1,78E3	9,51E2	1,11E5	1,18E2
	n	0,40	0,89	0,31	0,58
	masse perdue (%)	88,39	86,50	65,23	68,24
Coefficient de corrélation		0,9999	0,9999	0,9999	0,9999

Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques globaux déterminés avec la méthode de la régression non linéaire et le mécanisme M1.

Contrairement à ce que nous avons pu observer sous air, le catalyseur ne nécessite pas d'être en contact avec les suies pour être efficace lorsque le milieu réactionnel contient du NO ou du NO₂ en présence d'oxygène.

5. Conclusions :

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence d'un catalyseur de type Pt/CeO₂-ZrO₂ sur l'oxydation des suies sous air et sous un mélange contenant 10 % d'oxygène et 700 ppm de NO₂ dans l'argon. Les paramètres cinétiques d'oxydation des suies diesel en présence ou non du catalyseur ont été déterminés et comparés. Les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode de la régression non-linéaire avec le schéma réactionnel M1 défini au chapitre III sur les thermogrammes obtenus en mode dynamique.

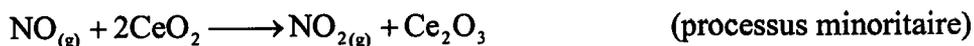
Cette étude a montré que le catalyseur est actif dans l'air et dans le mélange O₂+NO₂. Comme attendu, les paramètres cinétiques de l'oxydation des suies (étape 3 du mécanisme M1) sont modifiés en présence du catalyseur. Ainsi, pour l'oxydation catalytique, l'ordre de la réaction par rapport à la masse de carbone augmente et l'énergie d'activation de l'oxydation des suies diminue.

Dans le cas de la réaction sous air, il semble que le contact entre les suies et le catalyseur soit nécessaire alors qu'en présence de NO₂ le catalyseur soit actif même sans contact. Le NO₂ formé par l'oxydation de NO sur le platine peut migrer en phase gaz jusqu'à rencontrer un agrégat de suies « éloigné » de la surface du catalyseur. Aussi, le NO formé pendant l'oxydation des suies peut se réoxyder en NO₂ de façon cyclique pour être à nouveau réutilisé comme oxydant. C'est probablement la raison principale pour laquelle la température à la vitesse maximale d'oxydation en présence de catalyseur dans ce mélange (10 % O₂ + 700 ppm NO₂ dans l'argon) est proche de celle obtenue sous air (20 % O₂).

Le mécanisme général de l'oxydation des suies en présence du catalyseur Pt/CeO₂-ZrO₂ sous un mélange O₂ + NO₂ peut être résumé par le schéma suivant :

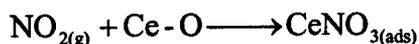
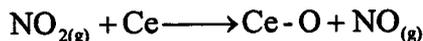
- Génération d'espèces actives pour l'oxydation :

- Oxydation et recyclage de NO en NO₂ sur le platine et la cérine :



- Génération d'oxygène « actif » sur la cérine :

Activation par NO₂ des centres métalliques qui contiennent des lacunes d'oxygène.



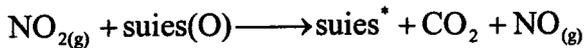
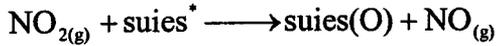
Décomposition des espèces adsorbées (320-410 °C).



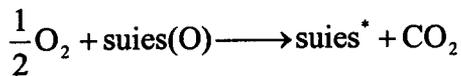
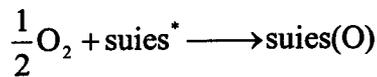
(oxygène "actif" sous forme de peroxydes capables de dissocier O_2)

- Oxydation des suies par voie gazeuse (action synergétique entre les deux oxydants) :

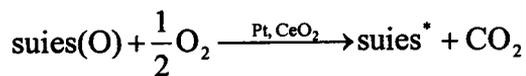
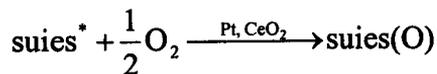
- Oxydation par NO_2 (400-500 °C) :



- Oxydation par O_2 (majoritaire au dessus de 500 °C) :



- Oxydation des suies par catalyse de contact (mécanisme de type Mars et Van Krevelen et migration de l'oxygène du platine vers la cérine, cf. partie 4) :



- [1] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, The role of NO in the regeneration of catalytic ceramic filters for soot removal from exhaust gases. *Catalysis Today* 60 (2000), p. 43-49.
- [2] J. Uchisawa, A. Obuchi, S. Wang, T. Nanba, A. Ohi, Catalytic performance of Pt/MO_x loaded over SiC-DPF for soot oxidation. *Applied Catalysis B* 43 (2003), p. 117-129.
- [3] A.F. Ahlström, C.U.I. Odenbrand, Catalytic combustion of soot deposits from diesel engines. *Applied Catalysis* 60 (1990), p. 143-156.
- [4] A. Setiadudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee, J.A. Moulijn, CeO₂ catalysed soot oxidation - The role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion. *Applied Catalysis B* 51 (2004), p. 9-19.
- [5] G. Mul, W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, The effect of NO_x and CO on the rate of transition metal oxide catalyzed carbon black oxidation: An exploratory study. *Applied Catalysis B* 17 (1998), p.205-220.
- [6] I. Barin, O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin, 1973, p. 505, 507, 584.
- [7] D.R. Stull, E.F. Westrum Jr, G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969, p. 232.
- [8] K.-Y. Choi, N.W. Cant, D.L. Trimm, Gasification of carbonaceous Particulates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 71 (1998), p. 57-60.
- [9] W.A. Majewski, J.L. Ambs, K. Bickel, Nitrogen Oxides Reactions in Diesel Oxidation Catalyst. SAE Technical Paper Series SAE 950374 (1995).
- [10] G. Djéga-Mariadassou, A. Krzton, S. Calvo, G. Blanchard, F. Delacroix, R. Noirot, G. Plassat, E. Tena, DeNO_x catalysis: European targets and developments. Catalytic NO decomposition, Three-Way Catalysis, NO_x-Trap, deNO_x of mobile and stationary sources, assisted-plasma deNO_x catalysis. Models and basic problems submitted to the "Jumelage" group. Séminaire du « Jumelage » Matériaux Carbonés et Catalytiques pour l'Environnement 2002, p. 183-191.
- [11] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties. *Journal of Catalysis* 151 (1995), p. 168-177.

- [12] Y. Nagai, T. Nonaka, A. Suda, M. Sugiura, Structure analysis of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides as oxygen storage promoters in automotive catalysts. R&D Review of Toyota CRDL 37, p. 20-27.
- [13] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, The utilization of ceria in industrial catalysis. Catalysis Today 50 (1999), p. 353-367.
- [14] C.E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller, D. Belton, Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. Applied Catalysis B (1998), p. 105-117.
- [15] L.F. Liotta, A. Macalusco, G.E. Arena, M. Livi, G. Centi, G. Deganello, A study of the behaviour of Pt supported on CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃-BaO as NO_x storage-reduction catalyst for the treatment of lean burn engine emissions. Catalysis Today 75 (2002), p. 439-449.
- [16] R. Marques, P. Darcy, P. Da Costa, H. Mellottée, J-M. Trichard, G. Djéga-Mariadassou, Kinetics and Mechanism of steady-state catalytic NO + O₂ reactions on Pt/SiO₂ and Pt/CeZrO₂. Séminaire du « Jumelage » Matériaux Carbonés et Catalytiques pour l'Environnement 2003, p. 241-250.
- [17] B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Realistic contact for soot with an oxidation catalyst for laboratory studies. Applied Catalysis B 28 (2000), p. 253-257.
- [18] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study. Applied Catalysis B 8 (1996), p. 57-78.
- [19] J.P.A. Neeft, T.X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, J.A. Moulijn, Kinetics of the oxidation of diesel soot. Fuel 76 (1997), p. 1129-1136.
- [20] T. Hatakeyama (éditeur), F.X. Quinn, Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science. Wiley (1999).
- [21] D.W. McKee, Metal oxides as catalysts for the oxidation of graphite. Carbon 8 (1970), p. 623-635.
- [22] D.W. McKee, D. Chatterji, The catalytic behaviour of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions. Carbon 13 (1975), p. 381-390.
- [23] P. Ciambelli, M. d'Amore, V. Palma, S. Vaccaro, Catalytic combustion of an amorphous carbon black. Combust Flame 99 (1994), p. 413-421.
- [24] A.F. Ahlström, C.U.I. Odenbrand, Combustion of soot deposits from diesel engines on mixed oxides of vanadium pentoxide and cupric oxide. Applied Catalysis 60 (1990), p. 157-172.

- [25] 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* 11 (1997), p. 217–231
- [26] G. Mul, W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, The effect of NO_x and CO on the rate of transition metal oxide catalyzed carbon black oxidation : an exploratory study. *Applied Catalysis B* 17 (1998), p. 205-220.
- [27] T. Inui, T. Otawa, Catalytic combustion of benzene-soot captured on ceramic foam matrix, *Applied Catalysis* 14 (1985), p. 83-93.
- [28] R.J. Farrauto, K.E. Voss, Monolithic diesel oxidation catalysts. *Applied Catalysis B* 10 (1996), p. 29-51.

Chapitre V

Aspects mécanistiques de la réaction suies-NO₂

Chapitre V : Aspects mécanistiques de la réaction suies-NO₂

1. Introduction :

L'action bénéfique de la présence de NO_x, même en faible concentration par rapport à O₂, sur la température de combustion des suies a été mise en évidence dans le chapitre précédent. Ainsi, dans des conditions catalysées NO₂ semble initier les réactions de gazéification en créant des sites actifs pouvant être par la suite attaqués par l'oxygène qui est l'oxydant majoritaire dans les gaz d'échappement. Cependant, les mécanismes physico-chimiques relatifs à ces réactions n'ont pas été clairement démontrés pour le moment. Aussi, la nature des intermédiaires réactionnels ainsi que leur stabilité thermique méritent d'être étudiés plus amplement. En raison de la « durée de vie » plus importante de ces intermédiaires dans des conditions douces d'oxydation, nous étudierons dans ce chapitre la réaction suies-NO₂ principalement à des températures modérées (25-200 °C).

Dans un premier temps, nous décrirons les échantillons de suies étudiés. L'adsorption de NO₂ a ensuite été observée entre 25 °C et 200 °C par thermobalance suivie par la désorption en programmation de température. Nous avons également étudié par DRIFT *in situ* la formation des R-NO_x de surface. Pour préciser les mécanismes invoqués dans la réaction suies-NO₂, nous nous sommes intéressés à la composition des gaz émis lors de cycle adsorption/désorption de NO₂ (en four tubulaire). A la fin de ce chapitre nous généralisons l'étude DRIFT aux interactions de NO₂ avec différents matériaux carbonés comme le diamant, les semis cokes de cellulose et les nanotubes de carbone.

2. Echantillons de suies étudiés :

Afin de faciliter la mise en évidence des intermédiaires réactionnels par les techniques thermogravimétriques et spectroscopiques sans être gêné par les fractions organiques solubles (FOS) et volatiles (FOV) des suies, nous avons fait subir aux échantillons de suies vierges (VSA et VSB) deux post-traitements dont les effets ont été largement décrits dans le chapitre II. Cependant, pour une lecture plus facile, les caractéristiques principales de ces méthodes d'obtention des échantillons sont rappelées ci-dessous.

2.1. Suies traitées thermiquement sous argon :

Les deux échantillons de suies sont traités à 600 °C sous atmosphère inerte (Ar ou N₂, 60 ml.min⁻¹) pendant 4 heures afin d'éliminer l'influence de la FOV. Dans la suite de ce chapitre, ces échantillons seront appelés HTSA₆₀₀ et HTSB₆₀₀ (respectivement pour les suies A et B). En référence au chapitre II, il convient de garder à l'esprit que les suies ainsi traitées ont une surface spécifique plus importante en raison de la transformation de la fraction non volatile de la FOS en matière carbonées microporeuse (Tableau V.1).

2.2. Suies extraites au DCM et toluène :

L'autre traitement consiste à extraire la FOS des suies par des solvants organiques (DCM et toluène). Ces deux nouveaux échantillons seront appelés ESA et ESB (respectivement pour les suies A et B). Les suies obtenues ont une surface spécifique et une composition en oxygène proches de celle des suies vierges (Tableau V.1).

	C* (%)	H* (%)	N* (%)	S _t * (%)	O _{différence} (%)	O _{direct} * (%)	Cendres** (%)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
VSA	87,9	0,9	0,4	0,2	10,6	10,8	1,6 %	238 ^{***}
ESA	87,9	0,6	0,4	<0,2	11,0	10,4	1,7 %	240 ^{***}
HTSA ₆₀₀	94,1	0,7	0,5	<0,2	4,5	4,2	1,8 %	289 ^{****}
VSB	85,0	1,2	0,9	<0,2	12,7	13,3	3,2 %	168 ^{***}
ESB	90,1	0,6	0,4	<0,2	8,8	10,7	4,1 %	147 ^{***}
HTSB ₆₀₀	93,5	0,7	0,8	<0,2	4,8	4,0	4,0 %	282 ^{****}

* analyses élémentaires recalculées par rapport à la teneur en cendres)

** déterminée par combustion sous air à 900°C

*** S_{ext} déterminée par la méthode α-plot (référence noir de carbone)

**** S_{BET} déterminée par adsorption de N₂ à 77K

Tableau V.1 : Composition élémentaire et surfaces spécifiques des échantillons étudiés (% massique).

3. Suivi thermogravimétrique de la réaction suies-NO₂ :

3.1. Protocole expérimental :

Les analyses thermogravimétriques de la réaction suies-NO₂ ont été menées en mode isotherme pour des températures allant de 25 à 200 °C et une concentration en NO₂ de 1000

ppm dans l'argon. Seuls les échantillons HTSA₆₀₀ et HTSB₆₀₀ sont étudiés ici. Afin d'éviter toutes réactions parasites comme l'adsorption d'eau contenue dans l'air sur les échantillons, le traitement thermique sous atmosphère inerte se fait directement dans la thermobalance avant de faire réagir NO₂ (60 ml.min⁻¹) à la température désirée. Après adsorption de NO₂ sur les suies, une désorption de ces espèces est réalisée jusqu'à 500 °C avec une rampe de 10 °C.min⁻¹ et un débit de N₂ de 60 ml.min⁻¹.

3.2. Régimes cinétiques d'adsorption :

Les thermogrammes obtenus pour les réactions en isothermes entre les suies (HTSA₆₀₀ et HTSB₆₀₀) et NO₂ sont reportés sur la Figure V.1.

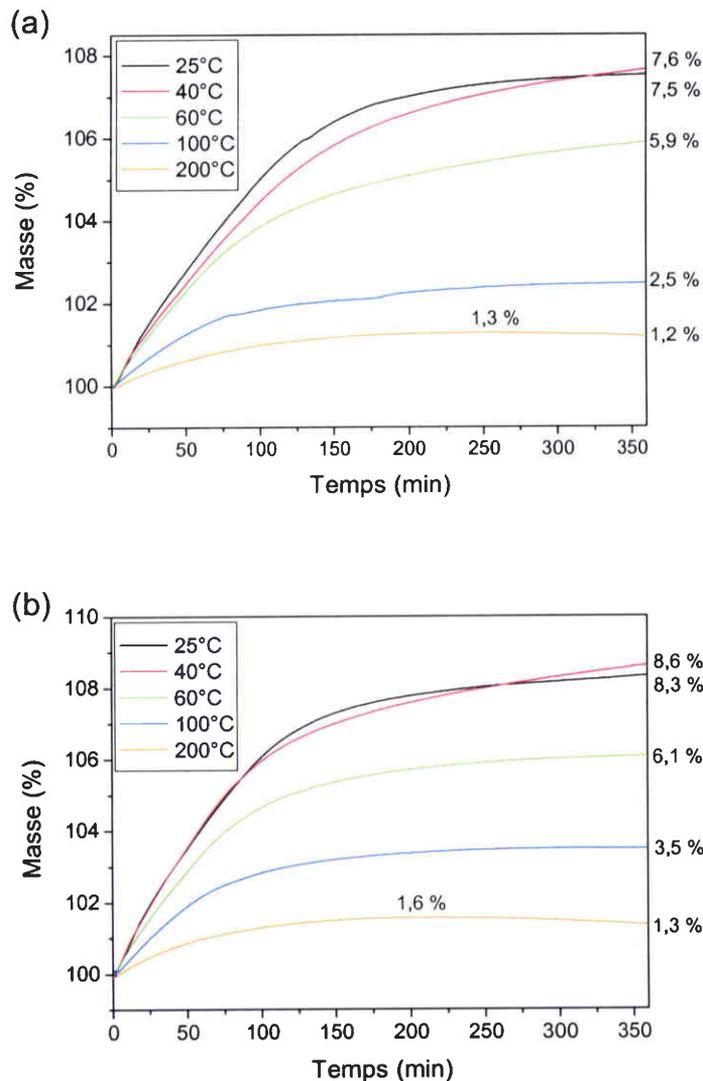


Figure V.1 : Thermogramme des suies (HTA₆₀₀ (a) et HTB₆₀₀ (b)) sous NO₂ à 1000 ppm pour différentes températures de réaction en mode isotherme.

Pour toutes les températures étudiées et pour les deux échantillons, un gain en masse est observé. C'est donc, qu'une partie du NO₂ est adsorbée sur la surface des suies. Logiquement, plus la température de réaction augmente et moins le gain de masse est important. Un état stationnaire est atteint presque dans tous les cas après 300 minutes dans nos conditions. Pour les températures de réaction les plus basses (25 et 40 °C), cela signifie que la surface des suies est progressivement saturée par les espèces NO_x. Par conséquent, comme il n'y a plus d'emplacements disponibles pour l'adsorption de NO₂, la réaction s'arrête. Une lente perte de masse est observée après 200 minutes de réaction dans le cas des expériences réalisées à 200 °C. Ces observations suggèrent la coexistence de mécanismes d'adsorption à la surface des suies différents selon la température de réaction.

La réaction entre NO₂ et les matériaux carbonés implique sans doute des processus de physisorption, de chimisorption (formation de RNO_x et RO_x) et de gazéification [1, 2 et 3]. L'importance relative de chaque processus dépend de la température de réaction. En accord avec la littérature, nous pouvons formuler certaines hypothèses pour expliquer les différents profils observés par ATG. Ces hypothèses seront vérifiées par la suite lors de l'analyse des gaz émis par désorption en température programmée (TPD) et l'analyse de la nature des espèces adsorbées par spectroscopie DRIFT. Logiquement, aux plus basses températures, la physisorption devrait être prépondérante. Par conséquent, le gain de masse observé à 25 °C doit être dû en grande partie à un processus de physisorption (7,6 % et 8,6 %, respectivement pour HTSA₆₀₀ et HTSB₆₀₀). Quand la température augmente, la physisorption est moins favorisée et la chimisorption dissociative est facilitée sur les suies en laissant un atome d'oxygène sur la surface (formation de RO_x) et NO en phase du gaz. La rapide prise de masse en début de réaction aux basses température peut s'expliquer par le fait que le gain de masse engendré par l'adsorption d'une molécule de NO₂ est plus grand que celui d'un seul atome d'oxygène. L'allure du thermogramme obtenu à 200 °C indique l'existence d'une compétition entre la chimisorption qui est le processus prédominant au début de la réaction et la gazéification progressive de la suie qui induit une perte de masse après 200 minutes de réaction. Pour satisfaire le bilan matière, la perte de masse ne doit pas seulement impliquer l'élimination d'espèces NO_x, mais aussi la perte d'atomes de carbone de la suie sous la forme de CO ou CO₂. Le mécanisme de gazéification des suies par NO₂ n'est pas très clair, mais il est possible qu'une molécule de NO₂ attaque une simple ou double liaison (C-C/C=C) affaiblie dans son voisinage par la présence d'une espèce RNO_x. Ainsi, il y a création d'un nouveau site actif de carbone sur la surface qui réagit avec une autre molécule NO₂ afin que la réaction puisse continuer. Nous ne pouvons exclure que la gazéification (très faible) existe

aussi à des températures inférieures, mais elle ne peut être mise directement en évidence par ATG dans nos conditions.

3.3. Stabilité thermique des espèces formées :

Pour tenter de préciser les mécanismes d'adsorption du NO₂ sur les suies, nous avons réalisé la désorption thermique des échantillons précédents. Les résultats obtenus pour l'échantillon HTSA₆₀₀ sont représentés par les thermogrammes de la Figure V.2. Il faut signaler que les pertes de masse survenant avant les températures de réaction sont probablement à attribuer à la désorption d'impuretés contenues dans l'azote utilisé pour les expériences (telles que H₂O ou O₂).

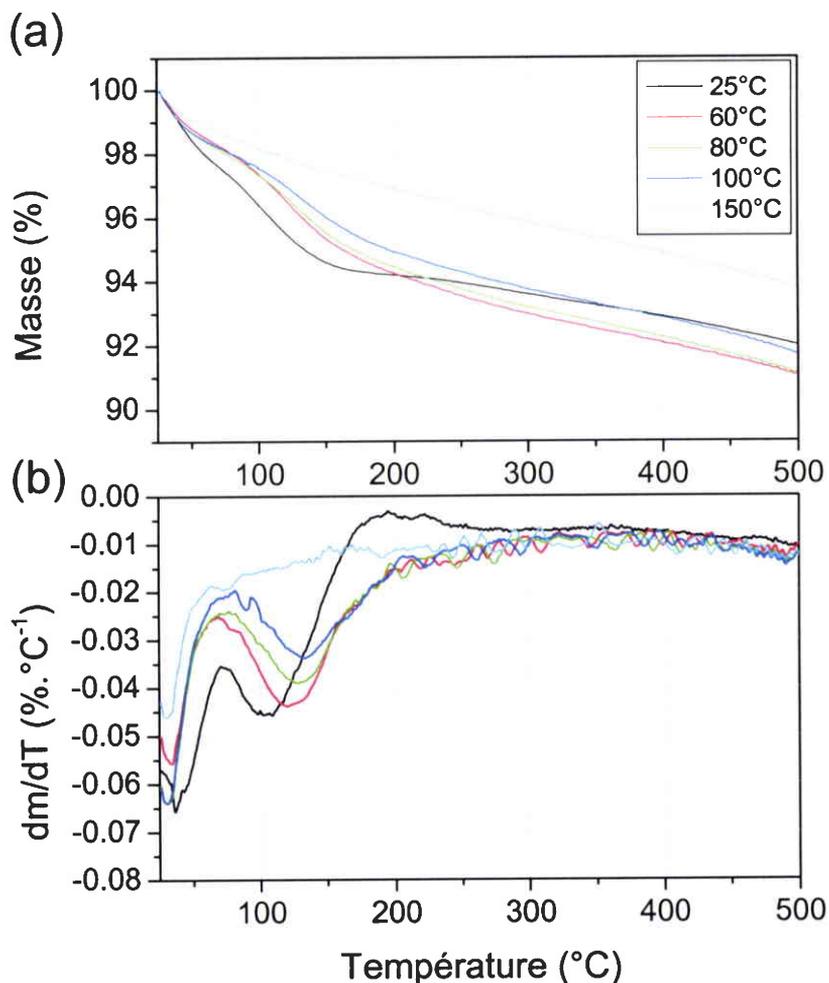


Figure V.2 : (a) Thermogramme de la désorption des suies HTA₆₀₀ après 6 heures d'adsorption de NO₂ à 1000 ppm à différentes températures de réaction en mode isotherme (N₂ 60 ml.min⁻¹, 10 °C.min⁻¹). (b) Courbes dérivées correspondantes.

Comme le suggéraient les analyses d'adsorption, plus la température de réaction est faible et moins les espèces formées sont liées solidement à la surface des suies. Dans le Tableau V.2 sont rassemblées les données concernant les pertes de masse à 200 °C, entre 200 °C et 500 °C ainsi que la température à la vitesse de dégradation maximale des R-NO_x. Ainsi, le maximum de perte de masse de l'échantillon ayant réagi avec NO₂ à 25 °C est déplacé à une température plus faible (104 °C) en comparaison avec les échantillons ayant été exposés à une température de réaction plus importante (respectivement 123 °C à 60 °C et 133 °C à 100 °C). Ces observations tendent à confirmer la prédominance des phénomènes de physisorption aux basses températures de réaction avec NO₂. A des températures supérieures à 200 °C, les pertes de masse lentes observées doivent probablement être attribuées à la désorption d'espèces chimisorbées de natures et de stabilités thermiques différentes. Ces aspects seront plus longuement abordés dans la partie consacrée aux analyses de désorption en température programmée.

Température de réaction (°C)	Perte de masse entre T° réaction et 200 °C (%)	Perte de masse entre 200 °C et 500 °C (%)	Température au maximum de DTG (°C)
25	5,75	2,25	104
60	4,18	3,22	123
80	3,44	3,35	129
100	2,64	3,16	133
150	0,57	3,14	-

Tableau V.2 : Pertes de masse déterminées entre la température de réaction et 200 °C, entre 200 °C et 500 °C, et température à la vitesse de dégradation maximale des R-NO_x.

