THESE

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur

Discipline : Chimie

Présentée par

Laurie PESANT

Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β-SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel

Soutenue le 14 Janvier 2005 devant la commission d'examen :

C. Pham-Huu

MmesS. Bégin
C. PhamMM.D. Duprez
F. Garin
J.M. Herrmann
C. Job
M.J. Ledoux

Rapporteur interne Examinateur Rapporteur externe Invité Rapporteur externe Invité Directeur de thèse Examinateur

Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (SiC) de structure β pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel

Le Diesel connaît de plus en plus de succès. En effet, les moteurs Diesel sont bien connus pour leur robustesse, leur longévité mais également pour leur meilleur rendement de combustion qui implique une faible consommation de carburant. Cependant, les moteurs Diesel émettent des polluants tels que des NO_x et des particules de suies.

Cette thèse a été réalisée en collaboration avec la société Sicat, fabricant industriel du β -SiC. L'objectif est de développer une mousse de carbure de silicium (β -SiC) imprégnée de platine dans le cadre d'une application pour la dépollution des suies présentes dans les gaz d'échappement de voitures particulières à moteur Diesel. En effet, le matériau β -SiC présente de nombreux avantages par rapport aux supports classiques tels que l' α -SiC utilisés comme filtre à particules, c'est-à-dire, une bonne conductivité thermique, une bonne résistance mécanique, une importante surface spécifique, une légèreté accrue, une tortuosité contrôlable et une facilité de mise en forme.

Dans un premier temps, des tests modèles de combustion sont réalisés sur un micropilote. Ainsi en simulant les conditions de fonctionnement réelles, il est possible d'apprécier la capacité du catalyseur à brûler la suie. Ces travaux ont permis de mettre en évidence les performances du catalyseur Pt/ β -SiC lors de la combustion des suies. De plus, le catalyseur à base de β -SiC a montré une stabilité au cours de cycles successifs de combustion contrairement à un catalyseur à base d' α -SiC. En outre, une étude par XPS a permis une meilleure compréhension de l'action du catalyseur au Pt supporté sur SiC lors de la combustion des suies.

Dans un second temps, des tests ont été effectués en conditions réelles sur un banc à rouleaux et ont donné lieu à des résultats prometteurs. En effet, une efficacité de filtration/combustion de l'ordre de 50 à 70% a été obtenue avec une mousse de SiC catalysée au Pt dont le volume ne dépasse pas 100 mL.

Mots clés : catalyse, carbure de silicium (β -SiC), combustion, filtres à particules Diesel, platine, suie.

Silicon carbide (β -SiC) based catalytic filter for the combustion of soot from Diesel engine exhaust gases

The use of Diesel engines has greatly increased over recent years due to their reliability, durability and efficiency that implie a low fuel consumption. However, Diesel engines emit a large amount of pollutants that are NO_x and soot particles.

This thesis is based on the development of platinum supported on β -SiC foam for oxidising particulate matter in Diesel engine exhaust gases. This work was done in collaboration with Sicat which develops silicon carbide for different industrial scale applications. The β -SiC foam presents several advantages which are a high thermal conductivity, a high mechanical strength, a medium surface area, a lightness, a high tortuosity and an easily shaping compared to the classical material (α -SiC) used in particulate filter.

The performance of the catalyst (Pt/ β -SiC) has been evaluated first in the catalytic combustion of model carbon particles. The results obtained have showed that the β -SiC is an adequate support for the catalytic combustion of model Diesel carbon particles in a continuous mode without any apparent deactivation as compared to low surface area α -SiC. In addition the catalyst performance has been also tested on a real bench test. These results indicate a high catalytic volume efficiency of the catalysed foam. The filtration and combustion capacity of such a catalyst reached about 50 to 70% in number of particles despite the extremely low catalytic volume, i.e. less than 100 mL.

Keywords : catalysis, combustion, Diesel particles filters, platinum, silicon carbide (β -SiC), soot.

« Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons, c'est parce que nous n'osons qu'elles sont difficiles. »

Sénèque

A Jérôme et à ma famille.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, UMR 7515, ELCASS European Laboratory for Catalysis and Surface Science) de l'Ecole européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg sous la direction du Dr. Marc J. Ledoux, directeur de recherche au CNRS, et du Dr. Cuong Pham-Huu, ingénieur de recherche au CNRS.

Tout d'abord, je tiens à remercier Marc J. Ledoux pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Son soutien et sa confiance pendant ces années de thèse ont permis la réalisation de ce travail.

Je remercie chaleureusement Cuong Pham-Huu qui m'a orientée tout au long de ce travail pour son aide, sa disponibilité et ses encouragements.

Je remercie Charlotte Pham et Claude Job de la société Sicat pour leurs conseils avisés. Ils ont constamment soutenu ce travail en lui accordant un grand intérêt.

Je remercie également les membres du jury : le professeur Sylvie Bégin, de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, le Dr. Jean-Marie Herrmann, directeur du Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (LACE) de l'Université Claude Bernard de Lyon, le Dr. Daniel Duprez, directeur du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO) de l'Université de Poitiers et le Dr. François GARIN, directeur du LMSPC.

Un grand merci à Pierre Bernhardt pour sa disponibilité, ses conseils et à Michel Wolf pour son soutien technique. Je remercie Sébastien Joulie et Gaby Ehret, de l'IPCMS, pour la réalisation des clichés de microscopie électronique à transmission et Thierry Dintzer pour la microscopie électronique à balayage.

Je voudrais aussi remercier chaleureusement tous mes collègues et amis du laboratoire pour leur bonne humeur et leur aide : Julien Amadou, Stéphan Basso, Dominique Bégin, Giuseppe Gulino, Maxime Lacroix, Pascaline Leroi, Benoît Louis, Behrang Madani, Zora Maoui, Lam Nguyen, Patrick Nguyen, Jean-Mario Nhut, Olivier Reiff, Guillaume Rebmann, Vladimir Svrcek, Jean-Philippe Tessonnier, Ricardo Vieira, Gauthier Winé et Sandra Zevian. Je remercie particulièrement Estelle Vanhaecke qui va prendre en charge la suite du projet Diesel.

Finalement, je tiens à remercier la société Sicat, la Région Alsace et le ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur et de la recherche pour le soutien financier.