En conclusion :

- la physisorption de NO₂ est le mécanisme principal d'adsorption à 25 °C ;
- plus la température augmente, plus logiquement des mécanismes de chimisorption sont observés ;
- nous ne pouvons exclure au vu de nos résultats des mécanismes de chimisorption à 25 °C.

4. Mise en évidence des R-O_x et R-NO_x sur les suies par DRIFTS *in situ* :

4.1. Procédure expérimentale :

L'analyse des suies par spectroscopie infrarouge en réflectance diffuse a été réalisée à l'aide d'un spectromètre IRTF (Biorad FTS 185) équipé du dispositif optique « Selector » de chez Graseby-Specac (cf. chapitre II). Les analyses de spectroscopie infrarouge ont été réalisées *in situ* pour éviter la formation éventuelle de produits de réactions secondaires avec l'air ou l'eau. Les expériences *in situ* sont effectuées en utilisant une chambre d'environnement permettant de travailler sous différentes atmosphères gazeuses et à des températures allant jusqu'à 500 °C (Figure V.3). Pour améliorer la rapidité d'acquisition et la sensibilité, nous avons utilisé un détecteur MCT plutôt que le détecteur DTGS. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 700 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹ en moyennant le signal obtenu sur 1000 interférogrammes. Afin d'éviter certaines réactions parasites entre le NO₂ et les diluants, les analyses se font directement sur les échantillons de suies pures (sans milieu diluant). Par exemple, certaines analyses préliminaires réalisées en présence de bromure de potassium ont montré que le NO₂ s'adsorbe sur ce diluant sous forme de nitrates (bandes intenses à 2761, 2401, 1764, 1394, 1365 et 832 cm⁻¹).

Afin d'obtenir un signal suffisant pour l'analyse des espèces adsorbées par DRIFTS, nous avons choisi de travailler à basse température (40 et 100 °C). En effet, les analyses thermogravimétriques ont montré que les intermédiaires réactionnels de la réaction suies-NO₂ étaient relativement stables à ces températures. D'autres part, le choix de deux températures différentes devrait permettre de mettre en évidence chimiquement le changement de régime cinétique suggéré par les analyses ATG.

Les suies sont placées dans la cellule infrarouge et portées à 200 °C sous argon (60 ml.min⁻¹) pendant 30 minutes afin d'éliminer l'eau et certains composés adsorbés. Après être revenu à la température de réaction, un spectre est enregistré et servira de spectre de référence. Le NO₂ (1000 ppm/Ar, 60 ml.min⁻¹) est alors mis en présence de l'échantillon de suies jusqu'à atteindre le régime stationnaire (3h30 environ).

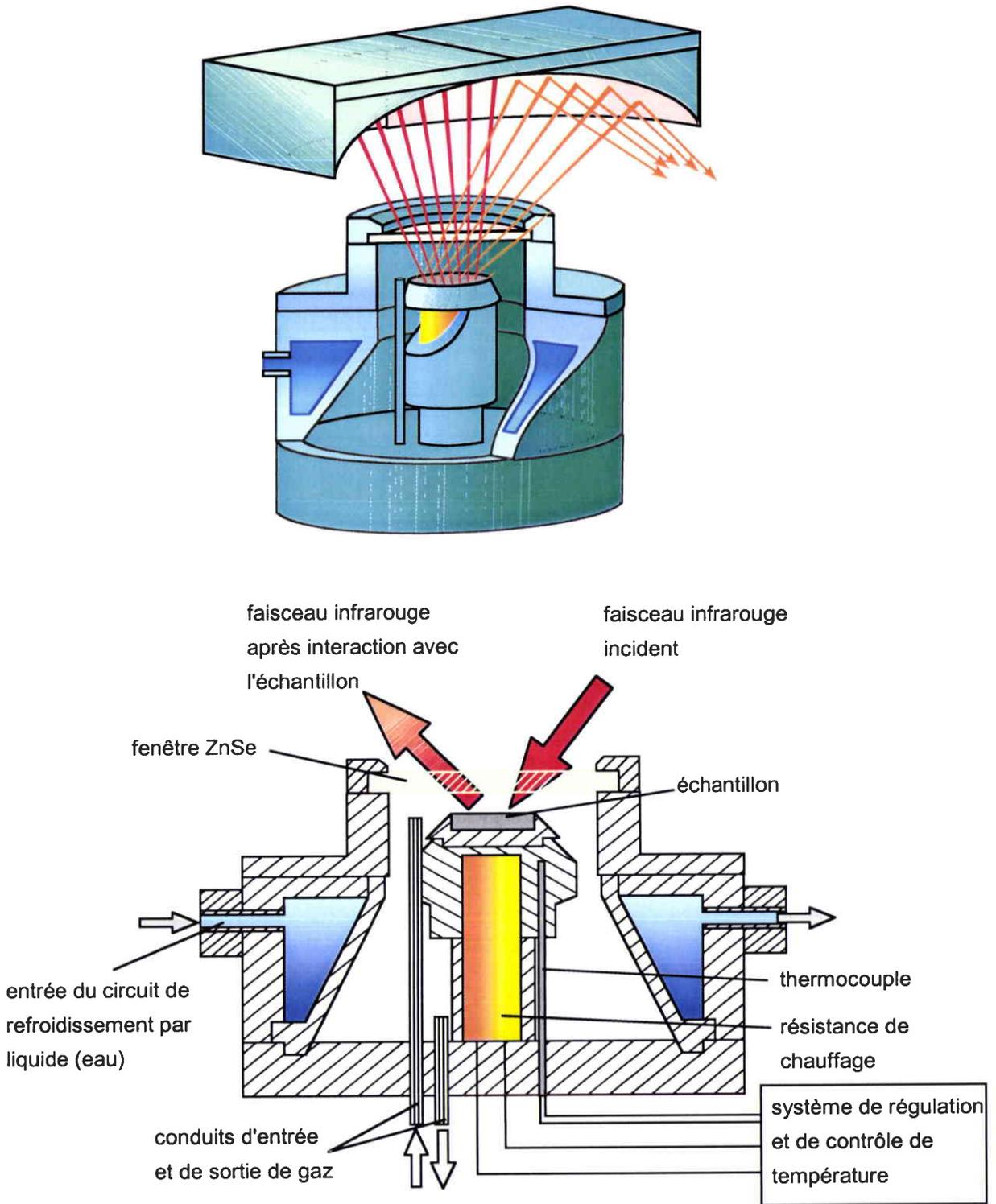


Figure V.3 : Vues schématiques bi- et tridimensionnelle de la cellule d'environnement.

4.2. Influence du temps de réaction sur les espèces formées :

Les spectres DRIFTS de l'échantillon HTSA₆₀₀ enregistrés à différents temps de réaction avec NO₂ à 40 °C sont représentés sur la Figure V.4. Comme la référence choisie est l'échantillon de départ sous argon, les bandes positives observées représentent les

intermédiaires stables de la réaction suies-NO₂. Les deux bandes intenses à 1632 et 1592 cm⁻¹ correspondent aux modes de vibration de NO₂ en phase gaz qui sont superposées au spectre du solide.

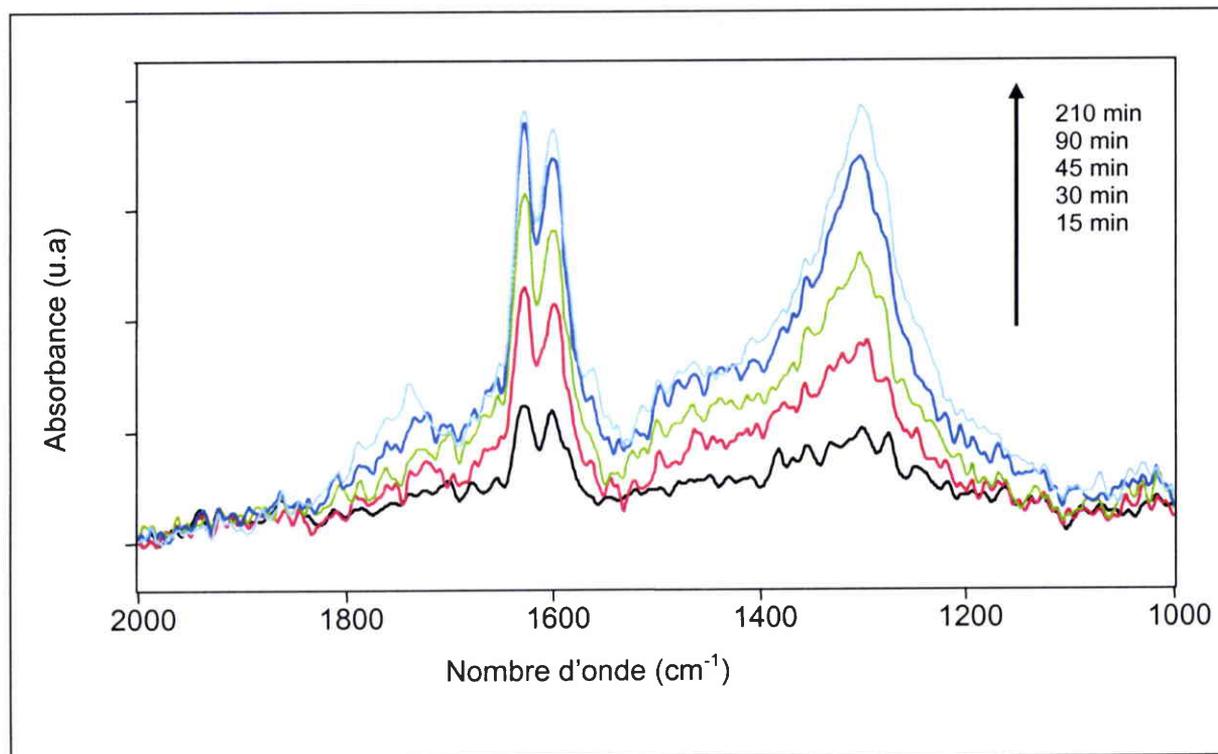


Figure V.4 : Spectre DRIFT dans la région 2000-700 cm⁻¹ de l'échantillon HTSA₆₀₀ pendant la réaction avec NO₂ à 40 °C.

Au cours de la réaction menée à 40 °C, des bandes larges apparaissent vers 1759, 1430, 1297 et 1010 cm⁻¹. Quel que soit le temps de réaction, il n'y a pas de changements apparents des espèces formées, c'est-à-dire du mécanisme de réaction. Au bout de 3h30 de réaction, l'intensité des bandes infrarouge n'évolue plus, la surface est saturée par les espèces adsorbées. Ces bandes mettent en évidence la création de nouveaux groupes fonctionnels oxygénés et d'espèces R-NO_x sur la surface de la suie. La première bande (1700-1820 cm⁻¹) est à attribuer aux vibrations d'élongations des liaisons C=O des acides carboxyliques, des anhydrides et des lactones [4, 5, 6 et 7] et les autres aux vibrations asymétriques et symétriques des espèces R-NO_x [3, 8, 9, 10 et 11]. Comme ces bandes sont très larges, les espèces R-O_x et R-NO_x doivent être de différentes natures et/ou situées dans des environnements chimiques différents.

Il convient également de préciser qu'en raison du caractère fortement absorbant de ces échantillons, le signal disponible pour l'analyse des R-NO_x était très faible, ce qui ne

permettait pas de résoudre certaines caractéristiques spectrales. Aussi, il n'était pas possible de distinguer pour cet échantillon la présence de bandes dans d'autres région du spectre MIR (moyen infrarouge).

4.3. Influence de la température de réaction (40 et 100 °C) :

Afin de mettre en évidence l'influence de la température de réaction sur la nature des espèces formées, le spectre DRIFTS obtenu à 40 °C à saturation est comparé avec celui obtenu à 100 °C après dégazage sous Ar (Figure V.5). Les différences les plus marquantes sont la présence pour l'échantillon traité par NO₂ à 100 °C d'une bande intense à 1448 cm⁻¹ et de la disparition de l'épaule dans la région 1400-1320 cm⁻¹.

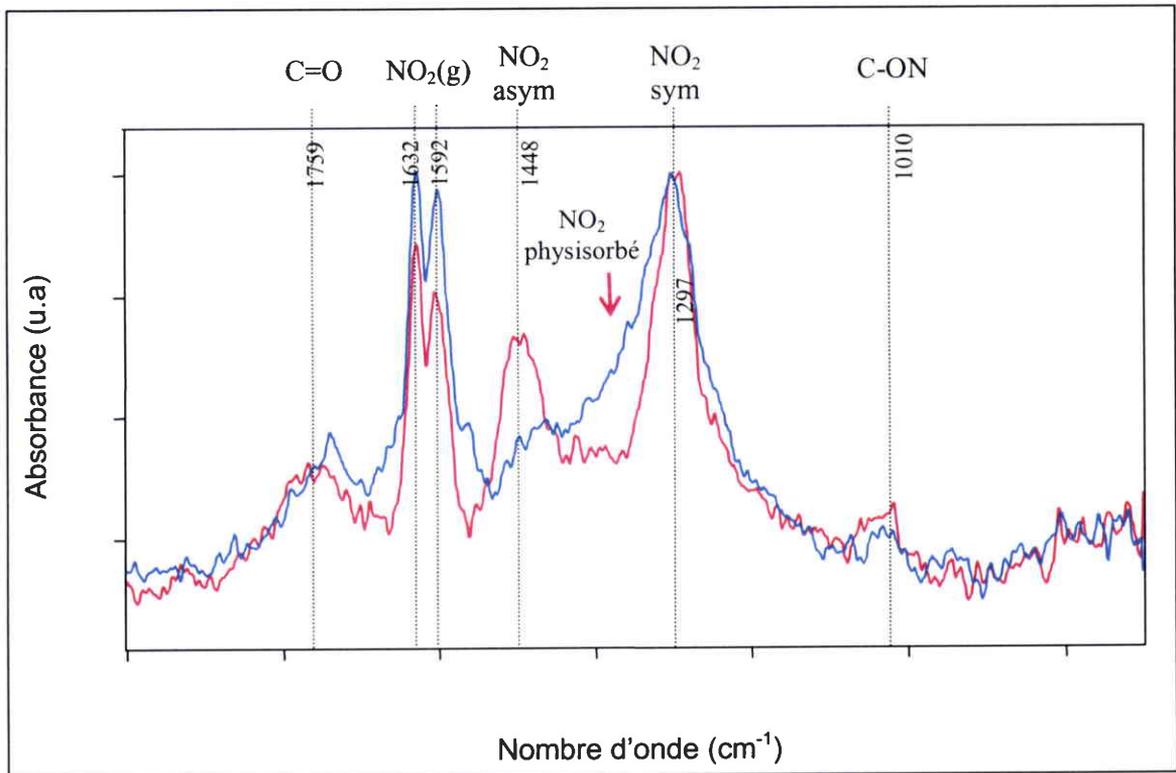


Figure V.5 : Spectres DRIFT dans la région 2000-700 cm⁻¹ pour l'échantillon HTSA₆₀₀ après 3h30 de réaction avec NO₂ à 40 °C (bleu) et 100 °C (rouge).

En conséquence, il se pourrait que l'épaule observé à 40 °C corresponde à certains modes de vibration de NO₂ physisorbé.

4.4. Influence des post-traitements réalisés sur les suies :

4.4.1. Suies extraites :

Afin d'attribuer les bandes observées sur les spectres DRIFT à chaque espèce R-NO_x, il est préférable de s'intéresser au spectre obtenu avec l'échantillon ESA sous NO₂ à 100 °C (Figure V.6).

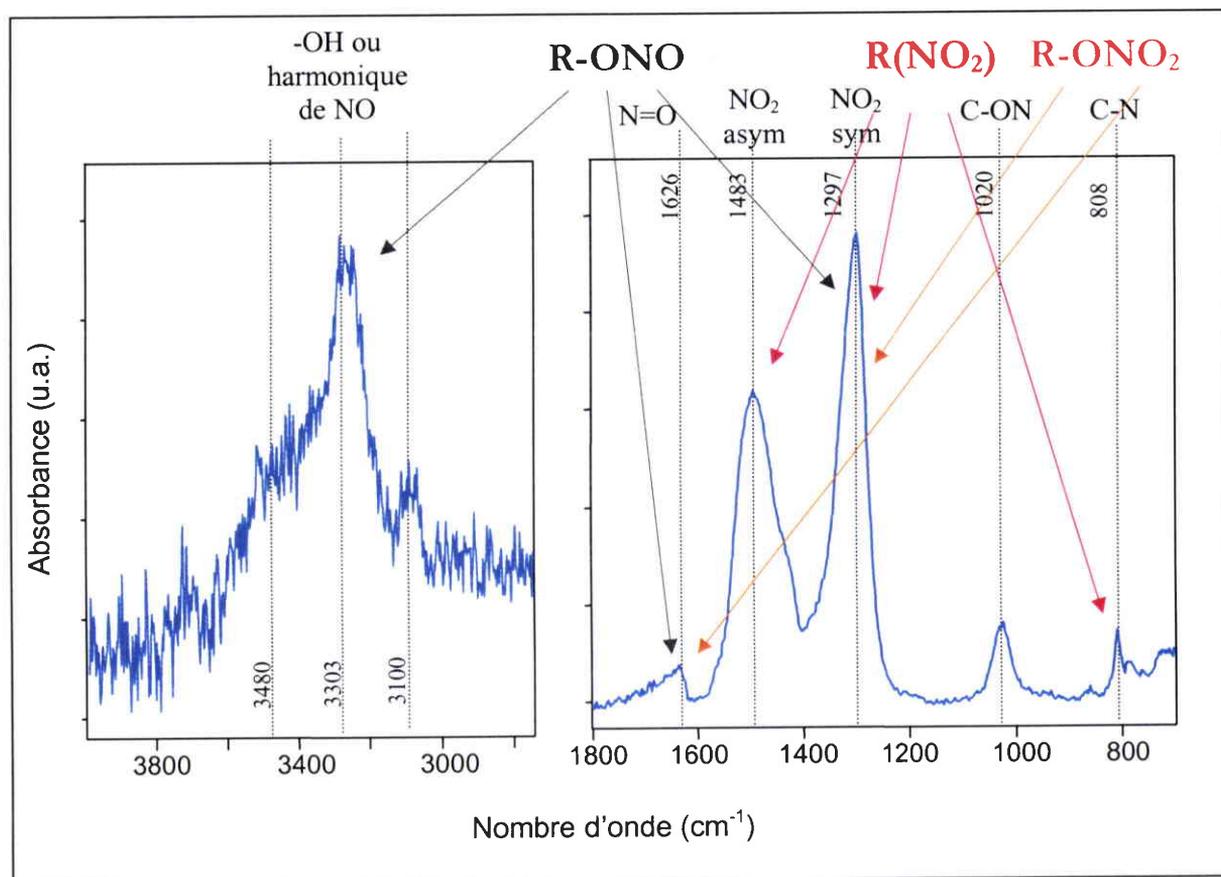


Figure V.6 : Spectre DRIFT de l'échantillon ESA après 3h30 de réaction avec NO₂ à 100 °C et après dégazage 45 min sous argon. Ici sont représentés les régions 4000-2750 cm⁻¹ et 1800-700 cm⁻¹, ainsi que l'attribution des vibrations pour chaque R-NO_x.

En effet, pour cet échantillon le signal infrarouge obtenu est nettement supérieur à celui de HTSA₆₀₀. Cette différence peut être expliquée par le fait que l'extraction de la FOS par les solvants désagrège les suies et en change les propriétés optiques. La large bande à 1759 cm⁻¹ n'est pas observée dans le cas de ESA. Il se pourrait que la nature du post traitement ait une influence non négligeable sur la nature des espèces adsorbées et la réactivité des suies. Par exemple, il est possible qu'il y ait moins de chimisorption dissociative ou encore que les fonctions R-Ox créées soient moins stables que pour les suies traitées

thermiquement. C'est pourquoi, nous ne pouvons exclure la formation de telles espèces durant la réaction suies-NO₂.

Grâce aux données de la littérature recueillies dans le Tableau V.3, nous avons tenté d'attribuer les pics observés sur les spectres DRIFT aux différentes espèces R-NO_x (Figure V.6).

Espèces de surface	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Références
R-NO ₂	1580-1510 (vib. élongation asym. NO ₂) 1390-1300 (vib. élongation sym. NO ₂)	[2, 3, 8, 9, 10 et 11]
NO ₂ physisorbé	1360, 1390	[1 et 2]
R-N-NO ₂	1640-1530 (vib. élongation asym. NO ₂) 1300-1260 (vib. élongation sym. NO ₂) 790-770	[3, 8 et 9]
R-ONO	1680-1650 (vib. élongation N=O trans) 1625-1610 (vib. élongation N=O cis) 1300-1250 850-750 (vib. élongation N-O)	[3, 8, 9, 10, 11 et 12]
R-ONO ₂	1680-1610 (vib. élongation asym. NO ₂) 1300-1260 (vib. élongation sym. NO ₂) 850-750 (vib. élongation N-O)	[3, 8, 9, 10, 11 et 12]
Acides carboxyliques	1745-1710 (vib. élongation C=O)	[3, 4, 5, 6, 7, 11 et 12]
Anhydrides, lactones	1840-1760 (vib. élongation C=O)	[7, 11 et 12]

Tableau V.3 : Les différents types de R-NO_x en infrarouge.

Ainsi, les bandes observées pourraient correspondre aux modes de vibration de nitrates d'ester (R-ONO₂), nitrites d'alkyle (R-ONO) et de groupes nitro (R-NO₂). Cependant, l'attribution exacte des vibrations infrarouges reste spéculative en raison de la sensibilité des bandes à leur environnement chimique et de la proximité des bandes d'adsorption d'autres R-NO_x. D'autre part, il est possible d'observer ici une absorption large pouvant avoir plusieurs origines : une harmonique de la vibration d'élongation des liaisons N=O des nitrates d'alkyle (3300 cm⁻¹) ou alors de liaisons hydrogènes résultant de l'interaction Suies-NO₂ ou de l'adsorption de HONO.

4.4.2. Suies traitées thermiquement sous argon :

Sur la Figure V.7 sont représentés les spectres DRIFT dans la région 2000-700 cm⁻¹ pour les échantillons HTSA₆₀₀ et HTSB₆₀₀ après 3h30 de réaction avec NO₂ à 100 °C.

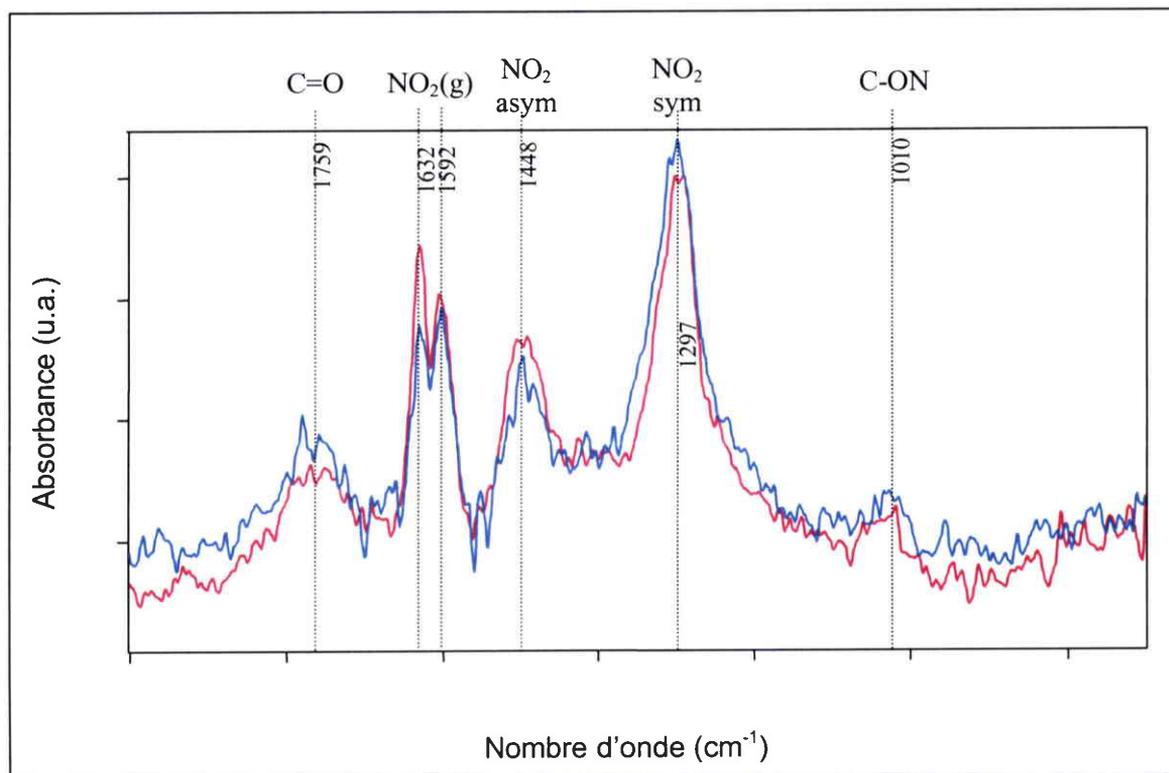


Figure V.7 : Spectre DRIFT dans la région 2000-700 cm⁻¹ pour les échantillons HTSA₆₀₀ (rouge) et HTSB₆₀₀ (bleu) après 3h30 de réaction avec NO₂ à 100 °C.

Par comparaison entre les deux spectres, il semble qu'il n'y ait pas de différence de réactivité entre les deux suies, les deux spectres étant presque superposables. Cette similitude de réactivité peut s'expliquer par les observations mentionnées dans le chapitre II sur le comportement thermique des suies vierges traitées sous argon. Tout d'abord, ces deux suies ont la même origine. De plus, après traitement sous argon à 600 °C, les deux échantillons HTSA₆₀₀ et HTSB₆₀₀ ont une surface spécifique très proche ($S_{\text{BET}/\text{N}_2}=289 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour HTSA₆₀₀ et $S_{\text{BET}/\text{N}_2}=282 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour HTSB₆₀₀). Par ailleurs, il convient de rappeler qu'une grande partie des fonctions oxygénées se décomposent, ce qui tend à uniformiser la chimie de surface entre ces des deux échantillons.

4.5. Stabilité thermique des espèces adsorbées :

La stabilité des espèces adsorbées a été mise en évidence en comparant le spectre DRIFTS des suies A extraites (ESA) obtenu à 100 °C à saturation après dégazage sous argon et le spectre du même échantillon après augmentation de la température à 300 °C sous argon (Figure V.8).

Il semble d'après nos résultats que certaines espèces formées à 100 °C ne sont pas stables à 300 °C. Cette observation se traduit par une diminution de l'intensité des bandes 3485, 1483, 1297 et 1020 cm⁻¹ correspondant probablement à certaines espèces R-NO_x lorsque l'échantillon est soumis à une température de 300 °C. De plus, avec la diminution de la bande large centrée autour de 1483 cm⁻¹, deux pics non résolus précédemment apparaissent, ce qui peut montrer l'existence de R-NO_x dans des environnements chimiques différents ou encore leur transformation en des produits thermiquement plus stables.

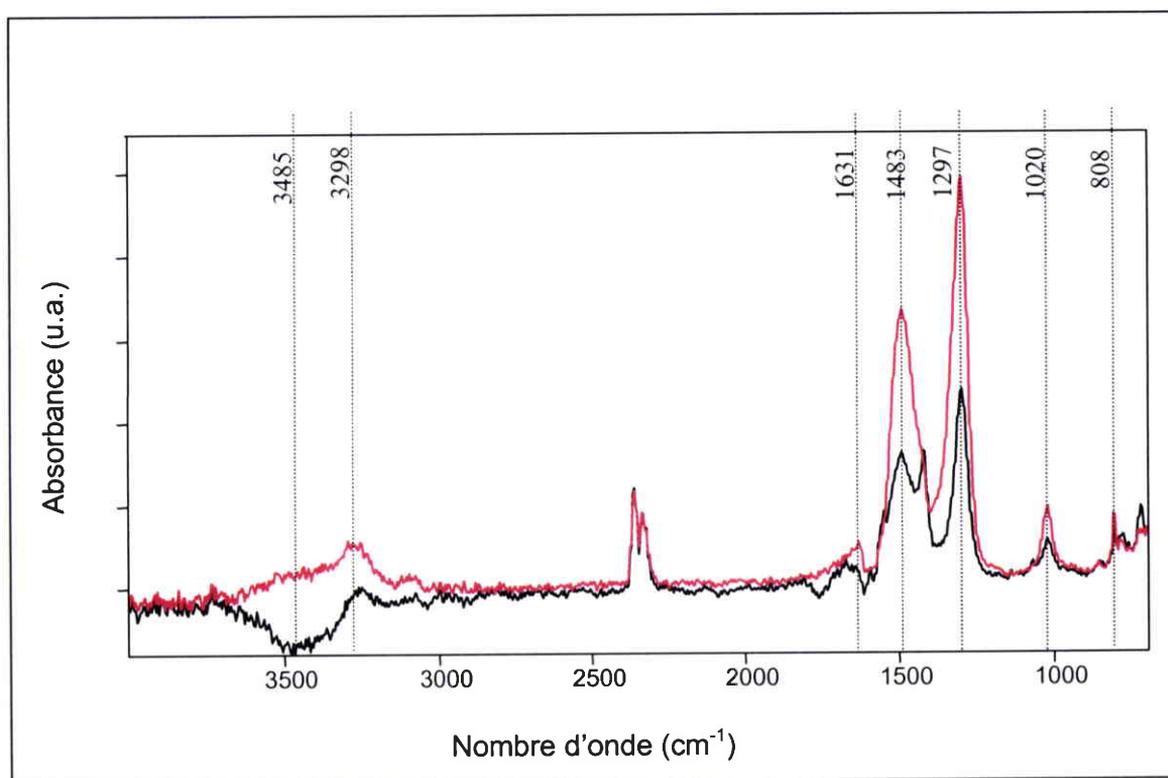


Figure V.8 : Spectre DRIFT pour l'échantillon ESA ayant réagi avec NO₂ pendant 3h30 à 100 °C après dégazage (rouge) et après TPD à 300 °C (noir).

5. Analyse des gaz émis pendant la réaction suies-NO₂ :

Pour préciser les mécanismes invoqués et notamment ceux de la chimisorption, nous avons suivi l'évolution des gaz lors de l'adsorption de NO₂ en four tubulaire sur des échantillons de suies.

5.1. Adsorption de NO₂ en mode isotherme :

Le dispositif utilisé est représenté sur la Figure V.9. Il est composé d'un four tubulaire et d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Biorad FTS 165) couplé à un détecteur MCT et équipé d'un cellule pour l'analyse des gaz. L'échantillon de suies (200 mg) est placé dans un tube en verre et est maintenu avec de la laine de quartz.

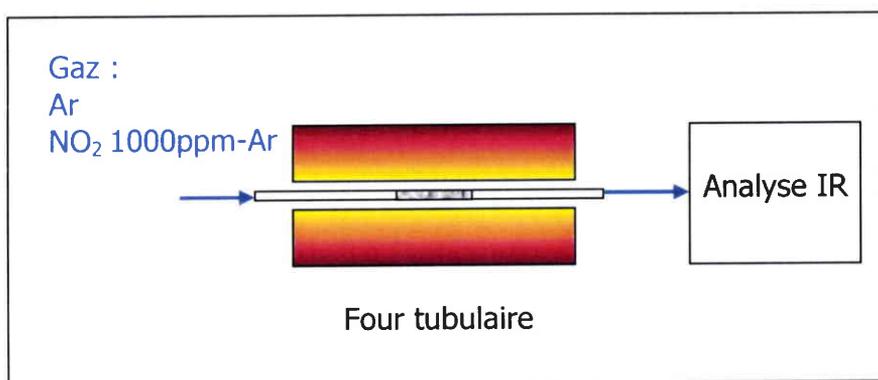


Figure V.9 : Dispositif d'analyse des gaz.

Le programme de température utilisé est le même que celui de la partie 4 et est représenté sur la Figure V.10.

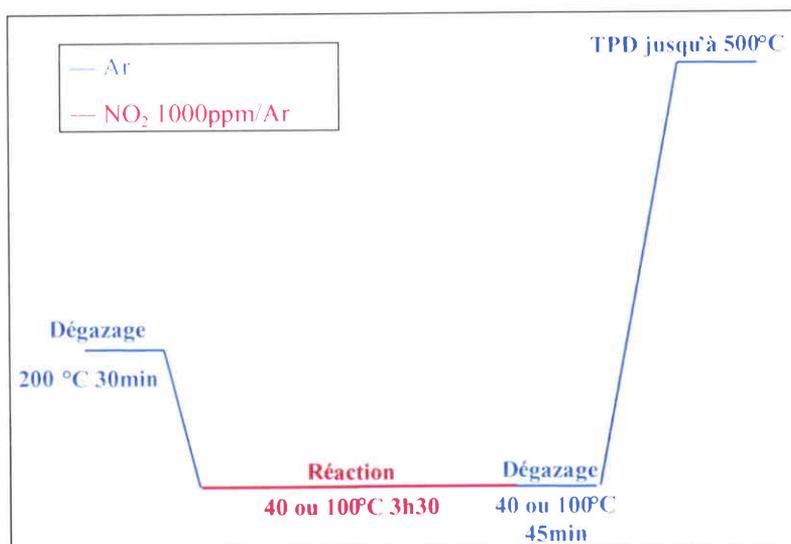


Figure V.10 : Programme de température utilisé pour suivre la réaction suies-NO₂.

Les résultats obtenus pour l'échantillon ESA à 40 et 100 °C sont représentés sur la Figure V.11.

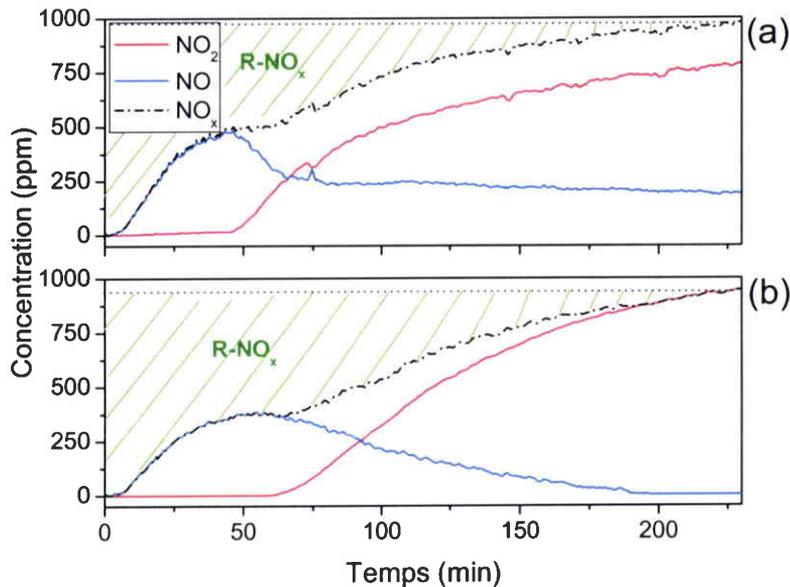


Figure V.11 : Gaz formé pendant la réaction suies ESA-NO₂ à 100 °C (a) et 40 °C (b).

L'analyse du profil d'évolution de NO₂ montre une rétention totale par le lit de suies au début de la réaction puis une percée progressive de ce gaz lorsque le temps de réaction augmente. La percée plus tardive pour l'échantillon traité à 40 °C doit être à relier à la prise de masse plus importante observée en thermobalance à cette température. Après 3h30, la concentration de NO₂ est proche de la concentration initiale de 1000 ppm., ce qui montre que la surface devient quasiment saturée et que la réaction ne peut plus continuer. La formation de NO montre la nature rédox de la réaction suies-NO₂ (chimisorption dissociative) et confirme la création d'espèces R-O_x sur la surface des suies [13, 14 et 15]. L'évolution du NO_x total peut s'expliquer par la formation d'espèces R-NO_x particulièrement importante en début de réaction conformément aux résultats obtenus par ATG et DRIFTS.

5.2. Stabilité thermique des espèces formées :

Après 3h30 de réaction, le gaz réactif est remplacé par de l'argon et les gaz formés lors de la dégradation des R-NO_x et R-O_x sont analysés en augmentant la température jusqu'à 500 °C à la vitesse de montée en température de 20 °C.min⁻¹.

Les gaz émis durant la dégradation des R-NO_x et R-O_x créés à 40 °C et 100 °C sur les suies ESA sont représentés sur la Figure V.12.

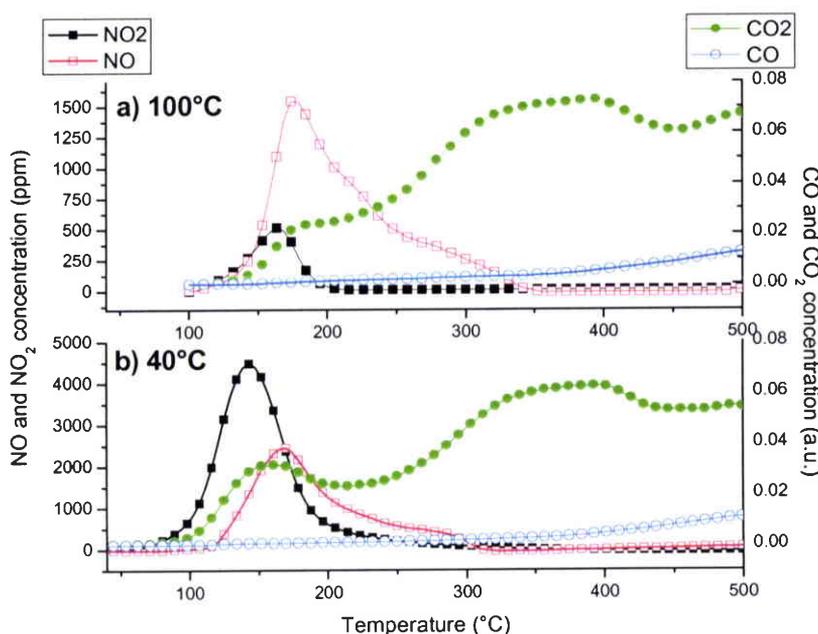


Figure V.12 : Produits de décompositions des R-NO_x et R-O_x formés à 100 °C (a) et 40 °C (b) avec les suies ESA.

Les seuls produits détectés sont NO, NO₂, CO et CO₂. Des résultats similaires sont reportés dans la littérature [1 et 11]. La désorption du NO₂ débute avant celle des autres gaz (75°C et 120 °C respectivement pour les réactions à 40°C et 100 °C) et se termine vers 200°C. L'existence d'une quantité dix fois supérieure de NO₂ désorbé pour l'échantillon traité à 40 °C semble montrer la présence de NO₂ faiblement liés sur la surface, par exemple par simple physisorption. En revanche, NO, CO et CO₂ ont pour origine la décomposition d'espèces chimisorbées (R-NO_x et R-O_x). Comme NO n'est plus observé à partir de 350 °C, nous pouvons affirmer que les R-NO_x ne sont plus stables thermiquement à cette température. Le profil d'évolution large de ce gaz semble également indiquer que les R-NO_x sont de nature différente, ce qui confirme les analyses DRIFTS. L'émission de CO et CO₂ observée pour tous les échantillons de suies (y compris les suies dégazées sous argon à 600 °C) montre

l'existence d'espèces R-O_x plus ou moins stables thermiquement. La première émission de CO₂ à 150-200 °C semble simultanée à celle de NO. Ceci pourrait s'expliquer par la décomposition thermique de groupes nitrates bidentés ou nitrites chélatés sur la surface (Figure V.13). L'émission de CO₂ observée vers 350 °C intervient alors que NO n'est plus détecté en phase gaz. Nous pensons que ces complexes de surface oxygénés ont pour origine la chimisorption dissociative de NO₂, laissant un oxygène sur la surface et NO en phase gaz à la température de réaction.

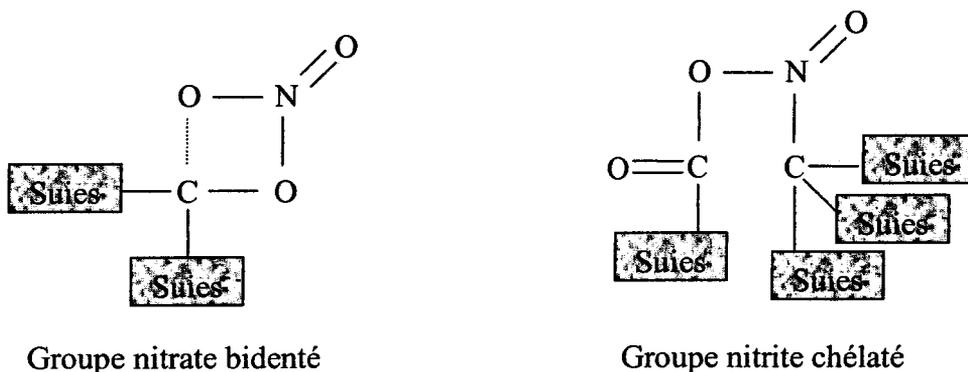


Figure V.13 : Représentation schématique des groupes nitrates chélatés ou bidentés sur la surface des suies.

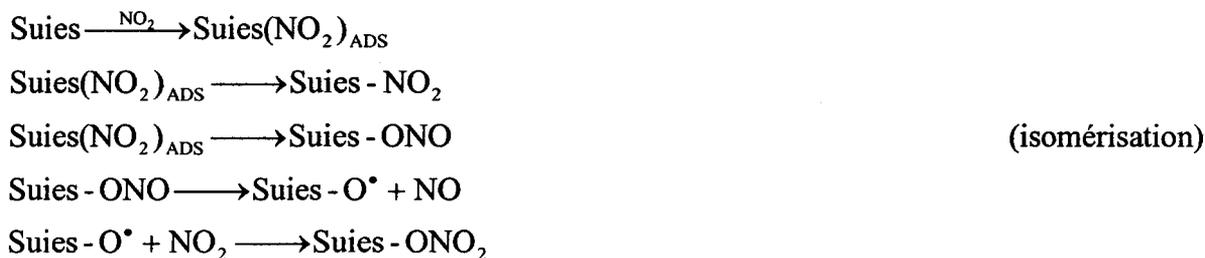
L'ensemble de ces résultats semble indiquer la co-existence de sites d'adsorption de nature différente à la surface des suies, ce qui n'est en rien surprenant compte tenu du caractère hétérogène de la surface des suies.

6. Mécanismes de réaction :

6.1. Formation des espèces adsorbées :

D'après nos observations, une partie du NO₂ forme des composés R-NO_x lors de la réaction suies-NO₂. L'autre partie réagit en donnant du NO dans la phase gaz et en créant sans doute des R-O_x.

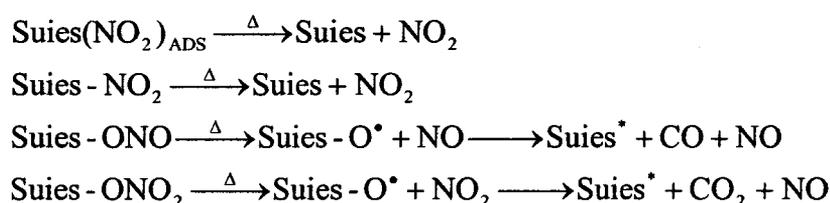
Le mécanisme proposé est le suivant :



6.2. Dégradation thermique sous atmosphère inerte :

Concernant les produits formés lors de la dégradation des R-NO_x, l'analyse des gaz a montré que NO, NO₂, CO et CO₂ sont détectés.

D'où le mécanisme suivant :



7. Comparaison de la réactivité de différents matériaux carbonés :

Les matériaux carbonés rassemblent une grande variété de matériaux, schématiquement du diamant au graphite en passant par les nanotubes (et fullerènes). Ces matériaux sont très différents de structures et de textures. De plus, de nombreux solides carbonés présentent des structures mélangeant des phases prégraphitiques et des phases hétérogènes comportant du carbone sous forme sp³, c'est le cas par exemple des semi-cokes. Pour tenter de comprendre la réactivité des suies (et plus généralement des matériaux carbonés) vis-à-vis de NO₂, il nous a semblé intéressant d'étudier par DRIFTS *in situ* différents composés « modèles » comme les nanotubes, le diamant et un semi-coke excellulose. Les expériences ont été réalisées de manière analogue aux suies, c'est-à-dire sur les matériaux purs sans diluant en chambre d'environnement.

7.1. Les nanotubes de carbone :

7.1.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon étudié :

Les nanotubes de carbone utilisés dans cette thèse ont été fournis par S. Bonnamy du CRMD d'Orléans et ont été préparés dans ce laboratoire [16]. Ils ont été produits par décomposition catalytique de l'acétylène à 600 °C sur des nanoparticules de type Co/MgO.

Les nanotubes formés sont de type multiparois (10 à 15 couches aromatiques orientées parallèlement à l'axe du tube) et ont été obtenus quasiment purs après dissolution du catalyseur. Ce type de matériau est représenté schématiquement sur la Figure V.14 où l'on peut voir l'imbrication de quatre feuillets graphitiques. Les nanotubes étudiés ici sont fermés à chaque extrémité et ont une longueur pouvant atteindre 25 à 50 μm (Figure V.15). Leur diamètre extérieur est compris entre 10 et 15 nm, et le diamètre intérieur est de l'ordre de 5 nm. La surface spécifique de l'échantillon déterminé par la méthode BET appliquée aux isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K est de $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

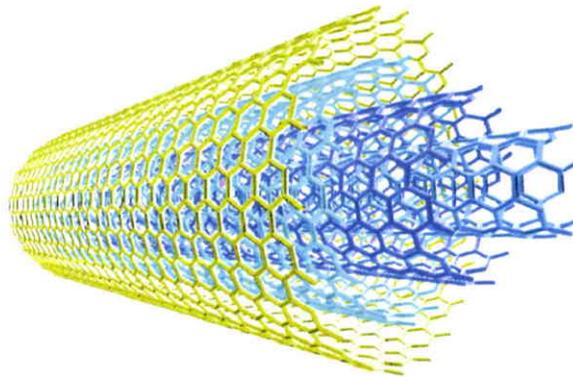


Figure V.14 : Structure des nanotubes de carbone multiparois.

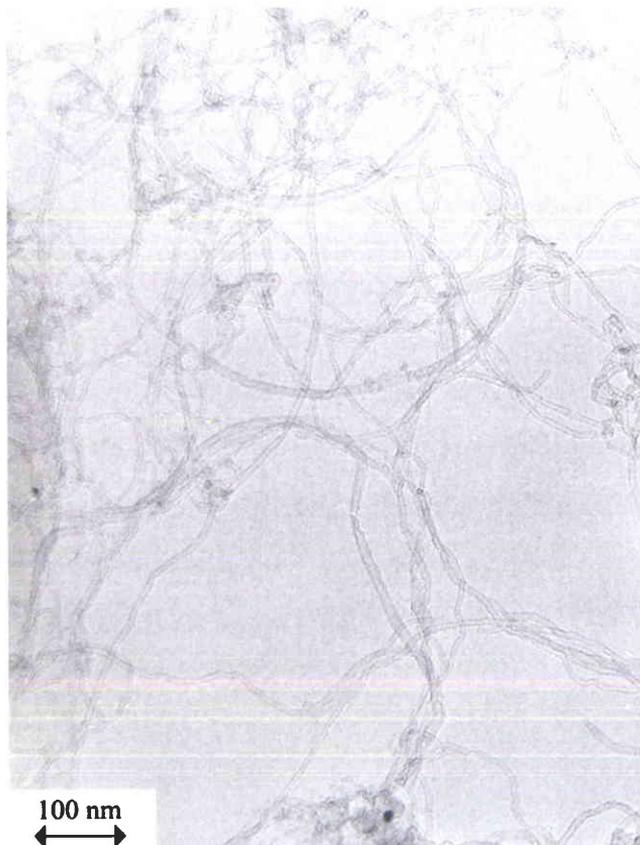


Figure V.15 : Image MET des nanotubes de départ.

7.1.2. Interactions avec NO₂ à basse température :

Sur la Figure V.16 est représenté le spectre DRIFT des nanotubes après réaction avec NO₂ 1000 ppm à 100 °C et dégazage sous argon. Comme pour les suies, les bandes correspondant aux espèces adsorbées n'évoluent plus après 3h30 de réaction. Pour cet échantillon, des bandes larges apparaissent à 1642, 1492, 1298 et 1019 cm⁻¹. La première correspond probablement à des complexes de surface oxygénés (R-O_x) et les autres à différents types d'espèces R-NO_x adsorbées sur la surface. L'assignement exact des bandes est difficile en raison du faible rapport signal sur bruit et de l'absence de données dans la littérature. Hormis des différences sur les intensités relatives, les spectres obtenus par réaction des nanotubes avec NO₂ sont relativement proches de ceux des suies extraites et traitées thermiquement (cf. partie 4). Nous expliquons ces résultats par certaines similitudes existantes dans la structure de ces deux matériaux. En effet la matrice carbonée des suies présente un caractère prégraphitique (structure turbostratique en oignon) et relativement peu d'hétéroatomes alors que les nanotubes ont une structure et une chimie quasi similaire au graphite.