SOMMAIRE

1.	INTRODUCTION	1
1.1.	Le moteur Diesel	5
1.1.1.	Historique	5
1.1.2.	Comparaison entre moteur Diesel et essence	5
1.1.3.	Cycle à quatre temps	6
1.2.	La pollution automobile : impact sur l'environnement et législation	7
1.2.1.	Bilan de la pollution due à l'automobile	7
1.2.2.	Impact des particules solides sur l'environnement et la santé	9
1.2.3.	Législation	10
1.2.4.	Effet de la législation	12
1.3.	Particules et gaz d'échappement issus d'un moteur Diesel	13
1.3.1.	Composition des gaz d'échappement issus d'un moteur Diesel avant traitement	13
1.3.2.	Formation de la suie	14
1.3.3.	Composition des particules Diesel	16
1.4.	Post-traitements des émissions polluantes des véhicules Diesel	19
1.4.1.	Pot d'oxydation	20
1.4.2.	Solutions envisagées pour éliminer les particules de suie Diesel	21
1.4.3.	Systèmes de dépollution actuellement sur le marché	24
1.4.4.	Problèmes en suspens	28
1.5.	Objectifs	28
2	PARTIF FYPFRIMENTAL F	31
4.		51
2.1.	Dispositifs expérimentaux	34
2.1.1.	Le micropilote	34
2.1.2.	Le banc à rouleaux	38
2.2.	Techniques de caractérisation des catalyseurs	45
2.2.1.	Analyse élémentaire	45
2.2.2.	Diffraction des rayons X – Méthode des poudres	45
2.2.3.	Microscopie Electronique à Balayage	47
2.2.4.	Microscopie Electronique à Transmission	48
2.2.5.	Mesure de porosité	50
2.2.6.	Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS)	53

3.	LE CARBURE DE SILICIUM β -SiC	57
3.1.	Introduction	60
3.2.	Synthèse à mémoire de forme	62
3.2.1.	Synthèse à l'échelle du laboratoire	62
3.2.1.	Synthèse à l'échelle du pilote industriel	64
3.3.	Propriétés physiques et chimiques du carbure de silicium (β-SiC)	66
3.3.1.	Cristallinité	66
3.3.2.	Surface spécifique et porosimétrie	67
3.3.3.	Microstructure et nature de la surface	70
3.4.	Conclusion	72
4.	CARACTERISATIONS DES PARTICULES DE SUIES DIESEL ET D'UNE SUIE MODELE	73
4.1.	Introduction	76
4.2.	Caractérisations	77
4.2.1.	Analyse élémentaire	77
4.2.2.	Mesure de la surface spécifique et porosimétrie	78
4.2.3.	Diffraction des rayons X	80
4.2.4.	Microscopie Electronique à Transmission	81
4.2.5.	Microscopie Electronique à Balayage	83
4.2.6.	Réactivité à l'oxydation	85
4.3.	Conclusion	90
5.	ETUDE MODELE DE LA COMBUSTION CATALYTIQUE DE LA SUIE	91
5.1.	Préparation et caractérisations des catalyseurs	94
5.1.1.	Etude bibliographique	94
5.1.2.	Supports	95
5.1.3.	Imprégnation	96
5.1.4.	Caractérisations	96
5.2.	Mélange suie / catalyseur	100
5.2.1.	Etude bibliographique	100
5.2.2.	Préparation du mélange suie / catalyseur	101
5.2.3.	Rapport suie / catalyseur	101
5.3.	Tests sur micropilote	102
5.3.1.	Etude bibliographique	102
5.3.2.	Tests réalisés en dynamique de température	102
5.3.3.	Tests réalisés en isotherme	113

5.4.	Etude par Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS)	124
5.5.	Conclusion	128
6.	ETUDE EN CONDITIONS REELLES DE LA COMBUSTION CATALYTIQUE DE LA SUIE	129
6.1.	Préparation et caractérisations des catalyseurs	132
6.1.1.	Etude bibliographique	132
6.1.2.	Support	133
6.1.3.	Imprégnation	134
6.1.4.	Caractérisations	135
6.2.	Tests sur banc à rouleaux	136
6.2.1.	Etude bibliographique	136
6.2.2.	Conditions opératoires	137
6.2.3.	Etude de la configuration du système de mousse	138
6.2.4.	Influence de la température	142
6.2.5.	Réutilisation du système de mousse	149
6.2.6.	Etude du dépôt de suie sur les mousses	152
6.3.	Conclusion	156
7.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	159

Introduction

1.1. Le moteur Diesel

- 1.1.1. Historique
- 1.1.2. Comparaison entre moteur Diesel et essence
- 1.1.3. Cycle à quatre temps

1.2. La pollution automobile : impact sur l'environnement et législation

- 1.2.1. Bilan de la pollution due à l'automobile
- 1.2.2. Impact des particules solides sur l'environnement et la santé
- 1.2.3. Législation
- 1.2.4. Effet de la législation : avantages et lacunes

1.3. Particules et gaz d'échappement issus d'un moteur Diesel

- 1.3.1. Composition des gaz d'échappement issus d'un moteur Diesel avant traitement
- 1.3.2. Formation de la suie
- 1.3.3. Composition des particules Diesel

1.4. Post-traitements des émissions polluantes des véhicules Diesel

- 1.4.1. Pot d'oxydation
- 1.4.2. Solutions envisagées pour éliminer les particules de suie Diesel
- 1.4.3. Systèmes de dépollution actuellement sur le marché
- 1.4.4. Problèmes en suspens

1.5. Objectifs

De 1989 à 1996, le nombre de véhicules du parc automobile français est passé de 28,2 millions à 30,8 millions. Nous constatons une baisse du nombre des véhicules à essence largement compensée par une augmentation du nombre de véhicules Diesel¹. De plus, après s'être fortement développé en France, le Diesel connaît aujourd'hui un succès spectaculaire dans de nombreux pays d'Europe, tout particulièrement en Allemagne, en Autriche et en Italie. 4,76 millions de véhicules à moteur Diesel ont été vendus au cours de l'année 2000 en Europe. De plus, en 2001, les ventes ont augmenté de 12,5% par rapport à l'année 2000. A ce rythme, en 2005, une voiture vendue sur deux sera munie d'un moteur Diesel². Les moteurs Diesel sont bien connus pour leur longévité, leur robustesse, mais également et surtout pour leur meilleur rendement de combustion qui implique une faible consommation de carburant et moins de production de CO₂. De plus, les moteurs Diesel rejettent peu de CO et d'hydrocarbures (HC). Toutefois, ils émettent comme polluants majeurs des NO_x et des particules de suie. Or ces derniers constituent une sérieuse menace pour l'environnement et la santé humaine. La prise de conscience des effets néfastes de la pollution sur l'environnement a conduit les pouvoirs publics à adopter des normes standards d'émission. Ces normes fixant les quantités maximales de polluants autorisés dans les gaz d'échappement automobiles sont de plus en plus strictes à travers le monde. Le défi pour les constructeurs automobiles est donc de mettre au point de nouveaux blocs moteur et / ou des systèmes de post-traitement afin de diminuer les taux de particules carbonées et de NO_x pour les véhicules Diesel.