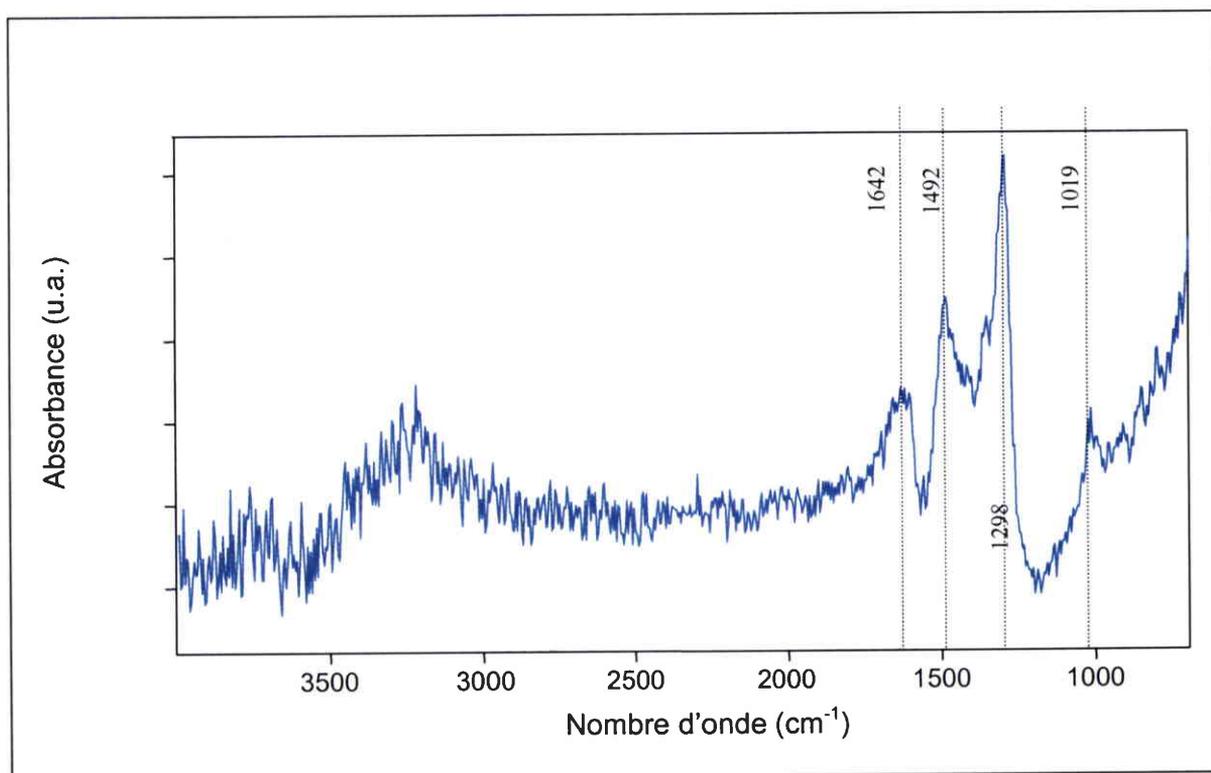


Figure V.16 : Spectres DRIFT des nanotubes après 3h30 de réaction avec NO₂ 1000 ppm à 100 °C et dégazage sous argon.

7.1.3. Ouverture des nanotubes par NO₂ :

L'ouverture des nanotubes présente un grand intérêt par exemple pour le stockage de l'hydrogène et l'insertion de différents composés [17, 18, 19 et 20].

Deux méthodes principales d'ouverture existent :

- l'oxydation chimique par reflux dans l'acide nitrique (la plus utilisée) [21].
- l'oxydation thermique dans l'air à haute température [22].

Cependant, ces méthodes présentent certains désavantages : réaction difficile à contrôler en phase liquide, faibles rendements d'ouverture, obtention de produits non désirés,...

Ici, nous envisageons la possibilité d'utiliser les propriétés oxydantes de NO₂ afin d'ouvrir les nanotubes. Cette méthode présente à priori l'avantage de pouvoir être réalisée en phase gazeuse ce qui permet de contrôler certains paramètres de la réaction (taux d'usure). De plus, en raison du caractère très oxydant du NO₂, la réaction se fait à des températures inférieures à celles employées sous air.

Dans notre cas, nous avons utilisé un four tubulaire dans lequel a été introduit un creuset contenant 100 mg de nanotubes. Ces nanotubes ont ensuite été traité sous NO₂ (1000 ppm dans l'argon, 60 ml.min⁻¹) à 300 °C. La manipulation a été répétée trois fois afin d'obtenir des échantillons avec des taux d'usures différents (2, 10 et 37 %). Ces échantillons ont ensuite été analysés par microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET) par le CRMD d'Orléans.

Comme le montre le cliché MET de la Figure V.17 (taux d'usure de 37 %), le traitement sous NO₂ à 300 °C semble conduire à l'ouverture des nanotubes. En fait, les mêmes observations ont été obtenues pour les échantillons avec 2 et 10 % de taux d'usure. D'après ces résultats, il semblerait que l'attaque initiale se fasse au niveau des extrémités des tubes. Cependant, les photos de MET en notre disposition ne permettent pas de mettre en évidence l'influence du taux d'usure sur la structure des produits obtenus. Aussi, il n'est pas possible de savoir si l'attaque par le NO₂ se fait par écaillage feuillet par feuillet, par usure longitudinale ou encore s'étend autour de défauts situés aléatoirement dans la structure des tubes. Peut-être qu'une étude statistique sur la longueur et le nombre moyen de feuillets à différents taux d'usure permettrait d'en savoir plus sur le mécanisme d'ouverture des nanotubes.

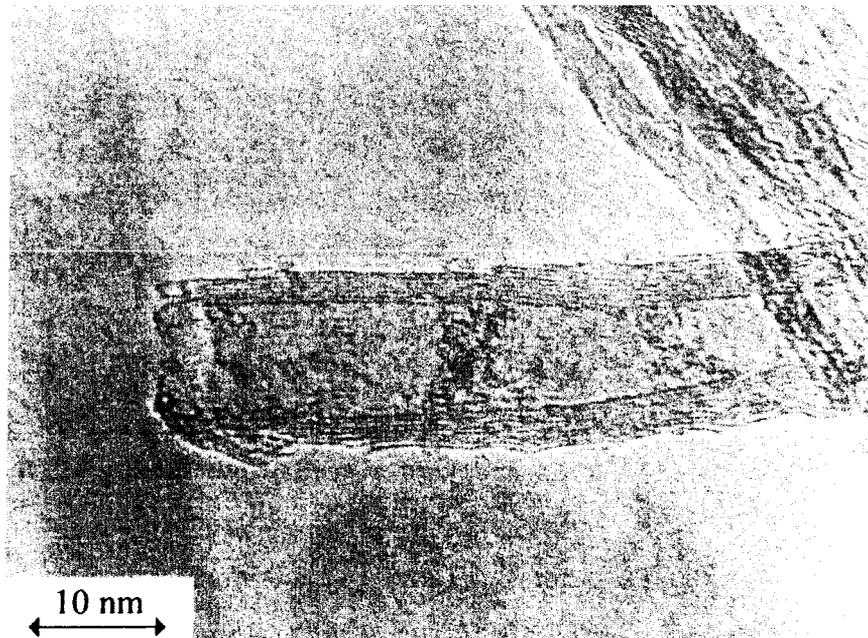


Figure V.17 : Image MET des nanotubes ayant réagit avec NO₂ à 300 °C après 37 % de perte de masse.

7.2. Le diamant :

Dans le diamant, chaque atome de carbone forme des liaisons simples de 0,154 nm avec quatre atomes de carbone adjacents aux sommets d'un tétraèdre régulier (hybridation sp³). Le résultat est un réseau tridimensionnel rigide et covalent (Figure V.18).

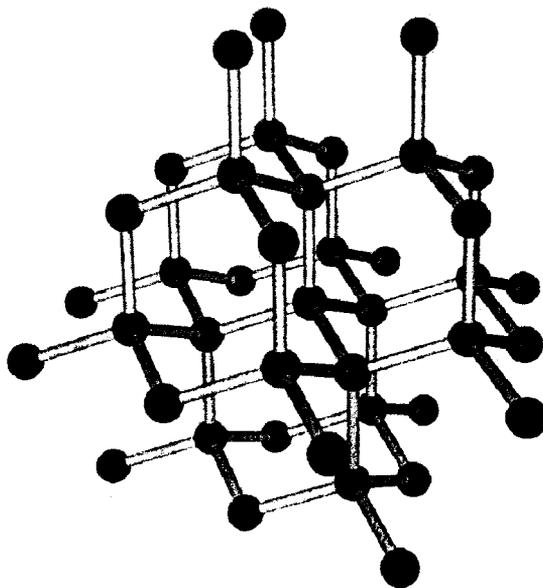
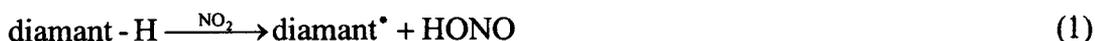


Figure V.18 : Structure schématique du diamant.

L'échantillon de diamant étudié est un diamant synthétique fourni par Spectra-Tech (grade FTIR). La surface spécifique déterminé par la méthode BET appliquée aux isothermes d'adsorption du benzène 298 K de cet échantillon est très faible ($\sim 8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Une étude détaillée sur ce diamant a montré que sa surface comportait à la fois des groupements oxygénés de surface stables, des groupes aliphatiques et des valences insaturées [23].

L'étude DRIFTS de la réaction diamant-NO₂ à 40 et 100°C a fait l'objet d'une publication donnée en Annexe D. Aussi, l'attribution des bandes donnée sur les Figures V.17 et V.18 ne sera pas discutée ici. Le mécanisme global d'oxydation du diamant par NO₂ semble relativement proche de celui proposé pour les suies. Cependant, la position exacte des bandes attribuées aux espèces adsorbées diffère légèrement en raison de la nature différente des sites actifs de surface. De plus, en raison du caractère quasi transparent du diamant dans le moyen infrarouge (MIR), il a été possible de mettre en évidence directement par DRIFTS l'existence de régimes cinétiques différents (physisorption, chimisorption faible et chimisorption dissociative) suivant la température de réaction avec NO₂. D'autre part, nous avons pu détecter la présence d'un mécanisme réactionnel supplémentaire lié à la consommation d'hydrogène aliphatique selon la réaction :



L'acide nitreux (HONO) a également été pressenti comme étant un produit formé lors de l'interaction des NO_x avec les particules carbonées dans la troposphère [24]. Dans notre cas, nous n'avons pu mettre en évidence expérimentalement les réactions de consommation des H aliphatiques pour les échantillons de suies étudiées. Ceci peut être dû à la fois au faible rapport signal sur bruit dans la zone 2800-3000 cm⁻¹ du spectre infrarouge et à la faible concentration de ces espèces à la surface des suies.

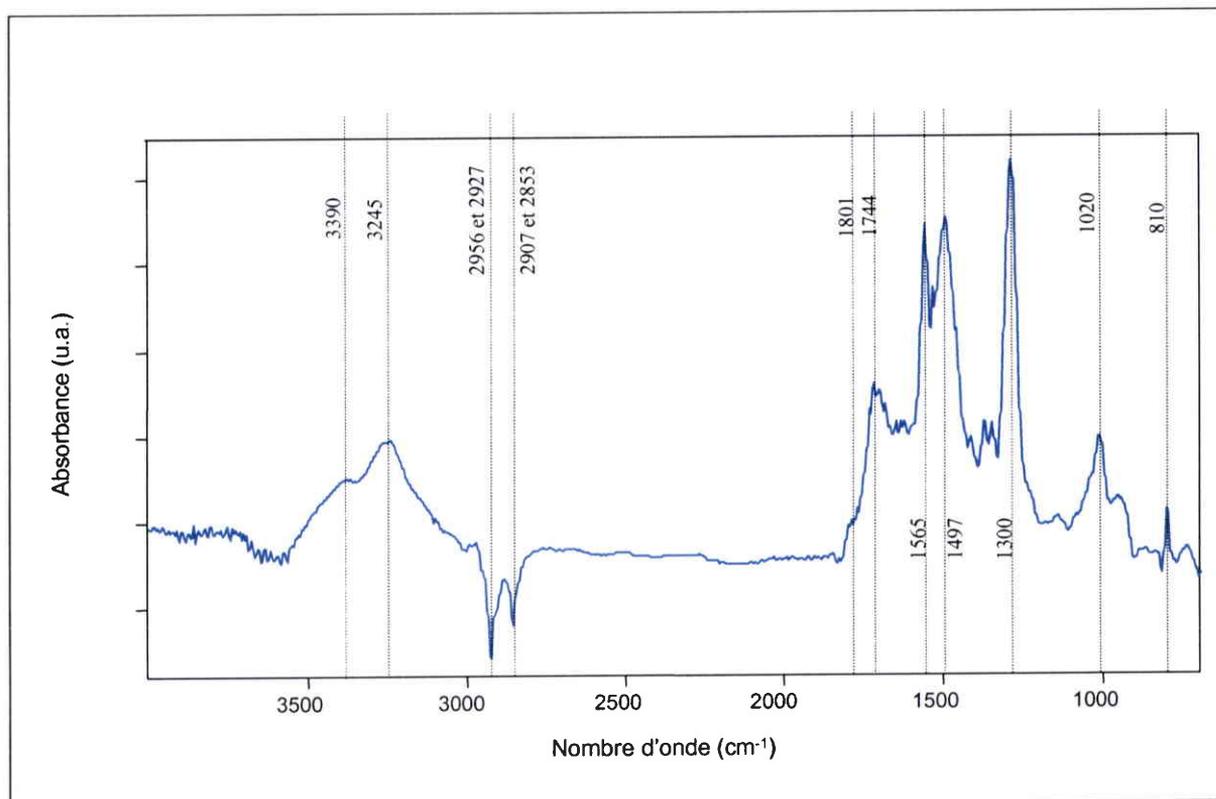


Figure V.19 : Spectre DRIFT du diamant après 3h30 de réaction avec NO₂ 1000 ppm à 100 °C après dégazage.

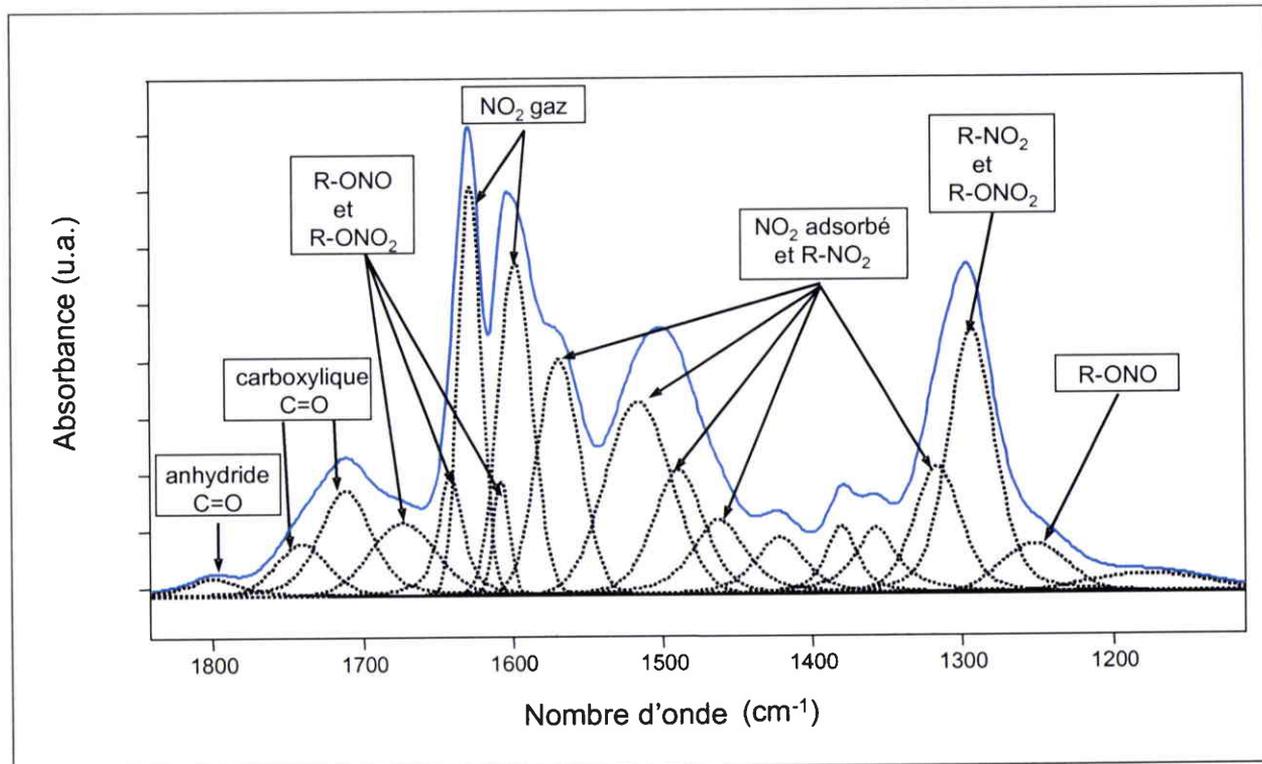


Figure V.20 : Spectre DRIFT du diamant et attribution des bandes pour la réaction avec NO₂ 1000 ppm à 100 °C après 3h30.

7.3. Le semi-coke ex-cellulose :

Le semi-coke microporeux étudié ici a été obtenu au laboratoire par traitement thermique d'un échantillon de cellulose sans cendres (Aldrich) en réacteur semi-fermé à 450 °C sous azote (2 heures) [25]. Un prétraitement à 250 °C pendant 3 heures a permis de développer sa surface spécifique ($S_{BET/N_2} = 321 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) tout en conservant un rendement de carbonisation intéressant (30%). Les études réalisées par analyses élémentaires, XPS et DRIFTS ont montré que ce matériau avait à la fois une structure aromatique et aliphatique, et de nombreux groupes oxygénés acides et neutres. Sur la base de ces observations, une structure possible est proposée sur la Figure V.21. Le caractère hautement réactif de ce semi-coke a été mis en évidence lors d'une étude préliminaire réalisée sous air à 280 °C par ATG et DRIFTS [25]. L'oxydation débutait par la création de groupes oxygénés acides (6 % de gain en masse après 30 min à 280 °C). Ensuite, les réactions de gazéification devenaient prédominantes, ce qui entraînait une réduction de la masse accompagnée par un enrichissement en oxygène du solide et une diminution importante de la microporosité [26].

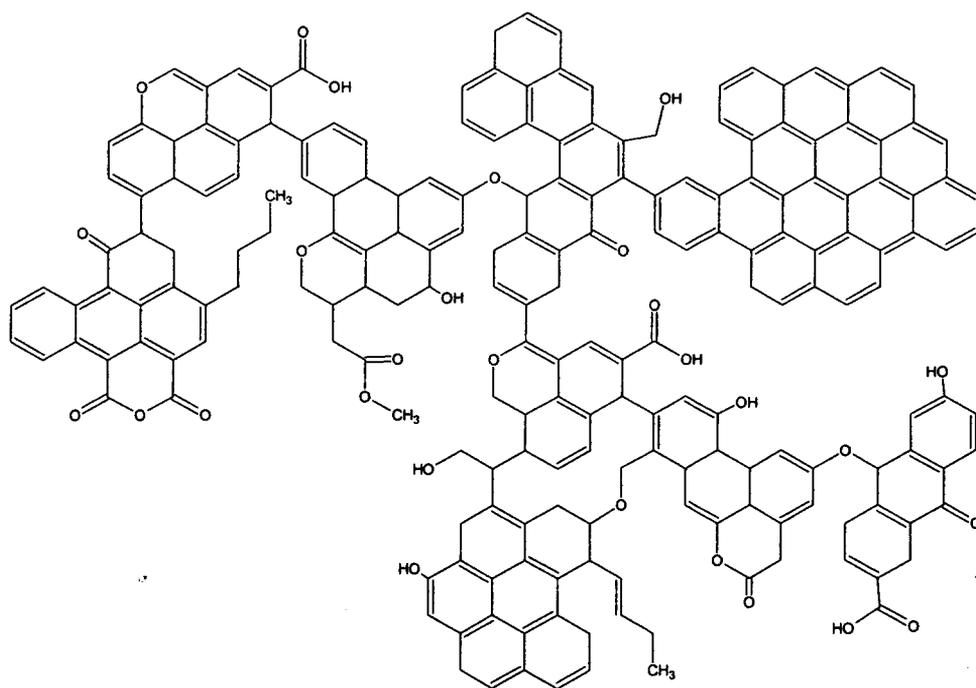


Figure V.21 : Structure du semi-coke de cellulose.

Sur la Figure V.22 est représenté le spectre DRIFT du semi-coke ex-cellulose après 3h30 de réaction avec NO₂ 1000 ppm à 100 °C. La réactivité importante de ce matériau est mise en évidence par la création de bandes intenses quasiment dans tout le spectre du MIR.

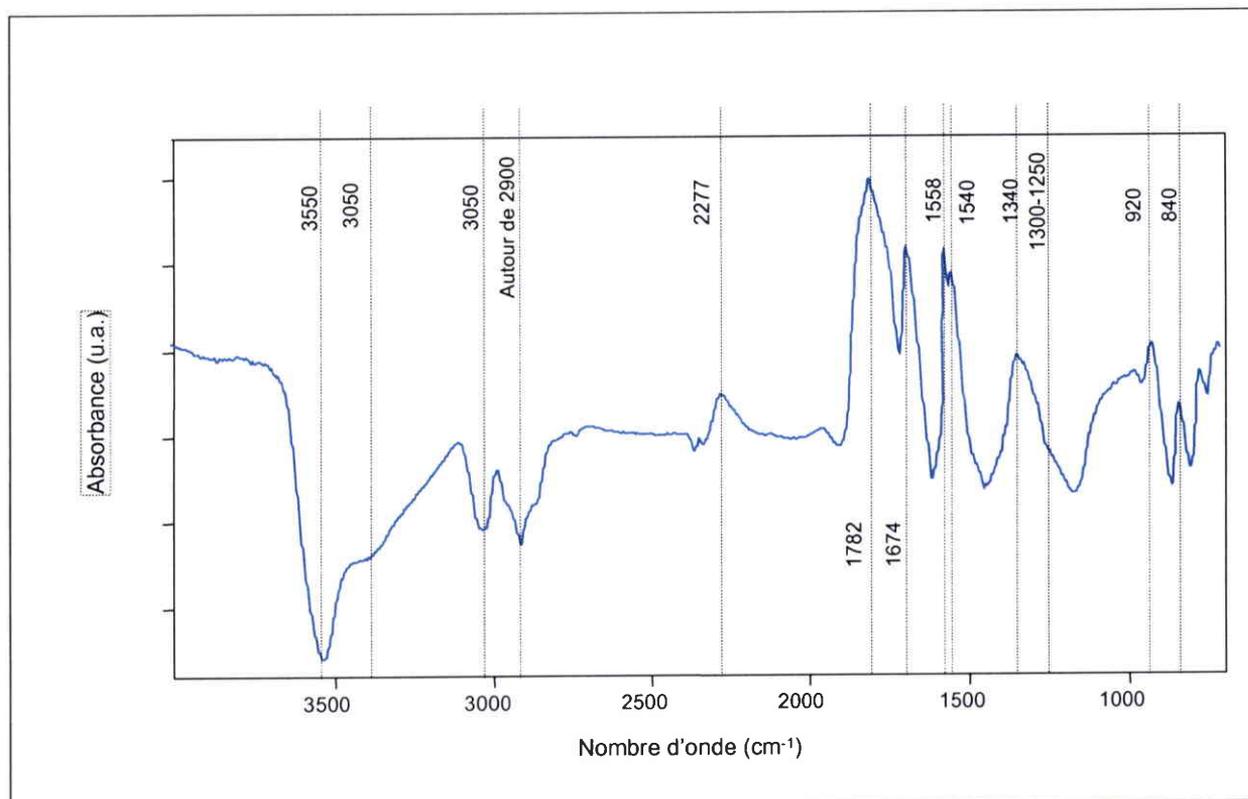


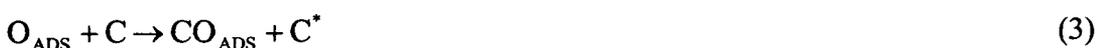
Figure V.22 : Spectre DRIFT du semi-coke ex-cellulose après 3h30 de réaction avec NO₂ 1000 ppm à 100 °C.

Contrairement à ce que nous avons vu dans le cas des suies et du diamant, les absorptions correspondant aux vibrations d'élongation C=O des différentes espèces R-O_x (1900-1700 cm⁻¹) sont plus intenses que celles attribuées aux fonctions R-NO_x. D'après ces résultats, il semblerait que les intermédiaires réactionnels de type R-NO_x se décomposent rapidement en laissant un ou plusieurs atomes d'oxygène à la surface du solide, ce qui expliquerait la création de nombreuses fonctions oxygénées. L'attribution exacte des bandes est délicate. Cependant, la présence de bandes ou d'épaulement vers 1730, 1782 et au-delà de 1800 cm⁻¹ doit être attribuée aux vibrations d'élongation C=O des structures de type acide carboxylique, anhydride cyclique et lactone [7 et 11]. Ces espèces ont déjà été observées au laboratoire lors de l'oxydation de ce matériau sous air [25]. De plus, Zawadzki et col. ont observé le même type de comportement en faisant réagir des films de carbone préparé à partir de cellulose avec NO en présence d'oxygène ou avec NO₂ [11].

Les pics observés à 1674 (R-O-NO chélaté ou quinone), 1558 (R-NO₂), 1540 (R-NO₂), 1340 (R-NO₂), 1300-1250 (RON=O et RONO₂) et 840 cm⁻¹ (RO-NO et RO-NO₂) sont à attribuer à la formation de R-NO_x sur le semi-coke ex-cellulose [11]. En comparaison avec les suies, les nombres d'ondes obtenus pour ces espèces sont relativement différents. Ceci

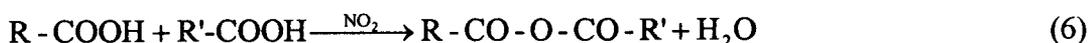
s'explique probablement par le fait que l'environnement chimique au voisinage des R-NO_x créés est différent pour les suies et pour le semi-coke ex-cellulose.

Une autre particularité du spectre obtenu pour le semi-coke ex-cellulose est l'apparition d'une bande de faible intensité à 2277 cm⁻¹ qui pourrait être attribuée à la formation d'espèces isocyanates (-NCO) [11 et 27]. La présence de ces isocyanates serait due à la réaction entre CO et NO formés pendant la réaction d'oxydation avec NO₂ [11 et 27]. Le mécanisme de formation proposé par Zawadzki et col. est représenté par les réactions 2, 3 et 4. NO est adsorbé à la surface du carbone et se dissocie pour former des atomes d'azote et d'oxygène adsorbés (réaction 2). L'atome d'oxygène oxyde le carbone pour donner du CO adsorbé (réaction 3) qui réagit ensuite avec l'azote adsorbé en formant l'isocyanate (réaction 4). Cette bande persisterait à des températures jusqu'à 500 °C [11].



La présence de bandes négatives entre 3100 et 2700 cm⁻¹ a pour origine la destruction de certains sites aromatiques et aliphatiques suite à l'oxydation par NO₂.

Contrairement aux cas des suies et du diamant, les adsorptions observées au dessus de 3250 cm⁻¹ sont négatives. Les pics de cette région étant probablement à attribuer à des vibrations d'élongation des -OH, il semble à la fois que le NO₂ attaque ces sites pour former des espèces R-ONO et R-ONO₂, ainsi que des anhydrides et les lactones en formant respectivement HONO et de l'eau. Les réactions que nous proposons sont les suivantes :



8. Conclusions :

Dans ce chapitre, la réaction entre les suies et le dioxyde d'azote a été étudiée par ATG, DRIFTS *in situ* et TPD principalement à des températures modérées (25-200 °C) afin de mettre en évidence la nature et la stabilité thermique des intermédiaires réactionnels adsorbés.

La nature des espèces adsorbées sur le solide a été mise en évidence par DRIFTS *in situ* et des gaz émis lors de leur formation et décomposition par TPD. Il a été établi que la réaction suies-NO₂ conduit à la formation de R-NO_x et R-O_x. La chimisorption dissociative de

NO₂ sur les suies conduit à la formation de groupes oxygénés de surface (R-O_x) et NO en phase gaz par un mécanisme d'oxydoréduction. D'après les modes de vibrations observés par spectroscopie infrarouge, il se pourrait que la nature chimique de ces groupes soit de type légèrement acide. L'attribution par DRIFTS des bandes relatives aux espèces R-NO_x reste délicate en raison du nombre important de configurations possibles de NO₂ sur la surface des suies et de la proximité des vibrations correspondantes dans le spectre infrarouge. Néanmoins, il semblerait que dans nos conditions les espèces formées sont de type nitro, nitrite et nitrate d'alkyle ayant des stabilités thermiques et des environnements différents.

La réaction suies-NO₂ met en jeu trois processus différents : physisorption, chimisorption (dissociative ou non) et gazéification. Les deux premiers conduisent à une augmentation de la masse de l'échantillon et le dernier à une diminution. Il a été établi que jusqu'à des températures de l'ordre de 40-60 °C, l'importante prise de masse observée est en partie due à un processus de physisorption. Dans le domaine de températures étudiées (25-200 °C), la part attribuée à la chimisorption semble relativement constante. Cependant, les analyses effectuées par ATG et TPD ont montré qu'une partie des espèces adsorbées se décomposaient rapidement au-delà de 150 °C, principalement sous forme de CO₂ et NO. Aussi, au dessus de cette température, le mécanisme réactionnel prédominant est la gazéification de la suie. En raison de la stabilité thermique limitée des R-NO_x et R-O_x adsorbés au dessus de 350 °C, la réaction suies-NO₂ peut s'écrire schématiquement :



La réactivité vis-à-vis du NO₂ de matériaux carbonés présentant des organisations différentes (diamant, nanotubes et semi-coke ex-cellulose) a été étudiée par DRIFTS et comparée à celle des suies. Des similitudes de comportement ont été observées avec les nanotubes de carbone, ce qui semble raisonnable en raison du caractère prégraphitique des suies. De plus, pour le diamant et le semi coke ex-cellulose, nous avons pu mettre en évidence une attaque, entre autre, de NO₂ au niveau des sites aliphatiques.

- [1] N. Shirahama, S.H. Moon, K.-H. Choi, T. Enjoji, S. Kawano, Y. Korai, M., Tanoura, I. Mochida, Mechanistic study on adsorption and reduction of NO₂ over activated carbon fibers. *Carbon* 40 (2002), p. 2605-2611.
- [2] 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), p. 411-421.
- [3] U. Kirchner, V. Scheer, R. Vogt, FTIR spectroscopic investigation of the mechanism and kinetics of the heterogeneous reactions of NO₂ and HNO₃ with soot. *Journal of Physical Chemistry* 104 (2000), p. 8908-8915.
- [4] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* 35 (1997), p. 1799-1810.
- [5] M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, A. Delanski, Surface characterization of oxidized carbon cloth. *Carbon* 35 (1997), p. 1047-1052.
- [6] T. Ohwaki, H. Ishida, Comparison between FT-IR and XPS characterization of carbon fiber surfaces. *Journal of Adhesion* 52 (1995), p. 167-186.
- [7] I. Mochida, N. Shirahama, S. Kawano, Y. Korai, A. Yasutake, M. Tanoura, S. Fujii, M. Yoshikawa, NO oxidation over activated carbon fiber (ACF). Part 1. Extended kinetics over a pitch based ACF of very large surface area. *Fuel* 79 (2000), p. 1713-1723.
- [8] M.S. Akhter, A.R. Chughtai, D.M. Smith, Reaction of hexane soot with NO₂/N₂O₄. *Journal of Physical Chemistry* 88 (1984), p. 5334-5342.
- [9] D.M. Smith, A.R. Chughtai, The surface structure and reactivity of black carbon. *Colloids and Surface A* 105 (1995), p. 47-77.
- [10] C. Alcalá-Jornod, H. van der Bergh, M.J. Rossi, Reactivity of NO₂ and H₂O on soot generated in the laboratory: a diffusion tube study at ambient temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000), p. 5584-5593.
- [11] J. Zawadzki, M. Wiśniewski, K. Skowrońska, Heterogeneous reactions of NO₂ and NO-O₂ on the surface of carbons. *Carbon* 41 (2003), p. 235-246.
- [12] L.J. Bellamy, dans : Chapman and Hall, Editeur, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. London (1975).
- [13] K. Tabor, L. Gutzwiller, M.J.J. Rossi, Heterogeneous Chemical Kinetics of NO₂ on Amorphous Carbon at Ambient Temperature. *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), p. 6172-6186.
- [14] M. Kalberer, K. Tabor, M. Ammann, Y. Parrat, E. Weingartner, D. Piguet, E. Rössler, D. T. Jost, A. Türlér, H. W. Gäggeler, U. Baltensperger, Heterogeneous chemical processing of

- ¹³NO₂ by monodisperse carbon aerosols at very low concentrations. *Journal of Physical Chemistry* 100 (1999), p. 15487 - 15493.
- [15] C.A. Rogaski, D.M. Golden, L.R. Williams, Reactive uptake and hydration experiments on amorphous carbon treated with NO₂, SO₂, O₃, HNO₃, and H₂SO₄. *Geophysical Research Letters* 24 (1997), p. 381-384.
- [16] S. Delpeux, K. Szostak, E. Frackowiak, S. Bonnamy, F. Béguin, High yield of pure multiwalled carbon nanotubes from the catalytic decomposition of acetylene on in-situ formed cobalt nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2 (2002), p. 481-484.
- [17] P.J.F. Harris, *Carbon nanotubes and related structures*. Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [18] A.C Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* 386 (1997), p. 377-379.
- [19] C. Liu, Y.Y. Fan, H. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science* 286 (1999), p. 1127-1129.
- [20] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, A. Quintel, V. Skakalova, Y.-M. Choi, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, A. Leonhardt, J. Fink. Hydrogen storage in carbon nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds* 330-332 (2002), p. 654-658.
- [21] S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, Simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature* 372 (1994), p. 159-162.
- [22] B.W. Clare, D.L. Kepert, Opening of carbon nanotubes by addition of oxygen. *Inorganica Chimica Acta* 343 (2003), p. 1-17.
- [23] B. Azambre, S. Collura, J.V. Weber, On the reactivity of diamonds surface with NO₂. *Diamond and Related Materials* 2004 (soumise).
- [24] J. Kleffmann, K. H. Becker, P. Wiesen, Heterogeneous NO₂ conversion processes on acid surfaces: possible atmospheric implications. *Atmospheric Environment* 32 (1998), p. 2721-2729.
- [25] B. Azambre, Etude de l'oxydation de solides carbonés ex-cellulose et de leur interactions avec des sels de cuivre supportés. Thèse Metz (2000).
- [26] B. Azambre, O. Heintz, A. Krzton, J. Zawadzki, J. V. Weber, Cellulose as a precursor of catalyst support: new aspects of thermolysis and oxidation — IR, XPS and TGA studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 55 (2000), p. 105-117.

[27] J. Zawadzki and M. Wiśniewski , Adsorption and decomposition of NO on carbon and carbon-supported catalysts. Carbon 40 (2002), p. 119-124.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était l'étude du comportement des suies diesel dans des atmosphères oxydantes présentant une composition gazeuse proche des effluents émis par les moteurs. Ce travail a comporté trois grands thèmes :

- la caractérisation des suies ;
- la détermination des paramètres cinétiques de la combustion des suies ;
- l'étude approfondie de la réaction suies-NO₂.

En ce qui concerne la caractérisation des suies diesel, les différentes techniques utilisées ont permis de mettre en évidence l'influence du catalyseur d'oxydation (cordiérite-Pt/Al₂O₃) et du traitement thermique des suies sous atmosphère inerte. Dans le premier cas, nous avons logiquement observé une diminution de la quantité d'espèces adsorbées sur les suies ainsi qu'un changement de la nature des espèces chimiques adsorbées. Le traitement thermique a montré une augmentation de la surface spécifique des suies qui peut s'expliquer à la fois par le départ de groupes thermiquement labiles de la suie et par la décomposition confinée de la partie non volatile de la FOS sur la surface. Ces interactions suies-FOS engendreraient la formation d'un matériau carboné légèrement microporeux dont la quantité créée et les propriétés dépendraient de la température, de la rampe utilisée et du temps de résidence des vapeurs au contact de la surface des suies.

Les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation nous ont conduit à définir la matière particulaire diesel de la manière suivante :

- une matrice carbonée prégraphitique (structure turbostratique arrangée en oignon) ;
- une faible teneur en cendres (1,6 à 3,2 % pour les suies vierges) d'origines diverses : additifs de l'huile moteur et du gazole (P, Si, Ca, ...), usure du banc moteur (Fe), contamination (Ce) ;
- une fraction organique volatile (FOV) et une fraction organique non-volatile. Parmi la FOV sont présents : des groupes aliphatiques et aromatiques thermiquement labiles ; des groupes de surface thermiquement dégradables (par exemple, des groupes oxygénés) et la partie volatile de la fraction organique soluble (FOS).

Conclusion générale

La réactivité des suies a été étudiée par analyse thermogravimétrique avec deux échantillons de suies différents sous air et sous un mélange contenant 10 % d'oxygène et 700 ppm de NO₂ dans l'argon avec ou sans la présence d'un catalyseur de type Pt/CeO₂-ZrO₂.

Les analyses sous air sans catalyseur réalisées à la fois en mode isotherme et en mode dynamique ont permis de définir un schéma réactionnel (en 3 étapes) et des paramètres cinétiques de la réaction de combustion (E_a , A , n et n_{O_2}). Concernant les paramètres d'oxydation de la matrice carbonée des suies (étape 3), ni la quantité de FOS, de FOV et le traitement thermique ne semblent avoir d'influence. Les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation (140-170 kJ.mol⁻¹) et l'ordre par rapport à la concentration d'oxygène (~ 0,72) sont en accord avec la littérature. Par contre, l'ordre de la réaction par rapport à la masse de suies (~ 0,25) est diminué par la diffusion du gaz réactif au sein du lit de suies.

En appliquant le modèle cinétique ainsi déterminé sur les thermogrammes de la réaction d'oxydation des suies en présence du catalyseur sous air et sous le mélange O₂+NO₂, l'influence du catalyseur sur la réaction a pu être mise en évidence. D'un point de vue général, pour l'oxydation catalytique, l'ordre de la réaction par rapport à la masse de carbone augmente et l'énergie d'activation de l'oxydation des suies diminue. Aussi, dans le cas de la réaction sous air, un contact entre les suies et le catalyseur est nécessaire pour que la réaction soit catalysée, ce qui n'est pas le cas en présence de NO₂. Aussi, le NO formé pendant l'oxydation des suies peut se réoxyder en NO₂ de façon cyclique pour être à nouveau réutilisé comme oxydant.

L'étude approfondie de la réaction suies-NO₂ par ATG, DRIFTS *in situ* et TPD à des températures modérées (25-200 °C) a mis en évidence la nature et la stabilité thermique des intermédiaires réactionnels adsorbés. Il a été établi que la réaction suies-NO₂ conduit à la formation de fonctions R-NO_x et R-O_x. La chimisorption dissociative de NO₂ sur les suies conduit à la formation de groupes oxygénés de surface (R-O_x) et NO en phase gaz par un mécanisme d'oxydoréduction. Dans nos conditions les espèces R-NO_x formées semblent être de type nitro, nitrite et nitrate d'alkyle ayant des stabilités thermiques et des environnements différents.

La réaction suies-NO₂ met en jeu trois processus différents : physisorption, chimisorption (dissociative ou non) et gazéification. Les deux premiers conduisent à une augmentation de la masse de l'échantillon et le dernier à une diminution. Jusqu'à des températures de l'ordre de 40-60 °C, l'importante prise de masse observée est en partie due à un processus de physisorption, la part attribuée à la chimisorption semble relativement

Conclusion générale

constante en fonction de la température. Au-delà de 150 °C, une partie des espèces adsorbées se décomposent rapidement, principalement sous forme de CO₂ et NO.

La réactivité vis-à-vis du NO₂ de matériaux carbonés présentant des organisations différentes (diamant, nanotubes et semi-coke ex-cellulose) a été étudiée par DRIFTS et comparée à celle des suies. Des similitudes de comportement ont été observées avec les nanotubes de carbone, ce qui semble raisonnable en raison du caractère prégraphitique des suies. De plus, pour le diamant et le semi coke ex-cellulose, nous avons pu mettre en évidence l'attaque, de NO₂ au niveau des sites aliphatiques.

Pour finir, l'objectif que nous nous étions fixé, à savoir la détermination de paramètres cinétiques globaux de la gazéification des suies diesel pour concevoir un modèle de filtre à particules catalytique, a été atteint. En effet, les données obtenues ont permis de finaliser le code de calcul réalisé par Pierre Darcy (LRS Paris VI/Renault SA) et Jean-Michel Trichard (Renault SA). Lors d'une de nos visites au Technocentre Renault à Guyancourt, nous avons pu voir tourner ce code sur quelques simulations concrètes.

Annexes

Annexe A

Extraction de la fraction organique soluble

Pour chaque manipulation, une masse de suies de 1 g et un volume de solvant de 60 ml ont été utilisés. Les suies vierges (VSA et VSB) sont placées dans une cartouche d'extraction et extraites par du DCM (60 ml) pendant 48 h. Le résidu restant dans la cartouche est extrait dans le Soxhlet avec cette fois du toluène (60 ml) pendant 48 h. Les deux fractions extraites pour chaque suie sont utilisées de deux façons différentes :

- le solvant restant après chaque extraction est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Ce traitement élimine les composés les plus légers comme le benzène, mais est nécessaire pour pouvoir réaliser des analyses infrarouges en transmission. L'échantillon, liquide, doit être suffisamment concentré lorsqu'on le dépose sur la pastille de KBr.

- les deux extraits obtenus dans le cas des suies B sont mélangés et sont déposés sur du carbure de silicium (SiC). Le SiC a été choisi pour sa stabilité thermiquement au-delà de 900 °C [1, 2 et 3]. L'imprégnation du SiC avec la FOS se fait en agitant lentement le mélange et en laissant le solvant s'évaporer à température ambiante. Pour simplifier l'imprégnation de notre support et pour pouvoir comparer avec les suies VSB, nous avons gardé la quantité de FOS extraite des suies vierges B. Ainsi, la quantité de FOS est d'environ 20 % en masse sur le SiC.

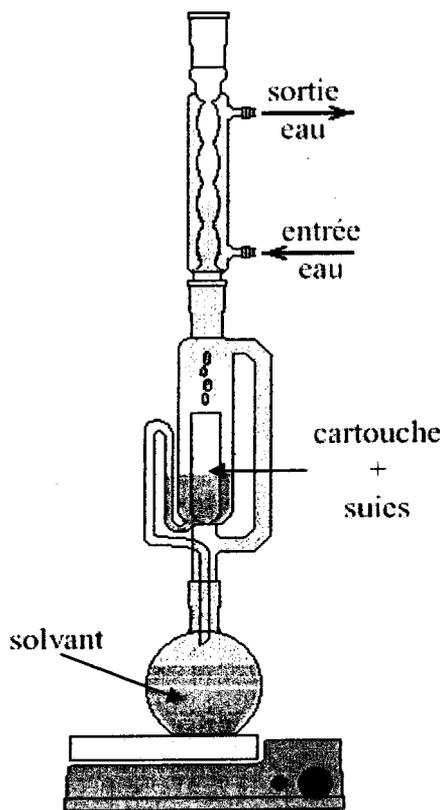


Figure 1 : Schéma du montage utilisé pour l'extraction de la FOS (Sohxlet).

-
- [1] A.K. Costa, S.S. Camargo Jr., Amorphous SiC coatings for WC cutting tools. Surface and Coatings Technology 163-164 (2003), p. 176-180.
- [2] M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, N. Kasai, T. Seguchi, K. Okamura, Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation-curing process. Composites Science and Technology 59 (1999), p. 793-799.
- [3] Y. Hasegawa, Factors affecting the thermal stability of continuous SiC fibres. Composites Science and Technology 37 (1990), p. 37-54.

Annexe B
Analyses élémentaires

SPÉCIFICITE DE LA MICROANALYSE ÉLÉMENTAIRE ORGANIQUE.

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination de différentes teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme. Cette spécificité implique une parfaite homogénéité des échantillons.

DOMAINES DE LA METHODE D'ANALYSE.

Carbone: 0,25 % à 100 %

Hydrogène: 0,3 % à 16 %

Azote: 0,07 % à 70 %

Oxygène* : 0,3 % à 88 %

Soufre: 0,01 % (100 ppm) à 100 %

Cendres (résidus de combustion) : 0,3% à 100%

* La détermination de l'oxygène n'est pas effectuée en présence de certains métaux, d'alcalins, d'alcalino-terreux, de fluor et de cendres.

PRINCIPE DE L'ANALYSE.

DÉTERMINATION DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

Combustion totale du prélèvement analytique à 1050 °C sous courant d'oxygène. Le carbone et l'hydrogène des échantillons sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau. Le dioxyde de carbone et l'eau sont quantifiés soit par coulométrie soit par des détecteurs spécifiques infrarouge.

DÉTERMINATION DE L'AZOTE.

Combustion totale du prélèvement analytique à 1050 °C sous courant d'hélium et d'oxygène. L'azote des échantillons est transformé en divers oxydes d'azote. Les oxydes d'azote sont réduits en azote moléculaire avant d'être quantifiés par catharométrie (conductimétrie thermique).

DÉTERMINATION DU SOUFRE.

L'analyseur utilisé est de marque LECO (modèle SC144).

Annexe B

Combustion totale du prélèvement analytique à 1350 °C sous courant d'oxygène. Le soufre des échantillons est transformé en dioxyde de soufre. Le dioxyde de soufre est quantifié à l'aide d'un détecteur spécifique infrarouge.

DÉTERMINATION DE L'OXYGÈNE.

Pyrolyse totale du prélèvement analytique à 1080 °C sous courant d'azote. L'oxygène des composés de pyrolyse obtenu est transformé en monoxyde de carbone par passage sur du charbon actif à 1120 °C.

Le monoxyde de carbone est quantifié par un détecteur spécifique infrarouge.

DÉTERMINATION DES CENDRES.

Combustion totale du prélèvement analytique à 900 °C sous courant gazeux (air). La quantification des cendres s'effectue par différence de pesées.

MATERIEL UTILISÉ, PRÉCISION ET LIMITE DE DÉTECTION.

Les microanalyseurs employés sont conçus et réalisés par le Service Central d'Analyse (sauf pour le dosage du soufre).

La précision des résultats pour des teneurs majeures (> 10 %) est de $\pm 0,3$ % absolus).

La limite de détection est variable selon la matrice des échantillons (généralement 3000 ppm).

Annexe C

Isothermes d'adsorption pour la mesure des surfaces spécifiques

Classification BDDT

Brunauer, Deming, Deming et Teller, ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en 5 types. Voici les conditions qui mènent à leur apparition:

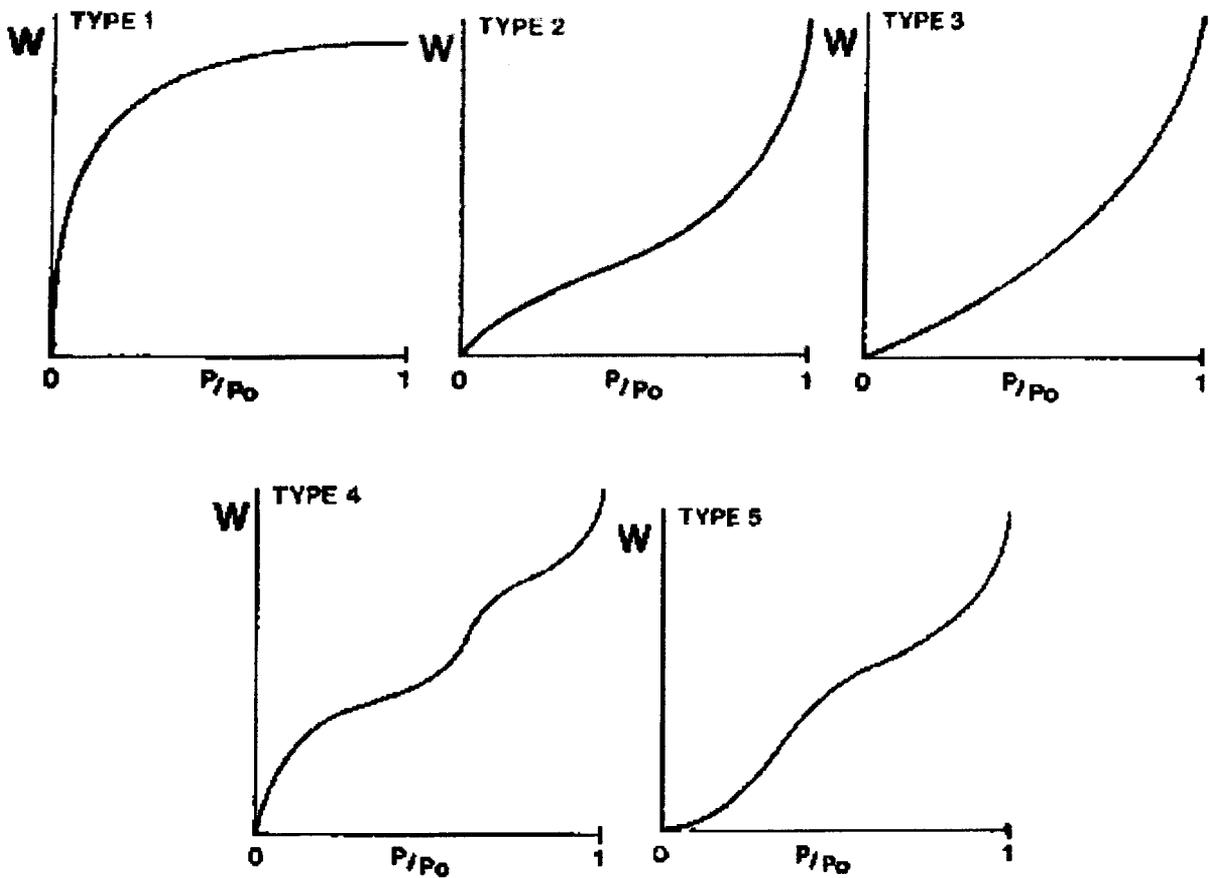


Figure 1 : Les cinq principaux types d'isothermes de physisorption.