Ce chapitre permet d'exposer quelques généralités sur le problème de la pollution émise par les moteurs Diesel. Tout d'abord, nous allons décrire brièvement l'historique de la motorisation Diesel et expliquer le fonctionnement d'un moteur Diesel. Puis, nous aborderons le problème de la pollution automobile et plus particulièrement de la nocivité de la suie, un polluant majeur du moteur Diesel. Ensuite, nous nous intéresserons en détail à la formation et à la composition des particules de suie. Enfin, nous présenterons une liste non exhaustive des systèmes à l'étude et / ou développés actuellement sur les voitures particulières ou les bus pour éliminer les particules de suie et expliquerons les objectifs de ce travail.

¹ Données de l'ASPA (Association pour la Surveillance et l'étude de la Pollution atmosphérique en Alsace), www.atmo-alsace.net.

²Autotechnology, Ricardo's 2002 report, 78-79, August 2002.

1.1. Le moteur Diesel

1.1.1. Historique

L'ingénieur allemand Rudolf Diesel travailla à la mise au point d'un moteur à combustion interne fonctionnant avec des combustibles lourds, aujourd'hui universellement connu sous le nom de moteur Diesel. Il déposa d'ailleurs un brevet intitulé « Théorie et construction du moteur thermique rationnel » en 1892 à l'office impérial des brevets de Berlin. Le moteur dans sa version définitive fut ensuite présenté au public en 1897. Le succès fut immédiat, et sa présentation, en 1900, à l'exposition universelle de Paris, ne fit que consacrer une renommée déjà universelle. En un peu plus d'un siècle, l'automobile a pris – entre les deux guerres aux Etats-Unis et depuis la Seconde Guerre dans tous les pays industrialisés – une importance considérable dans la vie quotidienne de millions de personnes.

1.1.2. Comparaison entre moteur Diesel et essence

Le déroulement du cycle à quatre temps du moteur Diesel diffère peu de celui du moteur à allumage commandé (essence) mais les conditions de combustion sont très différentes. Le moteur Diesel opère avec un large excès d'oxygène contrairement au moteur à essence dont le mélange carburant/comburant est proche de la stœchiométrie. Il faut noter que la température des gaz d'échappement d'un moteur Diesel est comprise entre **150 et 500°C**, pour un moteur essence la gamme de température est plus élevée (**600 à 800°C**). Mais, la différence essentielle entre ces deux types de moteur réside dans le mode d'inflammation du carburant. Pour le moteur Diesel, lorsque l'on introduit le gasoil finement pulvérisé, la combustion se déclenche par auto-inflammation tandis que pour le moteur essence la combustion est provoquée par l'étincelle d'une bougie. Ainsi, pour le Diesel, la combustion est beaucoup plus hétérogène car le mécanisme de mélange turbulent entre le combustible et l'air se traduit par des concentrations d'espèces chimiques et par des températures très variables au sein de la chambre de combustion. Cette hétérogénéité est d'ailleurs à l'origine de la formation des NO_x dans les zones de très haute température et de la formation des particules de suies dans les zones localement déficitaires en oxygène³.

³ A. Haupais, *Techniques de l'Ingénieur*, B2700, **1992**.

1.1.3. Cycle à quatre temps

Le cycle à quatre temps du moteur Diesel se déroule suivant quatre phases : admission / compression / explosion, détente / échappement (Figure 1.1).



Figure 1.1 : Cycle à quatre temps.

1 : admission des gaz - 2 : compression - 3 : explosion et détente - 4 : échappement

C'est de l'air – et non un mélange carburé comme pour le moteur à allumage commandé – qui est introduit dans le cylindre lors de la phase d'admission. Cet air est comprimé de façon à obtenir une température de fin de compression supérieure à la température d'autoinflammation du combustible utilisé. Puis, le gazole est injecté sous forme de fines gouttelettes, soit directement dans la chambre de combustion (injection directe), soit dans une préchambre turbulente destinée à favoriser sa combustion au contact de l'air chaud (injection indirecte). L'air chaud se mélange alors au combustible introduit, l'échauffe et le vaporise. La combustion se propage très rapidement et la pression croît rapidement pour arriver à son maximum (60 bars). Les gaz sont à ce moment très chauds (2000 à 3000°C). La pression et la température décroissent en même temps. Puis, la soupape d'échappement s'ouvre et les gaz de combustion sont évacués. Le fonctionnement du cycle à quatre temps est détaillé dans l'article de Jean Trapy issu des Techniques de l'Ingénieur⁴.

Les moteurs à injection directe sont les plus répandus pour les applications stationnaires et pour les moteurs de véhicules poids lourds et utilitaires. Cependant, leur utilisation dans les véhicules de tourisme est récente. Les moteurs à injection indirecte sont quant à eux largement majoritaires pour les applications aux véhicules de tourisme.

Le moteur Diesel présente des avantages fondamentaux par rapport au moteur essence :

- Il produit en moyenne 25% en moins de CO_2 donc il contribue moins à l'effet de serre.
- Son rendement de combustion est meilleur. Ainsi, il rejette moins d'HC imbrûlés et de CO.
- Il a une longévité supérieure.

Au niveau de la pollution atmosphérique, le Diesel rejette cependant des **particules** nocives pour la santé et des NO_x .