Isothermes de type I : on les rencontre quand l'adsorption est limitée à seulement quelques couches moléculaires, au plus. Cette situation se rencontre en Chimisorption où l'approche asymptotique vers une quantité limitante indique que tous les sites sont occupés. Dans le cas de la physisorption, les isothermes de type I se rencontrent avec des poudres microporeuses dont la taille des pores ne dépasse pas quelques diamètres moléculaires de l'adsorbât. Une molécule de gaz, lorsqu'elle est à l'intérieur de pores de faibles dimensions, rencontre un potentiel supplémentaire de la part des parois du pore qui augmente la quantité adsorbée à des

pressions relativement basses. À des pressions plus hautes, les pores sont remplis par de l'adsorbât adsorbé ou condensé conduisant au plateau où seule une légère adsorption a lieu une fois les pores remplis (voire aucune). Une physisorption de type I indique que les pores sont microporeux et que la surface est essentiellement composée de ces micropores, qui, une fois remplis d'adsorbât, ont peu de surface externe disponible pour une adsorption supplémentaire (voire aucune).

Les isothermes de type II se plus rencontrent fréquemment quand l'adsorption a lieu sur des poudres non poreuses ou sur des poudres avec des diamètres de pore plus grand que des micropores. Le point d'inflexion de l'isotherme arrive d'habitude près du remplissage complet de la première monocouche adsorbée, et, avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que, à saturation, le nombre de couche soit infini.

Les isothermes de type III sont caractérisés principalement par des chaleurs d'adsorption inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbât. Ainsi, au cours du processus, l'adsorption complémentaire est facilitée parce que l'interaction de l'adsorbât avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante.

Les isothermes de type IV arrivent sur des adsorbants poreux possédant des pores dans une gamme de rayon d'environ 15-1000 angströms (Å). L'augmentation de la pente aux pressions plus élevées indique une assimilation accrue d'adsorbât au moment où les pores sont remplis. Comme pour le type II, l'inflexion du type IV arrive généralement près de la fin de la première monocouche.

Les isothermes de type V résultent d'un faible potentiel d'interaction adsorbât-adsorbant semblable aux isothermes de type III. Cependant, les isothermes de type V sont aussi associés aux pores dans la même gamme que ceux du type IV.

Annexe D

On the reactivity of diamond surface with NO₂

B. Azambre, S. Collura and J.V. Weber

Laboratoire de Chimie et Applications – EA 3471 – Université de Metz – Rue Victor Demange – F-57500 Saint Avold

Abstract

The reactivity of a synthetic diamond powder with NO₂ was investigated at 313 and 373 K using *in situ* diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and an environmental cell. The reaction is non-catalytic and produces adsorbed RNO_x and RO_x species on the surface and NO in the gas-phase by dissociative chemisorption. Infrared studies of the adsorbed products have allowed us to identify the presence of nitroalkyl, alkyl nitrite, alkyl nitrate, carboxyles and anhydrides as the major surface species. The influence of the reaction temperature in terms of kinetics and nature of adsorbed intermediates is also discussed, just as the thermal stability of the adsorbed products. Finally, the DRIFTS data allowed us to get insight into the mechanism of the diamond/NO₂ reaction, which starts probably with the abstraction of surface H-atoms and involves the participation of very reactive R· and RO· radicals.

Keywords

Synthetic diamond, chemisorption, adsorption, surface characterization.

Introduction

These last years, many efforts have been devoted to the reduction of nitrogen oxides (NO_x) emissions and carbonaceous aerosols at the outlets of stationary (fossil fuel combustion) and mobile sources (diesel engines) [1,2]. Since carbonaceous matter generally consists in soot or carbon black, it is of prime importance to understand the impact of these materials on the heterogeneous reactions taking place with NO_x in the earth's atmosphere or in Diesel Particulate Filters (DPF) [3].

Previous studies on the NO₂- and NO/O₂-carbon reactions have suggested the formation of major intermediates such as RO_x and RNO_x species and their subsequent desorption as CO, CO₂, NO and NO₂ as the temperature increases [4,5]. However, owing to the ill-defined character of carbonaceous materials, little is known on the mechanisms of these reactions. For instance, adsorbed species deserve to be further investigated.

The general context of this study is to assess the nature and stability of RNO_x and RO_x species generated in the course of the reaction of NO₂ with various forms of carbonaceous materials (nanotubes, soot, cellulose char, diamond). In principle, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) and temperature Programmed Desorption (TPD) represent a very valuable combination of tools to probe the structure of surface species in realistic conditions of atmosphere and temperature. However, owing to the strong absorption of infrared light by sp²-carbons, little spectroscopic evidence for the formation of RNO_x has been given for these materials [5-8]. In contrast to graphitic carbons, diamond powders generally present excellent transmission properties over the mid-infrared range [9]. This yields the possibility to obtain well-resolved bands for adsorbed species in the infrared spectra. For instance, DRIFTS has been extensively used these last years to investigate the modification of diamond surfaces with various organic and inorganic reagents [10-14]. In turn, the successful grafting of thiols, amines and carboxylic groups, among others, on these

surfaces has led to new developments in the interfacial chemistry of novel composite materials.

The study presented here focuses for the first time on the reactivity of diamond with a powerful oxidizing agent, NO₂. The rate of the NO₂-carbon reaction has been estimated to be about 100 times higher than the one of the O₂-carbon reaction [15]. Thus, under mild conditions of temperature and concentration, a high reactivity of the diamond surface is expected. Hence, even near ambient temperature, the dissociative chemisorption of the NO₂ molecule on the active sites of the diamond is likely to occur, providing an interesting way to functionalize the surface. In this paper, we lay stress on the spectroscopic evidence for the formation of RNO_x and RO_x complexes on diamond surfaces at mild temperatures. Some kinetical aspects of the diamond/NO₂ reaction are also discussed, just as the chemical nature of the adsorbed intermediates.

Experimental

The synthetic diamond powder was supplied by Spectra-Tech (purity 99.9 %). Measurements carried out by optical microscopy have revealed a very narrow particle size distribution centred *ca* 6 μm. The diamond powder was not pretreated prior to characterisations and subsequent reactions with NO₂. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectra were recorded in the 4000-700 cm⁻¹ range (resolution 4 cm⁻¹, 1000 scans) on a Biorad FTS 185 spectrometer equipped with a MCT detector and the "Graseby Specac" optical accessory. *In situ* experiments were performed into an environmental cell designed to work under flowing gases and temperatures up to 773 K. For the characterisation of the parent powder, the IR spectrum of diamond was obtained *in situ* at 313 K after outgassing at 473 K under Ar, which allowed to eliminate most of the adsorbed water. In that case only, a sample of KBr pretreated in the same conditions was used as the reference material to yield the

absorbance spectrum of the parent diamond. Then, the so-called *in situ* experiments with NO₂ (1000 ppm/Ar) were achieved at either 413 or 473 K. In that case, the use of potassium bromide as diluting material was precluded because of the emergence of intense NO₃ stretches, overtones and combination bands (2761, 2401, 1764, 1394, 1365 and 832 cm⁻¹) whereas KBr alone was reacted with NO₂. Hopefully, the optically transparent nature of diamond provides significantly high signal-to-noise ratios and allows the collection of very clean spectra without dilution of the samples. Thus, spectra of stable intermediates arising in the course of the diamond-NO₂ reaction were calculated by taking the corresponding spectrum of the sample outgassed under Ar as reference. After removal of gaseous NO₂, the thermal stability of RO_x and RNO_x intermediates was investigated by heating *in situ* the sample up to 573 K under Ar.

Results and discussion

Characterisation of the parent diamond

As determined by the BET method and benzene adsorption at 298 K, the specific surface area of the synthetic diamond powder was found to be 8 m²/g. This result contrasts strongly with the specific surface of 0.15 m²/g, which can be theoretically estimated for a powder consisting of 6 µm spherical particles only [16]. However, the cause for this discrepancy was revealed by a microscopic examination of the sample. The optical micrographs (not shown here) display a very rugged shape for the diamond particles. As adsorption processes in pore-free solids are known to be affected by surface roughness, this may explain in our case the greater specific area calculated by the BET method.

The DRIFTS spectrum of the crude synthetic diamond powder was recorded under Ar and is displayed on Figure 1. Most of the features observed here are very close to those observed on other diamond surfaces [17,18]. In agreement with other studies, the bands at 2157, 2030 and

1975 cm^{-1} are respectively assigned to the two-phonon absorption for the former and to the C=C stretches of surface ketenes for the latter [17-19]. The unresolved band *ca* 1331 cm^{-1} has been observed in the spectra of all diamond materials and is usually assigned to C-C stretching vibrations of the sp^3 -hybridized diamond lattice interacting with impurities or structural defects [18]. Other bands correspond to bonds between carbon and heteroatoms. Numerous models have proposed the existence of “dangling bonds” on the diamond surface. These chemically unsaturated surface carbon atoms have free valences, which may react with foreign elements to give bonded surface functional groups. Thus, absorptions in the regions 3000-2800 cm^{-1} and *ca* 1460 cm^{-1} are characteristic of the stretching and bending vibrational modes of CH_x species. Here, the relatively weak intensities of these bands suggest that only a small proportion of the surface may be covered by chemisorbed hydrogen atoms. The narrow 3106 cm^{-1} band has been ascribed to a C-H local vibrational mode involving one carbon atom [20]. Other bands are presumably attributed to surface oxygenated groups. So far, C(O) complexes have been reported to exist on diamond surfaces under a great variety of forms. For instance, the presence of carboxyles, carbonyles, epoxy, ethers, quinones and anhydrides, among others, has been claimed by several authors [10-14,17-19]. However, one should bear in mind that IR frequencies corresponding to any particular oxygenated group may vary strongly with their chemical environment and local geometry. Thus, each of these functions may absorb within a wide range of wavenumbers, and assignments of the corresponding vibrations have to be taken cautiously. For this reason, we attempted to correlate this infrared study with a TPD experiment in order to assess the thermal stability and the acidic/basic character of the C(O) complexes. Unfortunately, as the total mass loss of the sample determined by thermogravimetry was less than 0.5 % at 1173 K, we encountered difficulties in monitoring the very low amounts of gases evolved during the TPD run. On the other hand, this was not very surprising since the specific surface of the diamond powder was found to be

very low. Nevertheless, CO₂ was detected by TPD at medium-high temperatures and CO and H₂O at higher temperatures. Considering this, we believe that the absorptions occurring in the 1300-1000 cm⁻¹ range have to be essentially connected with the existence of thermally stable oxygenated groups. Thus, bands between 1175 and 1000 cm⁻¹ might be assigned to C-O stretches in ether-type structures and the intense band at 1285 cm⁻¹ possibly to epoxy structures [9,18]. Absorptions occurring in the range 1800-1600 cm⁻¹ are usually ascribed to C=O stretches of different nature [9,18]. The correct assignment of these vibrations to any kind of oxygenated groups is difficult. As some of these functions can undergo a hydrolysis when exposed to water vapour, an additional experiment consisting in adsorbing H₂O on the diamond surface was carried out. The results are displayed on Figure 2. The different vibrational modes related to intra- and intermolecular O-H bonding between adsorbed water molecules and the diamond surface are responsible for the intense absorptions observed at 3550, 3441, 3249, 1632 and 1370 cm⁻¹ [21]. Besides this, the most striking changes are the appearance of a negative absorption at 1804 cm⁻¹ and the increase of the 1744 cm⁻¹ band. Such phenomena have already been observed on cellulose chars when anhydrides and lactones were hydrolysed to carboxylic acids [9,22]. In our case, the evolving of CO₂ at high-medium temperatures during the TPD run supports the assumption concerning the existence of anhydrides and lactones on diamond surface [9,22]. However, the presence of other kinds of carbonyl-containing species cannot be totally ruled out. To conclude on this part, the surface of the synthetic diamond under study is composed by, at least for a part, surface ketenes, aliphatic groups and oxygenated groups having a slightly acidic or neutral character.

Reaction of diamond with NO₂

First, diamond was exposed to NO₂ at 313 K and the corresponding time-course IR spectra are displayed on Figure 3a. The unreacted diamond was taken as the reference spectrum; therefore, the observed changes in absorbance are caused by reaction of diamond with NO₂.

The intense bands at 1632 and 1592 cm^{-1} correspond to the vibration modes of NO_2 in the gaseous phase, which are superimposed to the spectrum of the solid. The other positive bands in the spectra are related to the formation of adsorbed/chemisorbed species. As previously mentioned, absorptions at 1801, 1723 and 1707 cm^{-1} on diamond surfaces are usually assigned to the C=O stretching vibrations of carbonyl-containing surface groups. In agreement with other studies, the formation of new oxygenated surface groups is explained by the dissociative chemisorption of NO_2 on the active sites of the diamond surface, which leaves an O atom on the solid and NO as the main product in the gas phase [5-7]. The appearance of intense absorptions *ca* 1565, 1497, 1300, 1020 and 810 cm^{-1} has to be connected with adsorbed R(NO_x) species having different nature and/or geometrical configurations on the surface [5-7]. Some of the literature assignments corresponding to R(NO_x) vibration modes on carbonaceous surfaces have been made using isotopically labelled N^{15}O_2 and NO_2^{18} molecules and are summarized in Table 1 [5-7,19,23-25]. On this basis, the existence of surface nitrites R-ONO, nitrates R-ONO₂ and nitro groups R-NO₂ on the diamond surface may be postulated. A more accurate assignment of the surface vibrations for adsorbed species will be discussed in a later part.

On the other hand, it is interesting to note that negative absorptions arise in the 3000-2800 cm^{-1} region corresponding to CH_x aliphatic groups. This indicates that some hydrogen atoms are consumed by the reaction. Similar observations have been made when a hydrogenated diamond surface was contacted with benzoyl peroxide (BPO) in toluene [10,26]. In that case, the authors attributed the abstraction of some hydrogen atoms by a mechanism involving free radicals generated by the homolytic decomposition of BPO. Here, the picture is probably different, but it is possible that one of the possible pathways for the diamond- NO_2 reaction consists in a transfer of the localized unpaired electron of NO_2 to some surface CH_x groups, generating both gaseous nitrous acid HONO and very reactive CH^\cdot or C^\cdot radicals. In turn,

these species may then further react with NO_2 to give $\text{C}(\text{Ox})$ and $\text{C}(\text{NOx})$ complexes on the solid and NO in the gas phase [27]. Positive absorptions above 3000 cm^{-1} are more difficult to ascribe. Nitrites are known to give very strong $\text{N}=\text{O}$ overtones between 3360 and 3220 cm^{-1} [28]. Therefore, the band *ca* 3280 cm^{-1} may be tentatively assigned to surface R-ONO complexes on diamond. However, N-H and O-H stretching vibrations may also contribute to the absorptions occurring between 3500 and 3100 cm^{-1} . For instance, adsorption of some reaction products on the surface, such as HONO , or even the inter- and intra-molecular hydrogen bonding arising from the presence of H_2O as an impurity in the reaction gas may account for the absorption observed in this region [29,30].

IR spectra recorded during the diamond- NO_2 reaction at 373 K are shown on Figure 3b. Globally, the products of the reaction at 373 K resemble to those recorded at 313 K , with however, major changes on bands intensities. In order to further analyze the changes occurring in the region from 1800 to 1100 cm^{-1} , a curve-fitting procedure using Gaussian-Lorentzian models and the Levenberg-Marquardt algorithm was applied to deconvolve overlapping bands [31]. Thus, each spectrum obtained at a given reaction time and temperature (313 or 373 K) was fitted using 19 peaks. An example of the fit is given on Figure 4. For the $1840\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ region, the evolution of the normalized integrated peaks corresponding to gas-phase NO_2 , $\text{R}(\text{Ox})$ and $\text{R}(\text{NOx})$ species at 313 and 373 K is plotted in Figure 5 as a function of reaction time.

It can be easily seen on Figure 5 that both the integrated areas for gas-phase NO_2 and adsorbed species increase with time to almost reach a steady-state after 210 minutes exposure on stream. In other words, the breakthrough of NO_2 is complete when the surface is getting saturated with adsorbed/chemisorbed species. This also indicates that the low-temperature reduction of NO_2 in NO on diamond is not a catalytic process and is somewhat limited by the thermal stability of the $\text{R}(\text{Ox})$ and $\text{R}(\text{NOx})$ species, which do not desorb in these conditions.

This assumption is supported by our preliminary studies on the soot-NO₂ reaction, which have shown that in the early stages of the reaction, the concentration of NO in the gas phase is initially high and then progressively vanishes when the surface coverage by adsorbed/chemisorbed species increase and complete breakthrough of NO₂ occurs [32]. By carefully comparing the profiles obtained at 313 and 373 K for gas-phase NO₂ and adsorbed species, it can be observed that the steady-state is always reached earlier when the reaction temperature increases. At 373 K, the absorptions related to carbonyl-containing groups increase faster with the reaction time on stream, just as those corresponding to gas-phase NO₂ and RNO_x species. This indicates that kinetics of reduction/adsorption are more rapid at 373 K, as expected. Moreover, whereas the amount of sites available for reduction (production of C(Ox)) remains nearly stable at both temperatures, it can be seen that the total amount of sites where adsorption occurs (formation of R(NO_x)) decreases when temperature increases. This result can be explained by the dependency of the reaction pathways towards temperature. Therefore, physisorption or weak chemisorption of NO₂ is thought to be favoured on the diamond surface at low temperatures, generating strong intensities for the R(NO_x) species at 313 K. When the reaction temperature is set to 373 K, the physisorption/weak chemisorption pathway is less favoured, but reduction (dissociative chemisorption) can still readily take place on the solid surface.

Moreover, the shape of the plot corresponding to RNO_x species at 313K seems to show the existence of two adsorption regimes at low temperature, the first occurring initially, whereas the second is observed when the breakthrough of NO₂ is almost completed, that is, at the highest reaction times. This behaviour is scarcely visible at 373 K. On Figure 6 are plotted the integrated areas of the major peaks fitted at 313 K as a function of reaction time. It appears clearly that it exist two kinds of peaks exhibiting a different kinetic behaviour. This reveals the existence of two categories of sites for the adsorption of NO₂ on diamond surface. The

first category consists in sites which are able to dissociate into NO and C(Ox) at low temperature, or to yield NO, CO and CO₂ when heated (bands at 1800, 1736, 1709, 1669, 1251 cm⁻¹). The second category is related to sites which are only able to bind weakly the NO₂ molecules, either by molecular adsorption in multi-layers or by weak chemisorption (bands at 1568, 1524, 1494, 1436, 1317 and 1294 cm⁻¹). These species may desorb as NO₂ when heated. As expected, the areas of the bands that fall into the second category are considerably decreased at 373 K, because the molecular motion does not favour the adsorption of weakly bonded molecules when the temperature increases. Another proof for the existence of supplementary molecular adsorption at 313 K is given by the shift-dependency of the 1300 and 1020 cm⁻¹ maxima towards reaction time. Slight shifts of band maxima sometimes arise when the electrostatic field of the adsorbed molecule is perturbed by the presence of other molecules in its immediate vicinity, e.g. when the surface coverage increases or when the adsorbate is deposited in multi-layers [33]. Here, the smaller shift-dependency of the two maxima at 373 K shows probably that the adsorption of R-NO_x species is less when the temperature increases.

The thermal stability of the species created during the reaction of diamond with NO₂ was investigated by comparing the spectra recorded after outgassing the samples under Ar at 573 K with their corresponding spectra obtained under Ar at 373 K. The results are displayed on Figures 7a and 7b. After evacuation of the gas phase at 373 K, the main differences with the spectra reported in Figures 3a and 3b are the disappearance of the 1628 and 1598 cm⁻¹ bands assigned to gaseous NO₂. Instead, a weak band is observed at ca 1630 cm⁻¹. As previously mentioned, the products of the reactions carried out at 313 and 373 K were not present in the spectra in similar proportions.

At 573 K, changes are observed in the spectra of the two samples, revealing that some species created at 313 and 373 K are not thermally stable at medium temperatures. The most obvious

changes are the decrease of the absorption in the 3500-2500 cm^{-1} region and the band *ca* 1565 cm^{-1} . On the other hand, the decrease of the band *ca* 1740 cm^{-1} and the increase of the band *ca* 1800 cm^{-1} show probably that, at 573 K, a significant proportion of carboxylic groups is converted to anhydrides. This behaviour was already observed on cellulose chars and requires the presence of two adjacent carboxylic groups and the loss of a water molecule during the thermal treatment [9,22]. Our preliminary TPD-DRIFTS studies on the diesel soot/ NO_2 reaction have shown that desorption of R- NO_x species was almost completed at 600 K [32]. In these experiments, NO_2 first, then NO , CO and CO_2 appeared in the gas phase as the temperature was increased progressively from 373 K up to 600 K. For diamond, most of the bands ascribed to R NO_x species are still present on the IR spectra obtained after treatment at 573 K under Ar. Thus, it is believed that R NO_x species are more firmly anchored on diamond than on soot surface.

In order to make easier the bands assignment in the deconvolved spectra (Figure 4), we attempted a cross-linear regression analysis to examine the possible correlations between the symmetric and asymmetric vibrations of NO_2 corresponding to nitro, nitrites and nitrates environments. According to the Beer's law, the molar absorptivity coefficient of any particular band in the infrared spectrum is wavelength-dependent. If two bands are linked together, which is the case for the symmetric and asymmetric vibrations of NO_2 of a given R NO_x species, the ratio between their two molar absorptivity coefficients should remain nearly constant for the two reaction temperatures (313 and 373 K). However, this assumption is valid only if the symmetry of the molecule bonded to the surface does not change with the surface coverage. For example, we found an excellent correlation between the 1494 and 1317 cm^{-1} peaks in the deconvolved spectrum (Figures 4 and 6). Therefore, on the basis of the results listed above and the literature, these two peaks were respectively assigned to the symmetric and asymmetric vibrations of NO_2 in R- NO_2 (nitro groups). The assignment of

other peaks in the deconvolved spectra was found to be more difficult, but a tentative assignment is displayed on Figure 4.

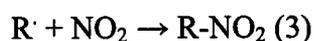
Conclusion

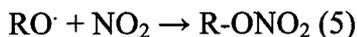
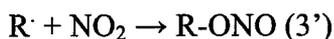
The reactivity of a synthetic diamond powder towards NO₂ was investigated by *in situ* DRIFTS spectroscopy at 313 and 373 K. This study has shown that diamond reacts readily with NO₂ near room temperature, generating stable adsorbed intermediates, such as RNO_x and RO_x species on the surface.

Time-course studies carried out at 313 and 373 K have shown that the diamond-NO₂ reaction is not a catalytic process, as it is limited by the thermal stability of the adsorbed intermediates and the surface coverage. Chemisorption does not seem to be very affected by the reaction temperature and is the more kinetically rapid pathway, whereas physisorption is more favoured at the lower temperature and increasing reaction times.

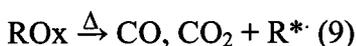
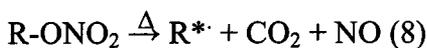
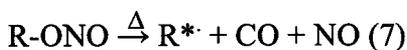
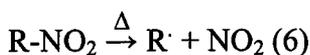
The nature of the adsorbed products was evidenced by infrared spectroscopy. RO_x species consist mainly in carboxylic groups and anhydrides and result from the dissociative chemisorption of NO₂ on the active sites, liberating NO in the gas phase at reaction temperature. RNO_x species are present on diamond as nitro, nitrites and nitrates groups having different configurations on the surface. TPD-DRIFTS has revealed that most of these species are thermally stable at 573 K, evidencing the particular reactivity of diamond in comparison with sp² carbons.

On the basis of all the results mentioned above, a reaction scheme is postulated to explain the reactivity of diamond with NO₂.





In the following equations, R* denotes the regeneration of an active site on the diamond surface as a result of the release of a C atom during the TPD.



In the future, reactivity studies on various allotropic forms of carbon and organic model substances will be conducted in order to give a better understanding of the C-NO₂ reaction. Also, the influence of water vapour on the products of the reaction will be investigated.

Acknowledgments

The authors wish to thank the french-polish Jumelage “matériaux carbonés et catalytiques pour l’environnement” supported by CNRS-PAN of which this work was part.