1.2. La pollution automobile : impact sur l'environnement et législation1.2.1. Bilan de la pollution due à l'automobile

La pollution de l'air est la résultante de multiples facteurs qui caractérisent la civilisation contemporaine : croissance de la consommation d'énergie, développement des industries extractives, métallurgiques et chimiques, de la circulation routière et aérienne, de l'incinération des ordures ménagères, des déchets industriels... Trois sources de polluants doivent être considérées : les sources naturelles (végétaux, sols), les sources fixes (chauffage domestique, production d'électricité, industries), et les transports. Ainsi, l'automobile et les transports routiers ont une part de responsabilité dans les problèmes de pollution atmosphérique rencontrés essentiellement dans les grandes agglomérations. Pour faire face à l'augmentation du nombre de véhicules et à leur utilisation de plus en plus intensive, la plupart des gouvernements ont pris des mesures antipollution qui deviennent de plus en plus strictes au fil du temps.

La réglementation européenne apparue en 1993 a mis un terme à l'augmentation de la pollution due aux transports. Depuis 1995, les émissions dues aux transports diminuent et cette tendance s'est accélérée avec la mise en place de normes plus contraignantes, cela malgré l'augmentation du trafic. Les principales substances polluantes peuvent se répartir en deux groupes : les gaz et les particules solides (poussières, fumées). On distingue les polluants primaires émis directement par des sources identifiables (CO, HC...) et les polluants secondaires ($O_3...$) produits des réactions entre les polluants primaires sous l'effet de conditions atmosphériques telles que le rayonnement solaire.

⁴ J. Trapy, *Techniques de l'Ingénieur*, BM2540, **2000**.

Les principaux polluants atmosphériques émis par les véhicules sont cités ci-dessous :

- le dioxyde de carbone (CO₂), produit de l'oxydation complète du carburant, est le principal responsable de l'accroissement de l'effet de serre. Ses émissions sont essentiellement liées au chauffage et aux transports.
- le monoxyde de carbone (CO) provenant de la combustion incomplète du carburant est émis en grande partie par le trafic routier. Dans l'atmosphère, il se combine en partie avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone et participe, avec les oxydes d'azote et les composés organiques volatils, à la formation de l'ozone troposphérique.
- les oxydes d'azote (NO_X) comprennent le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2). Ils résultent de la combinaison de l'azote et de l'oxygène de l'air à haute température. Environ 95 % de ces oxydes sont composés de NO et le reste de NO_2 . Le trafic routier en est la source principale. Les NO_X participent à la formation des retombées acides sous forme de HNO_3 et contribuent à la formation d'ozone troposphérique sous l'action de la lumière.
- les particules solides résultent d'une combustion incomplète du carburant. Elles constituent la fraction la plus visible de la pollution atmosphérique (fumées) et ont pour origine les différentes combustions, le trafic routier et les industries. Celles dont le diamètre est inférieur à 10 µm restent en suspension dans l'air tandis que celles dont le diamètre est supérieur à 10 µm se déposent par gravité au voisinage de leurs sources d'émission.
- les composés organiques volatils (COV), sont des gaz qui regroupent des hydrocarbures (alcanes, alcènes, aromatiques...) et des composés oxygénés (aldéhydes, cétones...).
 L'une des sources principales de COV est le trafic routier. Avec les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone, ils contribuent à la formation d'ozone troposphérique.
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) tels que le benzoapyrène sont connus pour leur fort pouvoir cancérigène. Les composés les plus lourds se trouvent à la surface des particules solides et les plus volatils sont dans la phase gazeuse. En ville, les moteurs Diesel sont une cause importante de pollution de l'air par les HAP.
- le dioxyde de soufre (SO₂) qui se forme à partir du soufre présent dans les carburants.
 C'est le principal composant de la pollution acide sous forme de H₂SO₄.
- les métaux, présents initialement dans les huiles et carburants sont toxiques pour la santé et l'environnement. Dans l'air, ils se retrouvent le plus souvent piégés à l'intérieur des particules.

Ces polluants rejetés dans l'atmosphère vont induire une multitude d'effets néfastes pour la santé et l'environnement. Certains vont jouer un rôle dans la formation de brouillards urbains (« smogs »), de pluies acides, tels que le SO_2 , et les NO_x . D'autres tels que (NO_x) sont à l'origine de diverses réactions conduisant à la formation d'ozone, un polluant de basse altitude. L'ozone est le polluant secondaire majeur qui se forme par l'action des rayons ultraviolets du soleil sur les polluants primaires que sont les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone. C'est un polluant chimique présent au niveau du sol : on parle d'ozone troposphérique que l'on distingue de l'ozone stratosphérique (couche d'ozone). Les hydrocarbures imbrûlés sont quant à eux cancérogènes et les particules solides, essentiellement les plus petites, sont dangereuses pour la santé car elles sont susceptibles de pénétrer dans les alvéoles pulmonaires.

1.2.2. Impact des particules solides sur l'environnement et la santé

De tous les milieux avec lesquels l'homme est en contact, l'atmosphère est le seul auquel il ne peut se soustraire. C'est aussi le milieu avec lequel l'homme a les échanges les plus importants : chaque individu respire environ 15 000 litres d'air par jour. En milieu urbain, la pollution atmosphérique prend une dimension particulière du fait de la concentration des activités humaines et du nombre important de personnes exposées. De plus, il faut se rendre compte que les législations d'un pays à l'autre sont variables, c'est-à-dire plus strictes dans les pays industrialisés et moins sévères ou même absente dans les pays pauvres (Afrique, Asie) ou dans les pays en voie de développement (pays issus de l'ancien bloc de l'Est).

Les particules de suie issues des moteurs Diesel ont un effet néfaste aussi bien sur la nature que sur l'homme. En effet, ces particules contribuent à la poussière en suspension dans le milieu urbain. Leur taille est un paramètre important. Plus elles sont fines, plus elles restent longtemps en suspension dans l'air et plus leur temps de séjour dans les poumons est long. D'un diamètre supérieur à 10 μ m, elles sont expulsées des voies respiratoires ; de 3 à 10 μ m, elles se déposent au niveau de la trachée et des bronches ; à moins de 3 μ m, elles atteignent les alvéoles pulmonaires et peuvent pénétrer dans le sang. Elles ont une double action liée aux particules proprement dites et aux autres polluants qu'elles transportent (métaux, hydrocarbures, etc...). Elles sont suspectées d'être à l'origine de toutes sortes de problèmes de santé : asthme, bronchites persistantes et cancers du poumon^{5, 6}.

⁵ N. Künzli, R. Kaiser, S. Medina, M. Studnicka, O. Chanel, P. Filliger, M. Herry, F. Horak Jr., V. Puybonnieux-Texier, P. Quénel, J. Schneider, R. Seethaler, J.-C. Vergnaud, H. Sommer, *The Lancet*, 356, 795-801, **2000**.

⁶ A. Seaton, W. MacNee, K. Donaldson, D. Godden, *The Lancet*, 345, 176-178, 1995.

1.2.3. Législation

Les émissions automobiles font l'objet, dans la plupart des pays industrialisés, de mesures réglementaires : au cours des années, le nombre des espèces polluantes augmente, les limites réglementaires deviennent plus sévères et les pays concernés plus nombreux. Portant initialement sur les émissions de CO et de HC imbrûlés, les normes ont ensuite été étendues aux NO_x et aux particules, intéressant de ce fait par la suite les moteurs Diesel.

Pour pouvoir contrôler l'application des règlements dans des conditions de mesure les plus reproductibles possibles, il a été nécessaire de concevoir des procédures standardisées de roulage des véhicules à vérifier, associées à des méthodes d'analyse également réglementées. Les cycles de test correspondent à un déroulement de vitesses en fonction du temps réalisé sur banc à rouleaux. Malheureusement, jusqu'à présent, aucune unanimité ne s'est faite pour adopter des procédures universellement appliquées et on se trouve en présence de plusieurs types de cycles d'essai pour lesquels il n'existe pas de relation permettant de passer de l'un à l'autre. En effet, comme les conditions de trafic dans les villes européennes sont différentes de celles des villes américaines par exemple, un cycle de conduite est adopté pour chaque continent. Sans oublier les autres pays tels que le Japon ou le Canada qui ont leurs propres normes relatives à des cycles de conduite particuliers. En outre, étant donné la diversité des types de véhicules circulant en Europe (taille et motorisation), les limites réglementaires ont été modulées en fonction de la masse de la voiture concernée.

La normalisation européenne actuelle inclue le cycle urbain ECE 15 (Economic Commission for Europe) suivi du cycle périurbain EUDC (Extra Urban Driving Cycle), les limites réglementaires y sont données en g/km et par catégorie de véhicule. Une réduction est exigée aussi bien pour les particules de suie que pour les composés gazeux toxiques. En Europe, les taux sont regroupés sous la dénomination Euro.

Le détail des réglementations des véhicules automobiles et des procédures d'essais réglementaires est donné dans les traités des Techniques de l'Ingénieur^{7, 8}. Les Figures 1.2 présentent les étapes de réduction d'émission en oxydes d'azote (Figure 1.2 A), et en particules (Figure 1.2 B) pour les véhicules légers « light duty vehicles ». Notons que les objectifs de 2005 visés par la législation européenne sont de plus de 80% de réduction des taux de particules émises par rapport au seuil limite de 1992. En 2005, seuls les véhicules neufs dont les émissions sont en dessous des normes seront homologués par l'UE.

⁷ P. Degobert, *Techniques de l'Ingénieur*, B2713, **1994**.

⁸ P. Degobert, *Techniques de l'Ingénieur*, B2712, **1994**.

Le challenge en Europe en ce qui concerne les particules sera de diminuer leur taux de manière importante pour 2005 tandis qu'en Amérique du Nord l'échéance est pour 2007 où il faudra diminuer de plus de 90% par rapport à 2004 le taux de particules dans les gaz d'échappement des véhicules à moteur Diesel.

LIMITE DES REJETS DE NOX 0.6 EURO 3 0.4 en g/km -50% EURO 4 0.2 0 2000 2005 2010







Figure 1.2 : Evolution des limites des rejets en oxydes d'azote (A) et en particules (B) pour un véhicule léger selon la législation européenne sur les cycles ECE 15 + EUDC.

1.2.4. Effet de la législation : avantages et lacunes

La législation votée par exemple par l'Union Européenne est un moteur d'innovation technologique, en ce qui concerne, notamment, la lutte contre la pollution. Cela pousse ainsi les partenaires de l'industrie automobile à innover. Comme le montre la Figure 1.3 qui illustre la mise en place de systèmes de post-traitement des gaz d'échappement sur les véhicules de tourisme.



Figure 1.3 : *Mise en place de systèmes de post-traitement des gaz d'échappement depuis les vingt dernières années (FAP : Filtre à particules).*

Le fait que le renforcement de la législation depuis quelques années a poussé le développement de nouvelles technologies dans la bonne direction reste encore à débattre en ce qui concerne les particules. Afin de ne pas dépasser les taux définis en g/km, les véhicules ont été développés pour émettre une masse moins importante de particules. Malheureusement, la réduction de masse s'est faite au détriment de l'augmentation en nombre⁹ ! Ainsi les nanoparticules sont les plus nombreuses mais les moins massiques¹⁰. Or, elles sont supposées être la fraction la plus dangereuse (voir paragraphe 1.2.2.). La législation sur ces nanoparticules pose un problème car il est difficile de les mesurer pour des raisons pratiques. D'ailleurs, aucune procédure n'est fiable et reproductible pour la mesure en nombre de ces particules. De nombreux rapports (VERT « Verminderung der Emissionen von Realmaschinen im Tunnelbau ») reportent que la mesure en masse des particules n'est pas suffisante. Il faudrait la combiner avec une distribution en nombre et avec une mesure de la composition chimique ce qui donnerait des informations sur la toxicité.

⁹ K.J. Baumgard, J.H. Johnson, SAE 960131, 1996.

¹⁰ D.S. Su, J.-O. Müller, R.E. Jentoft, D. Rothe, E. Jacob, R. Schlögl, *Topics in Catalysis*, 30, 241-245, 2004.

1.3. Particules et gaz d'échappement issus d'un moteur Diesel

1.3.1. Composition des gaz d'échappement issus d'un moteur Diesel avant traitement

Le moteur Diesel convertit l'énergie chimique (c'est-à-dire le carburant, le gazole) en énergie mécanique. Le gazole est un mélange d'hydrocarbures qui lors d'une combustion idéale ne doit produire que du CO_2 et de l'H₂O. En réalité, on observe la formation d'autres produits gazeux ou solides. Ceci est lié d'une part à la présence d'impuretés contenues dans les hydrocarbures (telles que les composés soufrés) et d'autre part à la complexité des réactions chimiques mises en jeu lors de la combustion. Le Tableau 1.1 présente la composition typique des gaz d'échappement issus d'un moteur Diesel¹¹.