References

- [1] R. Heck, Catalytic abatement of nitrogen oxides – stationary applications, *Catal. Today*, **33** (1999) p. 519.
- [2] A. Fritz, V. Pitchon, The current state of research on automotive lean NO_x catalysis, *Appl. Catal. B : environmental*, **13** (1997) p.1.
- [3] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, An optimal NO_x assisted abatement of diesel soot in an advanced catalytic filter design, *Appl. Catal. B: Environmental*, **42** (2003) p. 35.
- [4] N. Shirahama, S. H. Moon, K. -H. Choi, T. Enjoji, S. Kawano, Y. Korai, M. Tanoura, I. Mochida, Mechanistic study on adsorption and reduction of NO₂ over activated carbon fibers, *Carbon*, **40**, (2002) p. 2605.
- [5] J. Zawadzki, M. Wisniewski, K. Skowronska, Heterogeneous reactions of NO₂ and NO-O₂ on the surface of carbons, *Carbon*, **41** (2003) p. 235.
- [6] U. Kirchner, V. Scheer, R. Vogt, FTIR spectroscopic investigation of the mechanism and kinetics of the heterogeneous reactions of NO₂ and HNO₃ with soot, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) p. 8908.
- [7] M.S. Akhter, A.R. Chughtai, D.M. Smith, Spectroscopic studies of oxidized soots, *Appl. Spectrosc.*, **45** (1991) p. 653.
- [8] 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) p. 411.
- [9] J. Zawadzki In: P.A. Thrower, Editor, *Chemistry and Physics of Carbon* vol. **21**, Dekker, New York (1989), p. 147.

- [10] S. Ida, T. Tsubota, S. Tanji., M. Nagata, Y. Matsumoto, Chemical modification of the diamond surface using benzoyl peroxide and dicarboxylic acids, *Langmuir*, **19** (2003) p. 9693.
- [11] K. Ushizawa, Y. Sato, T. Mitsumori, T. Machinami, T. Ueda, T. Ando, Covalent immobilization of DNA on diamond and its verification by diffuse reflectance infrared spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, **351** (2002) p. 105.
- [12] J.B. Miller, Amines and thiols on diamond surfaces, *Surf. Sci.* **439** (1999) p. 21.
- [13] G.T. Wang, S.F. Bent, J.N. Russell Jr, J.E. Butler, M.P. D'Evelyn, Functionalization of diamond (100) by Diels-Alder chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) p. 744.
- [14] T. Ando, M. Nishitani-Gamo, R.E. Rawles, K. Yamamoto, M. Kamo, Y. Sato, Chemical modification of diamond surfaces using a chlorinated surface as an intermediate state, *Diamond Relat. Mater.*, **5** (1996) p. 1136.
- [15] A. Garcia-Garcia, M.J. Illan-Gomez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea, NO_x reduction by potassium-containing coal briquettes. Effect of NO₂ concentration, *Energy & Fuels* **13** (1999) p. 499.
- [16] T. Tsubota, O. Hirabayashi, S. Ida, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, Reactivity of the hydrogen atoms on diamond surfaces with radical initiators in mild conditions, *Diamond Relat. Mater.* **11** (2002) p. 1360.
- [17] T. Jiang, K. Xu, FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation, *Carbon*, **33** (1995) p. 1163.
- [18] A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS, *Carbon*, **36** (1998) p. 1821.
- [19] A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Carbon-supported copper catalysts. I. Characterization, *J. Catal.* **183** (1999) p. 131.
- [20] F. Fuchs, C. Wild, K. Schwarz, P. Koidl, Hydrogen-related IR absorption in chemical vapour deposited diamond, *Diamond Relat. Mater.* **4** (1995) p. 652.
- [21] S. Ji, T. Jiang, K. Xu, S. Li, FTIR study of the adsorption of water on ultradispersed diamond powder surface, *Appl. Surf. Sci.* **133** (1998) p. 231.
- [22] B. Azambre, O. Heintz, A. Krzton, J. Zawadzki, J. V. Weber, Cellulose as a precursor of catalyst support: new aspects of thermolysis and oxidation — IR, XPS and TGA studies, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **55** (2000) p. 105.
- [23] V.H. Grassian, Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate, soot, and mineral dust particles : implications for the chemical balance of the troposphere, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) p. 860.
- [24] R.P. McLaughlin, B. Bird, P.J. Reid, Vibrational analysis of isopropyl nitrate and isobutyl nitrate, *Spec. Acta A* **58** (2002) p. 2571.
- [25] Y.S. Li, P.P. Fu, J.S. Church, The conformation of some nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Mol. Struct.* **550-551** (2000) p. 117.
- [26] S. Ida, T. Tsubota, O. Hirabayashi, M. Nagata, Y. Matsumoto, A. Fujishima, Chemical reaction of hydrogenated diamond surface with peroxide radicals initiators, *Diamond Relat. Mater.* **12** (2003) p. 601.
- [27] L. Ren, F. Kong, Reaction of CH and NO₂ studied by time-resolved FTIR spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002), p. 9499.
- [28] L.J. Bellamy in : Chapman and Hall, Editor, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, London (1975).
- [29] Z. Mielke, T. Talik, K.G. Tokhadze, Infrared studies of the nitrous acid complexes with Xe and N₂ in argon, krypton and xenon matrices, *J. Mol. Struct.* **484** (1999) p. 207.
- [30] A. Olbert-Majkut, Z. Mielke, K.G. Tokhadze, Infrared matrix isolation and quantum chemical studies of the nitrous acid complexes with water, *Chem. Phys.* **280** (2002) p. 211.
- [31] P.R. Griffiths, J.A. De Haseth in : Wiley, Editor, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, New York (1986).
- [32] S. Collura, B. Azambre, N. Chaoui, J.V. Weber, Monitoring of the soot-NO₂ reaction by TPD and DRIFTS, Extended abstract, Meeting of the Jumelage "Matériaux carbonés et catalytiques pour l'environnement", Zakopane (2003) p. 207, ISBN 83-916351-5-5.
- [33] M.W. Urban In : M.W. Urban, Editor, *Vibrational spectroscopy of molecules and macromolecules on surfaces*, Wiley-Interscience, New York (1994).

Table 1. Literature assignments of IR frequencies corresponding to some RNO_x and RO_x species.

Surface species	IR frequencies (cm ⁻¹)	References
R-NO ₂	1580-1510 (asym. stretch. NO ₂) 1390-1300 (sym. stretch. NO ₂)	[5-8,23,25,28]
physisorbed NO ₂	1360, 1390	[4,8]
R-N-NO ₂	1640-1530 (asym. stretch. NO ₂) 1300-1260 (sym. stretch. NO ₂) 790-770	[6,7,28]
R-ONO	1680-1650 (trans, stretch. N=O) 1625-1610 (cis, stretch. N=O) 1300-1250 850-750 (stretch. N-O)	[5-8,28]
R-ONO ₂	1680-1610 (asym. stretch. NO ₂) 1300-1260 (sym. stretch. NO ₂) 850-750 (stretch. N-O)	[5-8,24,28]
carboxylic	1745-1710 (stretch. C=O)	[5-11,17-19,22,28]
anhydride, lactone	1840-1760 (stretch. C=O)	[9,22,28]

Figure 1. DRIFTS spectrum of synthetic diamond powder recorded *in situ* after outgassing under Argon at 473 K. Interferogram of pure KBr was taken as the reference interferogram and recorded using similar conditions.

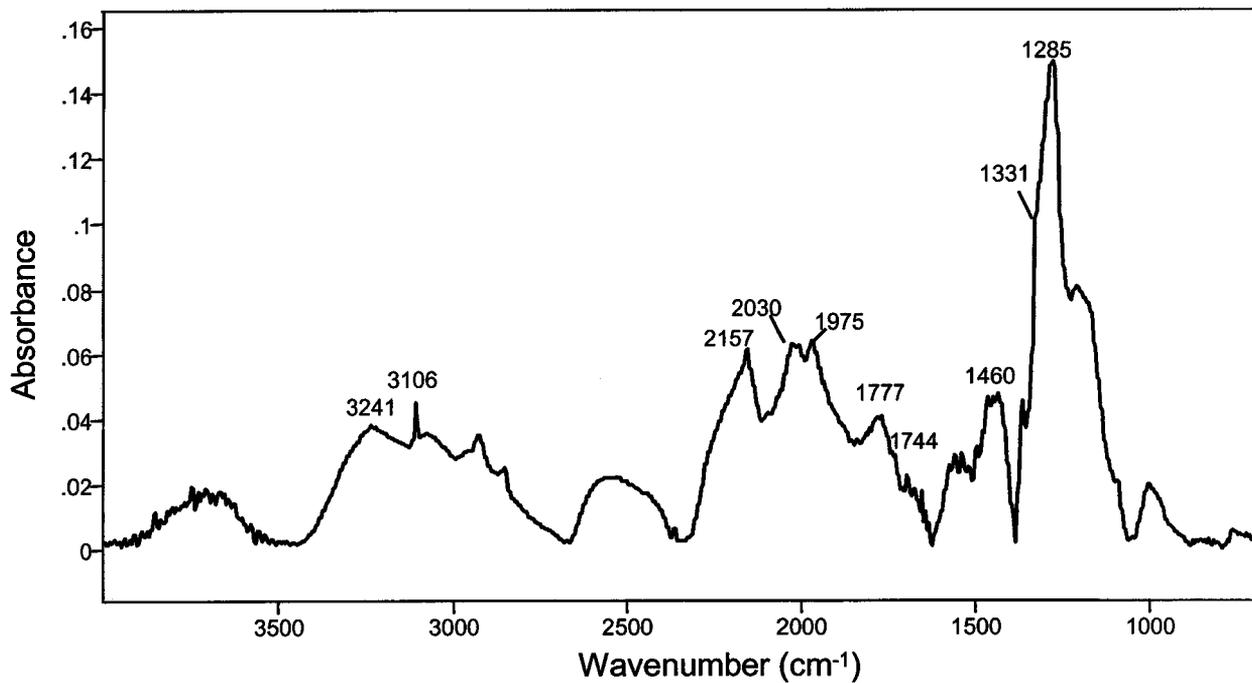


Figure 2. DRIFTS spectrum of synthetic diamond powder after adsorption of water vapour in dynamic mode (balance Argon) for 15 minutes at 313 K. The reference interferogram consists in pure diamond powder outgassed at 473 K under Argon (Figure 1).

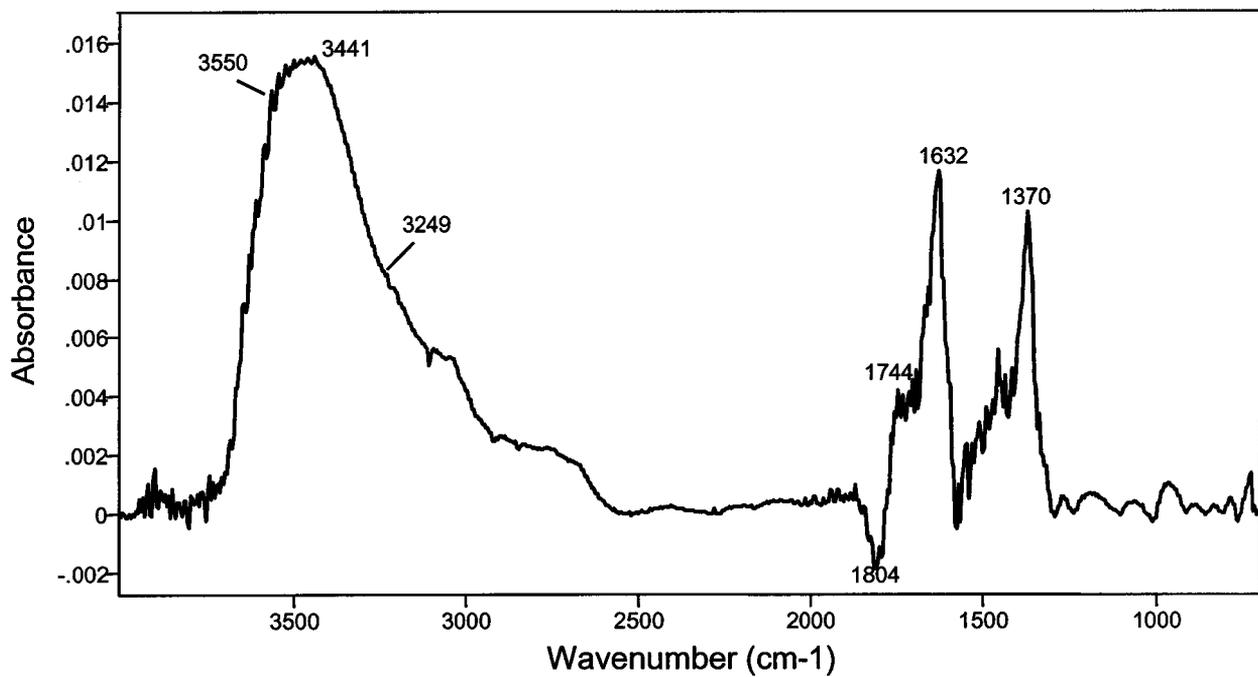


Figure 3. DRIFTS spectra recorded during the NO_2 /diamond reaction (1000 ppm NO_2 /balance Argon) at : a) 313 K; b) 373 K and increasing reaction times. Reference interferograms were obtained from the outgassed diamond powder at the reaction temperature (313 or 373 K) before introducing NO_2 inside the environmental cell.

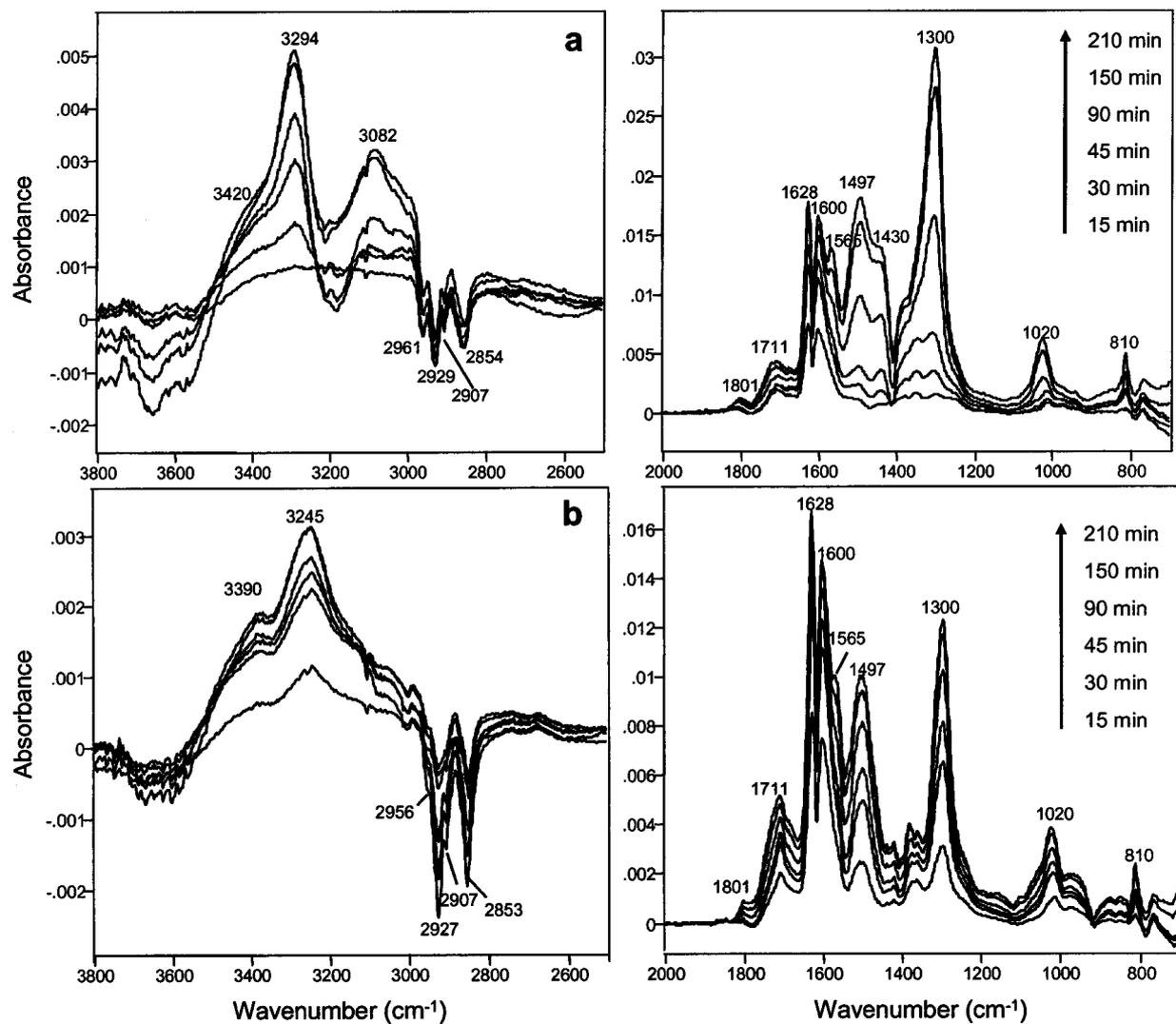


Figure 4. Deconvolved DRIFTS spectrum in the 1840-1110 cm^{-1} region with proposed band assignments. The example provided here is for the diamond sample reacted at 373 K and reaction time of 150 min. Curve-fitting was done using 19 peaks, Gaussian-Lorentzian models and the Levenberg-Marquardt algorithm.

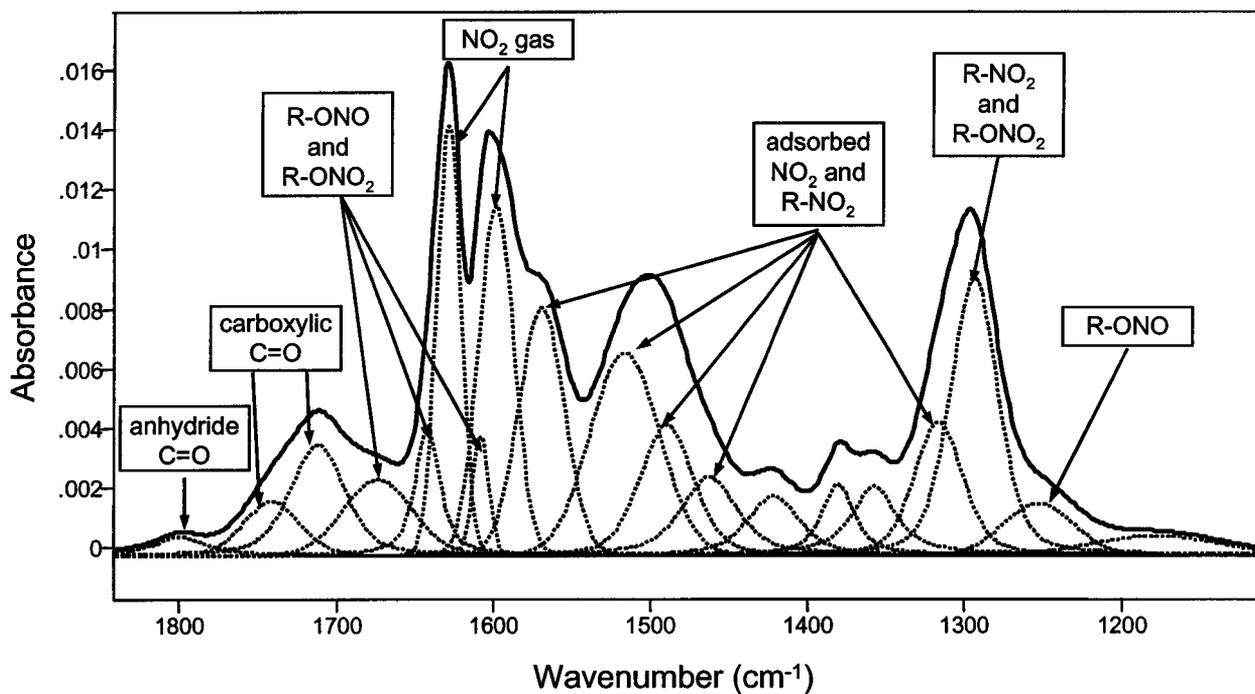


Figure 5. Evolution of the integrated absorbances of gaseous NO_2 (solid line), RNO_x (dashed line) and RO_x (dotted line) species as a function of reaction time at 313 (filled symbols) and 373 K (empty symbols). The integrated absorbances correspond to the sum of the peaks areas in the deconvolved spectra.

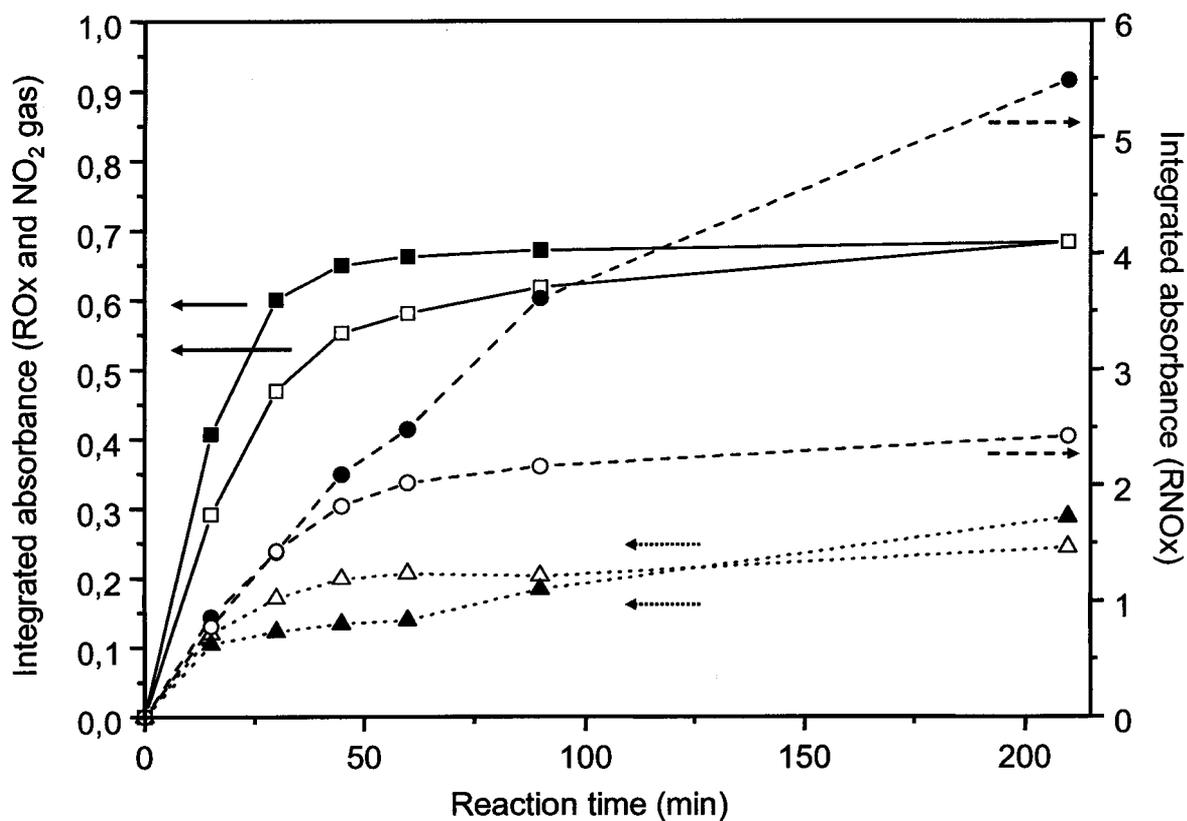


Figure 6. Peaks areas plotted as a function of reaction time showing the existence of two kinetic regimes (solid and dotted lines) for the sample reacted with NO_2 at 313 K.