CO ₂	2 à 12 %
H ₂ O	2 à 12 %
O ₂	3 à 17 %
NO _x	50 à 1000 ppm
НС	20 à 300 ppm
СО	10 à 500 ppm
SO ₂	10 à 30 ppm
N ₂ O	≈ 3 ppm

Tableau 1.1 : Composition typique des gaz d'échappement issus d'un moteur Diesel.

La gamme de température ainsi que la température moyenne des gaz d'échappement d'un moteur Diesel sont regroupées dans la Figure 1.4. Comparés aux moteurs à essence (600 à 800°C), les moteurs Diesel sont plus froids (150-500°C). La température moyenne des gaz d'échappement Diesel est de 240°C lors d'un fonctionnement en milieu urbain et de 345°C sur autoroute. Cette faible température du gaz sortant rend problématique la combustion de la suie.

¹¹ www.Dieselnet.com : Dieselnet Technology Guide, Diesel Emissions, Gaseous Emissions.



Figure 1.4 : Gamme de température des gaz d'échappement pour un véhicule Diesel de moyenne gamme 1,9 L TDI fonctionnant à plusieurs régimes : ville, autoroute et mixte (ville et autoroute). Le point noir indique la température moyenne¹².

1.3.2. Formation de la suie

Dans un moteur Diesel, le gasoil est finement pulvérisé dans la chambre de combustion. La combustion se déclenche alors par auto-inflammation. Il en résulte une combustion hétérogène qui est à l'origine de la formation des particules de suie dans les zones localement déficitaires en oxygène. Le terme suie est donc attribué au matériau carboné formé lors de la combustion du carburant dans des conditions sous-stœchiométriques, c'est-à-dire en manque d'oxygène. Ces particules de suie s'associent dans la ligne d'échappement pour former des agrégats. Enfin, lors du refroidissement des gaz d'échappement, des hydrocarbures et des sulfates s'adsorbent sur les agrégats de suie. Ainsi, les **particules Diesel** se composent d'un matériau carboné solide (**la suie**) engendré lors de la combustion, sur lequel sont adsorbées des espèces organiques diverses (**SOF** : Soluble Organic Fraction).

Les mécanismes de formation de la suie lors de la combustion Diesel sont encore mal connus, car ils concernent des phénomènes peu reproductibles, se passant à haute température, à forte

¹² H. Lüders, P. Stommel et R. Backes, SAE 970470, **1997**.

pression, avec un carburant de composition complexe, au sein d'un mélange turbulent. Voici, cependant les principales étapes admises¹³ :

- 1^{ère} étape : formation d'espèces intermédiaires lors de la pyrolyse du gasoil, les précurseurs de suies. C'est de l'éthylène qui polymérise et forme des structures polycycliques ou plus exactement turbostratiques. Ces structures turbostratiques sont des empilements concentriques de feuillets constitués de cycles à 6 carbones arrangés de manière aléatoire.
- 2^{nde} étape : nucléation et création des premières particules solides. Ces particules sont sphériques et leur diamètre est compris entre 1 et 2 nm.
- 3^{eme} étape : croissance par coagulation (les particules entrent en collision et forment des particules plus grosses) jusqu'à l'obtention de sphérules (10-30 nm) généralement appelées particules de suie primaires.
- 4^{ème} étape : agrégation des sphérules. L'agrégat peut alors atteindre plusieurs centaines de nm^{14} .

Ces différentes étapes sont illustrées sur la Figure 1.5.



Figure 1.5 : Mécanismes de formation de la suie¹³.

1 formation d'espèces intermédiaires / 2 Nucléation / 3 Coagulation / 4 Agrégation

 ¹³ B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, et J. A. Moulijn, *Catalysis Reviews*, 43(4), 489-564, 2001.
 ¹⁴ A. Fredrik Ahlström et C.U. Ingemar Odenbrand, *Carbon*, 37, 475-483, 1989.

1.3.3. Composition des particules Diesel

Les particules Diesel sont constituées de grains de 0,3 μ m. Ces grains sont eux-mêmes formés à partir de sphérules de carbone d'environ 10 à 60 nm de diamètre associés entre eux sous forme de chaînes et d'agrégats qui donnent à la suie son aspect « floconneux » caractéristique. Les particules Diesel sont un mélange complexe de corps organiques et non organiques comme le montre la structure schématique des particules Diesel présentée sur la Figure 1.6. La phase solide est constituée de la suie c'est-à-dire d'un cœur en carbone et la phase condensée se compose de corps organiques c'est-à-dire de la couche d'hydrocarbures adsorbés SOF et de sulfates. La quantité de SOF est fonction du type de moteur utilisé, des dispositifs accessoires (EGR), du carburant et des conditions de marche du moteur. Le taux de SOF peut varier de 5 à 60% en masse (5% en pleine charge, 60% au point mort¹⁵).



*Figure 1.6 : Structure d'un agrégat de particules de suie et des composés qui lui sont associés*¹⁶.

Les sulfates dans les gaz d'échappement Diesel proviennent des composés organiques soufrés présent dans le carburant. Lors de la combustion, le soufre dans les composés organiques est transformé en SO₂, qui va être lui même (2%) oxydé en SO₃. C'est ensuite SO₃ qui réagit avec l'eau pour former des gouttes d'acide sulfurique. En 2005, le taux admis de soufre

¹⁵ B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Carbon*, 39, 2247-2268, **2001**.

¹⁶ J.H. Johnson, S.T. Bagley, L.D. Gratz, D.G. Leddy, SAE 940233, **1994**.

présent dans le carburant va passer de 500 à 50 ppm en Europe et en 2007, de 5 à 30 ppm aux Etats-Unis.