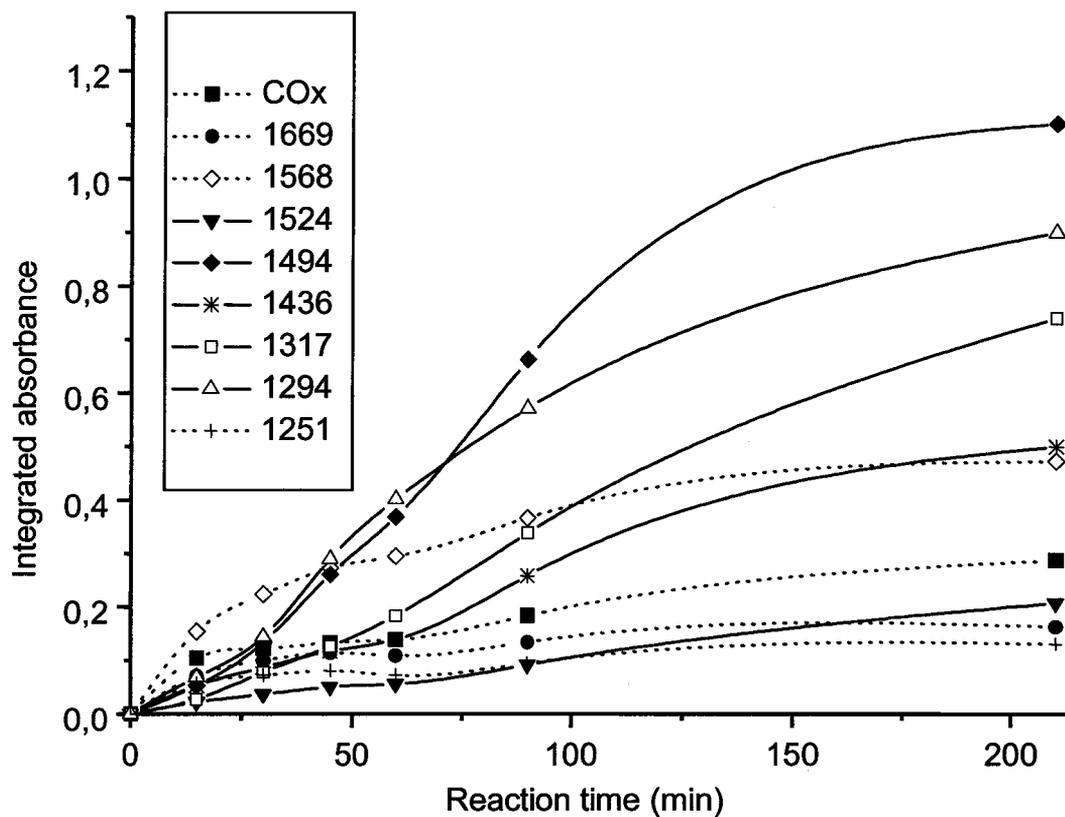
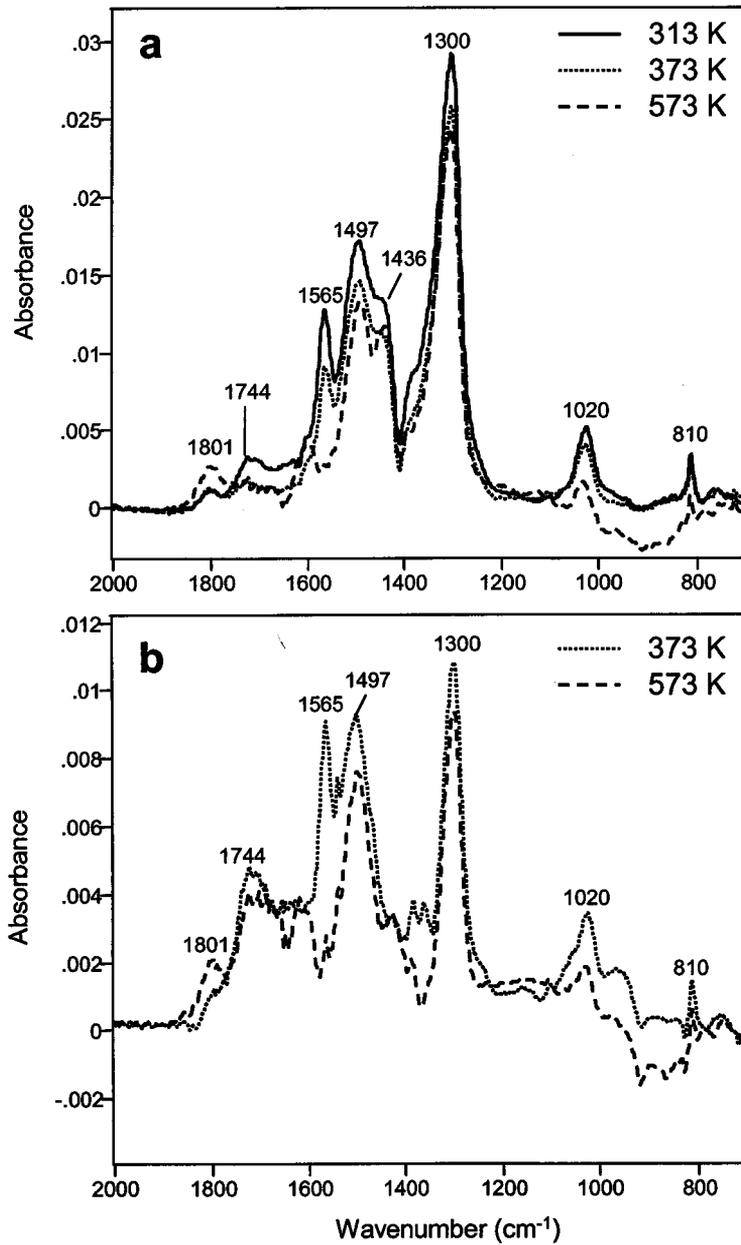


Figure 7. Changes occurring during the TPD to 573 K under Argon for : a) diamond sample reacted during 210 minutes with 1000 ppm NO₂/Ar at 313 K; b) diamond sample reacted during 210 minutes with 1000 ppm NO₂/Ar at 373 K.



Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Répartition du parc automobile français au 01/01/2004.	4
Tableau I.2 : Réglementation anti-pollution en vigueur ou prévue en Europe pour les voitures particulières équipées d'un moteur diesel.	6
Tableau I.3 : Constante d'équilibre Kp de la réaction (7) en fonction de la température.	14
Tableau I.4 : Analyses élémentaires pour des suies diesel.	20
Tableau I.5 : Composition en élément inorganique des suies d'un bus diesel.	21
Tableau II.1 : Caractéristiques du gasoil et de l'huile utilisés pour la production des suies.	42
Tableau II.2 : Caractéristiques des échantillons (toutes les valeurs sont des % en masse)	44
Tableau II.3 : Stabilité thermique des groupes fonctionnels et leurs produits de décomposition.	46
Tableau II.4 : Compositions en carbone et en oxygène de surface déterminées par XPS pour les différentes suies (% massique).	51
Tableau II.5 : Energies de liaison des composantes du pic du C _{1s}	52
Tableau II.6 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les matériaux carbonés pour la région 2000-900 cm ⁻¹	56
Tableau II.7: Surface spécifique S _{BET} déterminé par la méthode BET, externe S _{ext} déterminé par la méthode α -plot et volume des micropores V _p	65
Tableau II.8 : Teneur en FOS des suies vierges A (VSA) et B (VSB).	67
Tableau II.9 : Paramètres d'oxydation obtenus en ATG sous air avec les suies vierges et traitées sous azote jusqu'à 900 °C.	68
Tableau II.10 : Identification et proportion (% de l'aire totale du chromatogramme) des composés issus de la pyrolyse flash à 650 °C des suies vierges A et B.	73
Tableau II.11 : Identification et proportion (% de l'aire totale du chromatogramme) des composés issus de la pyrolyse flash à 650 °C des extraits des suies vierges B.	75
Tableau III.1 : Températures à 5, 50 et 95 % de perte de masse, vitesses maximales d'oxydation (-dm/dt _{max}) et différences de température maximales (DTA _{max}) dans la combustion des suies VSA, VSB, PTSA et PTSB dans l'air à 10 °C.min ⁻¹	113
Tableau III.2 : Vitesses maximales d'oxydation (-dm/dt _{max}) et différences de température maximales (DTA _{max}) dans la combustion des suies VSA, VSB, PTSA et PTSB à 10 °C.min ⁻¹ avec des concentrations en oxygène variables.	114
Tableau III.3 : Paramètres cinétiques globaux déterminés avec la méthode de la régression non linéaire et le mécanisme M1.	124
Tableau III.4 : Résultats concernant les paramètres cinétiques d'oxydation de suies diesel en thermobalance.	125
Tableau III.5 : Paramètres cinétiques globaux déterminés avec la méthode de la régression non linéaire et le mécanisme M2.	127
Tableau III.6 : Paramètres cinétiques de chaque étape calculés à partir des équations (16) et (17) pour les suies VSA.	139
Tableau III.7 : Paramètres cinétiques de chaque étape calculés à partir des équations (16) et (17) pour les suies VSB.	139
Tableau III.8 : Ordre de la réaction par rapport à la concentration en oxygène calculés à partir de l'équations (19) pour les suies VSA et VSB à différents taux de conversion.	141
Tableau III.9 : Paramètres de compensation pour la combustion des suies.	143
Tableau IV.1 : Températures à 5, 50 et 95 % de perte de masse, aux vitesses maximales d'oxydation (-dm/dt _{max}) et aux différences de température maximales (DTA _{max}) dans la combustion des suies VSA et VSB avec et sans catalyseur dans l'air à 10 °C.min ⁻¹	155
Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques globaux déterminés avec la méthode de la régression non linéaire et le mécanisme M1.	159
Tableau IV.3 : Températures à 5, 50 et 95 % de perte de masse, aux vitesses maximales d'oxydation (-dm/dt _{max}) et aux différences de température maximales (DTA _{max}) dans la combustion des suies VSA et VSB avec et sans catalyseur sous 700 ppm NO ₂ et 10 % d'oxygène dans l'argon à 10 °C.min ⁻¹	165

Listes des Tableaux

Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques globaux déterminés avec la méthode de la régression non linéaire et le mécanisme M1.	166
Tableau V.1 : Composition élémentaire et surfaces spécifiques des échantillons étudiés (% massique).	174
Tableau V.2 : Pertes de masse déterminées entre la température de réaction et 200 °C, entre 200 °C et 500 °C, et température à la vitesse de dégradation maximale des R-NO _x	178
Tableau V.3 : Les différents types de R-NO _x en infrarouge.	184

Liste des Figures

Figure I.1 : Principe du piège à NO _x	7
Figure I.2 : Vue en coupe d'un filtre CRT.....	8
Figure I.3 : Filtre à particules et catalyseur d'oxydation «externe».....	9
Figure I.4 : Schéma d'un filtre à particule catalysé.....	10
Figure I.5 : Processus de croissance du benzène en naphtalène à partir de l'addition d'acétylène.....	11
Figure I.6 : Formation des suies dans un mélange homogène.....	13
Figure I.7 : Thermogrammes de suies traitées dans He (lignes continues) et dans l'air (lignes discontinues).	15
Figure I.8 : Cliché MET de suie diesel, montrant des particules formées par des bouquets de sphérules.	16
Figure I.9 : Clichés MET montrant la différence entre des suies diesel obtenues au ralenti (a) et à pleine charge (b).	17
Figure I.10 : Cliché MET d'une sphérule d'une suie diesel.....	18
Figure I.11 : Représentation schématique d'une sphérule de suies.	18
Figure I.12 : Représentation d'un agglomérat de particules primaires de suies.....	19
Figure I.13 : Représentation des suies obtenues à partir de la combustion d'hexane.	20
Figure I.14 : Composition schématique d'une suie diesel.	22
Figure I.15 : Schéma représentant le mécanisme d'oxydation des suies.	26
Figure I.16 : Les trois types de complexes carbone-oxygène identifiés sur les suies par Moulijn et Kapteijn.....	26
Figure I.17 : Spectre DRIFT ex-situ de noir de carbone oxydé dans 10 % d'O ₂ à 500°C jusqu'à 60 % (A), 40 % (B), 30 % de conversion (C) et traité 10 min à 700°C dans N ₂	27
Figure I.18 : Schéma représentant le mécanisme d'oxydation des suies avec NO ₂	31
Figure II.1 : Schéma du banc moteur utilisé pour la production des suies.....	42
Figure II.2 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des suies VSB.....	47
Figure II.3 : Spectres EDX pour une particule de type I contenue dans les suies HTSA.....	48
Figure II.4 : Spectres EDX pour une particule de type II contenue dans les suies VSB.....	49
Figure II.5 : Spectres EDX pour une particule de type III contenue dans les suies VSA.	50
Figure II.6 : Spectre de photoélectrons X du C _{1s} (a et c) et de l'O _{1s} (b et d) pour les suies VSA, VSB, HTSA et HTSB.....	53
Figure II.7 : Chemin optique suivi par le faisceau infrarouge lors d'une analyse DRIFT au moyen de l'accessoire Graseby Specac "Selector".....	55
Figure II.8 : Spectres DRIFT des suies vierges et traitées thermiquement à 900 °C sous N ₂	57
Figure II.9 : Clichés MEB en mode électrons secondaires des suies VSA.	59
Figure II.10 : Clichés MET des suies VSA (grossissement × 63000).....	60
Figure II.11 : Clichés MET des suies VSB (grossissement × 470000).....	61
Figure II.12 : Isothermes d'adsorption du benzène à 298 K pour VSA, HTSA et ESA dans la zone de pression relative 0 < P/Po < 1 (et 0 < P/Po < 0,25 pour l'agrandissement).	63
Figure II.13 : Tracés de α-plot pour VSB, HTSB, ESB et le noir de carbone.	64
Figure II.14 : Thermogrammes (—) et dérivées dm/dt (••—••) des suies vierges B (VSB) sous argon (rouge) et sous air (bleu) pour une montée en température de 10 °C.min ⁻¹ et un débit de 60 ml.min ⁻¹	68
Figure II.15 : Programme de température utilisé pour l'analyse de la composition de la Fraction Organique Soluble.....	71
Figure II.16 : Chromatogrammes des produits issus de la pyrolyse flash à 650 °C des suies vierges A et B.....	72
Figure II.17 : Pourcentages de l'aire totale du chromatogramme de chaque famille de composés identifiés après pyrolyse flash des suies vierges A et B.	74
Figure II.18 : Pourcentage de l'aire totale du chromatogramme de chaque famille de composés identifiés après pyrolyse flash des extraits des suies vierges B.	76
Figure II.19 : Spectres IRTF des extraits au DCM (bleu) et au toluène (rouge) pour les suies B.....	77
Figure II.20 : Spectres IRTF de l'extrait au toluène pour les suies B (bleu), du toluène (noir) et du PDMS (rouge).	78
Figure II.21 : Spectres IRTF de l'extrait au DCM pour les suies B (bleu), du DCM (noir) et du PDMS (rouge)..	79
Figure II.22 : Spectres IRTF des extraits au toluène pour les suies A (bleu) et B (rouge).....	80
Figure II.23 : Thermogrammes (10 °C.min ⁻¹) des échantillons VSA (rouge) et VSB (bleu) (a), des extraits au DCM (noir) et au toluène (vert) des suies vierges A (b) et B (c) sous argon (60 ml.min ⁻¹) ainsi que leurs dérivées respectives (traits discontinus).	81

Listes des Figures

Figure II.24 : Thermogrammes du mélange SiC+FOS.B sous argon (rouge) et sous air (bleu) ainsi que leurs dérivées respectives (traits discontinus) pour une montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et un débit de gaz de $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$	85
Figure II.25 : Chromatogramme total et spectres de masse des produits gazeux formés à différentes températures lors de la pyrolyse à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ du mélange SiC+FOS.B.....	86
Figure II.26 : Chromatogramme total et spectres de masse des produits gazeux formés à différentes températures lors de la pyrolyse à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ des suies vierges B.....	88
Figure II.27 : Chromatogramme total et spectres de masse des produits gazeux formés à différentes températures lors de la pyrolyse à $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ des suies vierges B.....	89
Figure II.28 : Chromatogramme total et spectres de masse des produits gazeux formés à différentes températures lors de la pyrolyse à $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{ms}^{-1}$ des suies vierges B.....	90
Figure II.29 : Schéma représentant l'évolution des suies vierges après traitement thermique et extraction de la FOS.....	91
Figure II.30 : Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous argon ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) des suies VSB (rouge) et ESB (bleu) ainsi que leurs dérivées respectives (traits discontinus).....	92
Figure II.31 : Représentation schématique des suies VSB avec les différentes fractions.....	93
Figure II.32 : Représentation moléculaire des suies avec les composés de la FOS (rouge) et de la FOV (bleu).....	94
Figure III.1 : (a) Thermogrammes des suies vierges A (VSA) sous air ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) pour différentes vitesses de montée en température avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	109
Figure III.2 : (a) Thermogrammes des suies vierges B (VSB) sous air ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) pour différentes vitesses de montée en température avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	110
Figure III.3 : (a) Thermogrammes des suies traitées A (PTSA) sous air ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) pour différentes vitesses de montée en température avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	111
Figure III.4 : (a) Thermogrammes des suies traitées B (PTSB) sous air ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) pour différentes vitesses de montée en température avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	112
Figure III.5 : (a) Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des suies vierges A (VSA) pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	115
Figure III.6 : (a) Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des suies vierges B (VSB) pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	116
Figure III.7 : (a) Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des suies traitées A (PTSA) pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	117
Figure III.8 : (a) Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des suies traitées B (PTSB) pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	118
Figure III.9 : Résultats de la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall. Tracés de $\log \beta$ en fonction de $1000/T$ pour des taux de conversions allant de 0,02 à 0,98.....	119
Figure III.10 : Résultats de la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall. Tracés de E_a en fonction de α pour les suies VSA (—) et PTSA (.....).....	120
Figure III.11 : Résultats de la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall. Tracés de E_a en fonction de α pour les suies VSB (—) et PTSB (.....).....	121
Figure III.12 : Thermogrammes expérimentaux (points) et calculés à partir du mécanisme M1 (ligne) pour la combustion dans l'air de VSA (a), PTSA (b), VSB (c) et PTSB (d).....	125
Figure III.13 : Thermogrammes expérimentaux (points) et calculés à partir du mécanisme M2 (ligne) pour la combustion dans l'air de PTSA (a) et PTSB (b).....	128
Figure III.14 : (a) Thermogrammes des suies vierges A (VSA) sous air ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) pour différentes températures avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	130
Figure III.15 : (a) Thermogrammes des suies vierges B (VSB) sous air ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) pour différentes températures avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	131
Figure III.16 : (a) Thermogrammes des suies vierges A (VSA) à $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	133
Figure III.17 : (a) Thermogrammes des suies vierges B (VSB) à $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour différentes concentrations en oxygène avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	134
Figure III.18 : Tracés de $\ln(d\alpha/dt)$ en fonction de $\ln(1-\alpha)$ à différentes températures pour VSA (a) et VSB (b) sous air.....	136
Figure III.19 : Tracés de $\ln k$ en fonction de $-1000/RT$ pour les suies VSA sous air. (a) étape 1 et (b) étape 2.....	137
Figure III.20 : Tracés de $\ln k$ en fonction de $-1000/RT$ pour les suies VSB sous air. (a) étape 1 et (b) étape 2.....	138
Figure III.21 : Tracés de $\ln(d\alpha/dt)$ en fonction de $\ln([O_2])$ à différents taux de conversion pour VSA (a) et VSB (b).....	140
Figure III.22 : Tracés de compensation pour les paramètres d'Arrhenius obtenus pour la combustion de VSA et PTSA (a) ; VSB et PTSB (b) ; et VSA, PTSA, VSB et PTSB (c).....	142

Figure IV.1 : Image par microscopie électronique à balayage du mélange suies B-catalyseur (mode électron rétrodiffusé).....	152
Figure IV.2 : (a) Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) du catalyseur (Pt/CeO ₂ -ZrO ₂) sous argon, air et 10 % O ₂ -700 ppm NO ₂ /Ar ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.	154
Figure IV.3 : (a) Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des suies vierges A (VSA) sous air ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) avec et sans catalyseur avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	156
Figure IV.4 : (a) Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des suies vierges B (VSB) sous air ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) avec et sans catalyseur avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.....	157
Figure IV.5 : Rôle de l'oxyde de cérium et du platine dans l'oxydation des suies sous air. A : Oxydation directe des suies par le cérium, B : Oxydation directe des suies par platine, C : Oxydation des suies par le cérium avec l'oxygène dissocié sur le platine	160
Figure IV.6 : (a) Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des suies vierges A (VSA) sous 700 ppm NO ₂ et 10 % d'oxygène dans l'argon ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) avec et sans catalyseur avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.	162
Figure IV.7 : (a) Thermogrammes ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des suies vierges B (VSB) sous 700 ppm NO ₂ et 10 % d'oxygène dans l'argon ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) avec et sans catalyseur avec les courbes DTG (b) et DTA (c) correspondantes.	163
Figure IV.8 : Rôle du platine dans l'oxydation de NO en NO ₂ et l'oxydation accélérée des suies.	164
Figure V.1 : Thermogramme des suies (HTA600 (a) et HTB600 (b)) sous NO ₂ à 1000 ppm pour différentes températures de réaction en mode isotherme.	175
Figure V.2 : (a) Thermogramme de la désorption des suies HTA600 après 6 heures d'adsorption de NO ₂ à 1000 ppm à différentes températures de réaction en mode isotherme (N ₂ $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). (b) Courbes dérivées correspondantes.....	177
Figure V.3 : Vues schématiques bi- et tridimensionnelle de la cellule d'environnement.	180
Figure V.4 : Spectre DRIFT dans la région $2000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ de l'échantillon HTSA600 pendant la réaction avec NO ₂ à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$	181
Figure V.5 : Spectres DRIFT dans la région $2000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ pour l'échantillon HTSA600 après 3h30 de réaction avec NO ₂ à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bleu) et $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rouge).	182
Figure V.6 : Spectre DRIFT de l'échantillon ESA après 3h30 de réaction avec NO ₂ à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et après dégazage 45 min sous argon. Ici sont représentés les régions $4000\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ et $1800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, ainsi que l'attribution des vibrations pour chaque R-NO _x	183
Figure V.7 : Spectre DRIFT dans la région $2000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ pour les échantillons HTSA600 (rouge) et HTSB600 (bleu) après 3h30 de réaction avec NO ₂ à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	185
Figure V.8 : Spectre DRIFT pour l'échantillon ESA ayant réagit avec NO ₂ pendant 3h30 à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ après dégazage (rouge) et après TPD à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (noir).....	186
Figure V.9 : Dispositif d'analyse des gaz.	187
Figure V.10 : Programme de température utilisé pour suivre la réaction suies-NO ₂	187
Figure V.11 : Gaz formé pendant la réaction suies ESA-NO ₂ à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) et $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b).	188
Figure V.12 : Produits de décompositions des R-NO _x et R-O _x formés à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) et $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) avec les suies ESA.	189
Figure V.13 : Représentation schématique des groupes nitrates chélatés ou bidentés sur la surface des suies....	190
Figure V.14 : Structure des nanotubes de carbone multiparois.....	192
Figure V.15 : Image MET des nanotubes de départ.....	192
Figure V.16 : Spectres DRIFT des nanotubes après 3h30 de réaction avec NO ₂ 1000 ppm à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et dégazage sous argon.....	193
Figure V.17 : Image MET des nanotubes ayant réagit avec NO ₂ à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ après 37 % de perte de masse.....	195
Figure V.18 : Structure schématique du diamant.....	195
Figure V.19 : Spectre DRIFT du diamant après 3h30 de réaction avec NO ₂ 1000 ppm à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ après dégazage.	197
Figure V.20 : Spectre DRIFT du diamant et attribution des bandes pour la réaction avec NO ₂ 1000 ppm à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ après 3h30.	197
Figure V.21 : Structure du semi-coke de cellulose.	198
Figure V.22 : Spectre DRIFT du semi-coke ex-cellulose après 3h30 de réaction avec NO ₂ 1000 ppm à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	199

Summary

The main objective of this thesis was to study the reactivity of diesel exhaust soot under oxidizing conditions. The two studied diesel soot are collected from the same motor bench. This survey appears in a project titled "modelling of a catalysed diesel particulate filter" in which several laboratories (LTAC Metz, LRS Paris VI and LCA Saint-Avold) had collaborated with an industrial partner (Renault SA).

Firstly, the soot samples have been characterized by various analytic techniques in order to determine their structural and chemical characteristics as well as their thermal behaviour. We also put in evidence the existence of an interaction between soot and adsorbed compounds during thermal treatment in inert atmosphere (formation of a microporous carbonaceous layer).

Concerning the reactivity of non catalysed soot under air, the kinetic parameters have been determined thanks to thermogravimetric analyses. The values obtained for the combustion of the carbonaceous matrix are near for all soot samples ($Ea = 140-170 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $n \sim 0.25$, $n_{O_2} \sim 0.72$). Nor the quantity of soluble organic fraction (SOF), volatile organic fraction (VOF), the mineral inclusions and the thermal treatment seems to influence the combustion process.

The effect of a Pt/ZrO₂-CeO₂ catalyst on the oxidization of soot under air and under a mixture containing 10 % of oxygen and 700 ppm of NO₂/Ar has been studied by thermogravimetry. For the catalysed reaction, the activation energy decreases and the order of the reaction of soot (n) increases. There is a change of reaction mechanism. In the case of the reaction under air, it seems that contact between soot and catalyst is necessary whereas in presence of NO₂ the catalyst is active even without contact.

Finally, the formation of the reaction intermediates (R-NO_x) created during the reaction of soot with NO₂ has been put forward by thermogravimetry. The nature of these compounds has been determined by infrared spectrometry in agreement with the literature results. Some possible formation and decomposition mechanisms of these species have been proposed thanks to the analysis of gases obtained during soot-NO₂ reaction and the thermodesorption of the R-NO_x and RO_x formed.