D'après Kittelson¹⁷, la composition des particules Diesel est variable suivant où et comment elles sont collectées. Dans la ligne d'échappement, où les températures sont élevées, la plupart des composés volatils (hydrocarbures, acide sulfurique) sont en phase gaz. Lorsque les gaz d'échappement se refroidissent en se mélangeant à l'atmosphère, des phénomènes de nucléation, condensation et adsorption transforment les composés volatils en particules solides ou liquides. Lors d'un test sur banc à rouleaux, ces phénomènes sont simulés dans le tunnel de dilution. Ainsi, la mesure des particules se fait dans des conditions se rapprochant au plus de la réalité. La Figure 1.7 montre la distribution en taille des particules typique d'un moteur Diesel. La vie d'une particule est un phénomène complexe que l'on ne maîtrise pas encore. Elle dépend de sa composition chimique, de son état de surface. Elle est réactive visà-vis de l'extérieur et est donc en constante transformation. Aucun consensus n'existe sur l'évolution des particules dans l'atmosphère. Les particules automobiles ont pour origine le phénomène de combustion imparfait dans le moteur, suivi de processus de condensation et d'absorption sur toute la ligne des gaz d'échappement. La composition physique et chimique des particules dépend indirectement du carburant et des caractéristiques fonctionnelles du moteur mais les mécanismes de formation de ces particules sont communs aux moteurs essence et Diesel. Les anciens moteur Diesel émettent davantage de fumée visible en régime urbain. Ces fumées noires ont été fortement réduites sur les moteurs Diesel au cours des 20 dernières années, de nouvelles technologies apparaissent (injection directe, haute pression, filtre à particules ...) qui les supprimeront. Aujourd'hui, la mesure réglementaire pour l'homologation des véhicules Diesel en ce qui concerne les particules suit une méthodologie normalisée : mesure de la masse des particules récoltées sur un filtre.

¹⁷ D.B. Kittelson, Journal of Aerosol Science, 29, 575-588, **1998**.



Figure 1.7: Distribution typique des particules pour un moteur Diesel en masse et en nombre en fonction de leur taille¹⁷.

La Figure 1.7 montre la distribution modèle des particules pour un moteur Diesel en masse et en nombre en fonction de leur taille. Le classement des particules se fait en fonction de leur taille :

- mode de nucléation (ø < 50 nm): ces particules sont essentiellement des composés organiques solubles et des sulfates. Elles peuvent être liquides ou solides. On peut noter aussi que de petites variations de température peuvent en modifier la taille et le nombre. Cette catégorie représente un faible poids mais un grand nombre par rapport à l'ensemble des particules. On nommera par la suite « nanoparticules » les particules en mode de nucléation.
- mode d'accumulation (50 nm < ø < 1 μm) : ces particules sont constituées principalement d'agglomérats de type graphitique qui sont stables dans le temps. Ces particules sont souvent englobées sous le terme « particules de suie ou pic suie ».
- Réentraînement d'agglomérats (ø > 1 µm) : ces particules sont émises par réentraînement de particules plus petites préalablement déposées sur la ligne d'échappement. Le taux de ces particules dépend de l'encrassement de la ligne.

Ainsi, les nanoparticules représentent un faible poids mais un grand nombre par rapport à l'ensemble des particules contrairement aux particules en phase d'accumulation qui

représentent la majorité de la masse mais un petit nombre. Il faut aussi noter le paradoxe car à priori les nanoparticules sont les plus dangereuses pour la santé mais ce sont aussi celles qui échappent à la réglementation puisque la législation actuelle se fait par pesée.

1.4. Post-traitements des émissions polluantes des véhicules Diesel

Les moteurs Diesel produisent moins de CO_2 et rejettent peu de CO et d'HC par rapport aux moteurs à essence, cependant ils émettent des NO_x et des particules de suie. Ces derniers sont les polluants majeurs émis par un moteur Diesel. La stratégie développée pour réduire le taux d'émission de ces polluants peut se faire à deux niveaux, soit par des réglages moteur, soit par la mise en place de post-traitements. De plus, il faut savoir que le taux de particules de suie émises est inversement proportionnel au taux de NO_x émis¹⁸, cela signifie que les modifications au niveau du réglage moteur contribuant à diminuer les particules vont engendrer une augmentation du taux des NO_x et vice-versa. Dans un premier temps, les constructeurs ont réussi à satisfaire les normes imposées sur les taux d'émissions par des réglages moteur appropriés. Mais les limites devenant de plus en plus sévères, les réglages moteur, malgré l'apport de l'électronique, ne suffisent plus pour atteindre les niveaux assignés. Par conséquent, les constructeurs ont été amenés à mettre au point des dispositifs de post-traitement des émissions polluantes. Actuellement, deux voies sont explorées :

- un fort taux d'EGR (Exhaust Gaz Recirculation) c'est-à-dire une réinjection massive (jusqu'à 60%) des gaz d'échappement dans le circuit d'admission baissant drastiquement les NOx mais produisant beaucoup de particules¹⁹. Ainsi, on se passe d'un système de post-traitement des NOx mais étant donné que le taux d'émission des particules augmente, on est amené à utiliser les filtres à particules.
- 2) un faible taux d'EGR conduisant à des effets inverses, peu de particules et beaucoup de NOx. Dans ce cas, trois solutions techniques sont à l'étude pour piéger les NOx : la réduction catalytique sélective (SCR, Selective Catalytic Reduction), le piège à NOx (NOxTrap) et le plasma froid.

Pour respecter la norme Euro 4 qui prendra effet en 2005, l'utilisation d'un filtre à particules sera suffisante pour les moteurs Diesel, mais il n'en sera pas de même avec la suivante, Euro

¹⁸ E.S.J. Lox, B.H. Engler, *Handbook of Heterogeneous Catalysis (edited by G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH Verlag Gmbh)*,1559-1695, **1997.**

¹⁹ P. Degobert, *Techniques de l'Ingénieur*, B2710, **1994**.

5 (2008), qui imposera la réduction drastique à la fois des émissions de NOx et de particules. Au final, la voie associant la recirculation des gaz d'échappement aux filtres à particules semble la plus prometteuse (Figure 1.8), la plus aboutie, et permettra donc dans le futur de réduire les émissions de NOx et de particules et ainsi de faire du moteur Diesel un moteur beaucoup plus propre.



Figure 1.8 : Schéma montrant les relations entre les taux d'émission des particules et des NO_x émis par un moteur Diesel suivant les technologies mises en place sur le véhicule (courbes en trait plein et en pointillé). Les flèches grises permettent de visualiser les diverses stratégies afin d'atteindre les taux légaux, soit diminuer les taux de NO_x, soit diminuer le taux de PM avec un filtre par exemple¹⁸.

1.4.1. Pot d'oxydation

Les pots d'oxydation équipent les véhicules Diesel depuis 1997 au sein de l'Union Européenne. Ils sont utilisés sur les moteurs Diesel afin d'éliminer le CO et les HC. Ce sont en général des monolithes en cordiérite de type nid d'abeille sur lesquels on dépose un « wash-coat » à base de silice ou d'alumine pour y mettre une phase active telle que Pd-Rh, Pt-Rh ou Pd¹⁹.

L'utilisation d'un wash-coat est nécessaire pour donner au support une surface spécifique permettant d'y déposer ensuite les particules métalliques constituant la phase active. Cependant, il faut noter que le caractère isolant thermiquement du wash-coat est responsable de la formation de points chauds sur la surface du catalyseur entraînant une détérioration de la dispersion de la phase active et quelque fois, jusqu'à la fusion locale du support.

1.4.2. Solutions envisagées pour éliminer les particules de suie Diesel

Pour diminuer le taux d'émission de particules, on est amené à mettre au point des dispositifs en sortie moteur Diesel (essentiellement des filtres). Cependant, il n'est pas possible de stocker à bord la suie piégée car son accumulation sur un filtre engendre une perte de charge néfaste au bon fonctionnement du moteur. Il faut donc brûler la suie accumulée et ainsi régénérer les filtres. Cependant, il faut savoir que le principal problème est de réduire l'écart entre la température de combustion des particules (environ 550°C) et la température naturellement faible des gaz d'échappement (de l'ordre de 240°C dans les conditions de circulation urbaine).

Les filtres

De nombreux types de filtres ont été proposés pour l'échappement Diesel. Voici les principaux systèmes retenus :

- les filtres de surface « wall-flow filter » (Figure 1.9). Ils permettent une filtration totale par passage de l'ensemble du débit d'échappement. Ils ont une structure en nid d'abeille dotée de parois poreuses dont un canal sur deux est bouché ainsi le gaz est obligé de passer à travers les parois du canal. Ils sont caractérisés par une bonne efficacité de filtration de l'ordre de 60 à 95 % en masse²⁰, mais de ce fait demandent des régénérations fréquentes pour ne pas accroître excessivement la contre-pression à l'échappement. Par ailleurs, des chocs thermiques trop violents peuvent amener à leur fissuration, et un dégagement de chaleur trop intense lors de la combustion de la suie peut entraîner leur fusion partielle. Leur excellent taux de rétention est aussi valable pour les cendres provenant d'additifs éventuels et peut entraîner leur colmatage définitif.

²⁰ E. Goldenberg, P. Degobert, *Revue de l'IFP*, 41 (6), 797-807, **1986**.



Figure 1.9 : Structure d'un filtre de surface.

les filtres en profondeur « deep bed filter » (Figure 1.10). Ils sont tortueux en profondeur et permettent la rétention des particules par collision lors du passage des gaz chargés à travers des mousses solides. Leur taux de rétention des particules est inférieur, de l'ordre de 60 à 70 %²⁰, mais ils sont quasi-incolmatables et présentent une contrepression à l'échappement inférieure aux filtres de surface. En cas de chocs thermiques, leur fissuration n'a pas d'effet aussi dramatique sur leur efficacité²¹.



Figure 1.10 : Structure d'un filtre en profondeur.

²¹ W. M. Carty, P. W. Lednor, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, volume I, issue I, 88-95, February **1996**.
La régénération des filtres est nécessaire pour éliminer la suie accumulée et peut se faire par élimination **périodique** ou **continue**. Deux stratégies existent :

- soit amener les dépôts carbonés au delà de leur température d'inflammation. C'est la régénération thermique. Les techniques afin d'élever la température sont diverses : brûleur additionnel, chauffage électrique, chauffage micro-ondes.... Cependant, ces systèmes entraînent une surconsommation énergétique.
- 2. soit abaisser la température d'inflammation de la suie. C'est la régénération catalytique. Pour abaisser cette température d'inflammation, la mise en œuvre des catalyseurs peut se faire soit par imprégnation du filtre par les espèces catalytiques appropriées, soit par apport permanent (additif au gazole) ou périodiquement (injection dans l'échappement) du catalyseur sur le filtre à régénérer. Le déclenchement de la régénération peut être provoquer délibérément (régénération induite) ou se produire d'elle-même (régénération spontanée).

La régénération catalytique induite

Le principe mis en œuvre est le suivant : l'augmentation de la température du filtre est provoquée par oxydation in situ de quantités accrues de HC imbrûlés. Cet accroissement au niveau des imbrûlés est obtenu en déréglant ponctuellement l'injection de carburant.

La régénération catalytique spontanée

Elle peut être obtenue soit par ajout de catalyseurs au gazole, soit par imprégnation catalytique du filtre. Les additifs au gazole (composés organiques de métaux non précieux) sont ajoutés en faibles concentrations. Ces métaux ramènent la température d'ignition des particules dans un domaine de valeurs proches de celles rencontrées en circulation. Cependant ces additifs sont responsables du colmatage du filtre. Les filtres catalytiques imprégnés ont une activité suffisante pour obtenir des régénérations spontanées. Cependant, ils peuvent présenter une très grande activité pour l'oxydation du SO_2 en SO_3 et en acide sulfurique qui est un précurseur dans la formation de particules.

1.4.3. Systèmes de dépollution actuellement sur le marché

Ce paragraphe présente une liste non exhaustive des systèmes à l'étude et / ou développés actuellement sur les voitures particulières ou les bus pour éliminer les particules.

CRT (Continuously Regenerating Technology)

Le CRT est un système développé et breveté par Johnson Matthey²². Environ 70 000 CRT sont opérationnels à travers le monde pour les véhicules poids lourds et utilitaires²³. Ce système a démontré une longévité et une efficacité à réduire les quantités de CO, de HC, et de particules²⁴. Une réduction de l'ordre de 90% a été observée lors d'une étude de 9 mois portant sur 25 bus fonctionnant avec un carburant contenant moins de 30 ppm de soufre²⁵. Le principe est basé sur le fait que NO2 oxyde plus facilement la suie que O2. En effet, la combustion des particules de suie se fait à une température d'environ 550°C avec O₂ et 250°C avec NO₂.

Le CRT est composé de deux parties (Figure 1.11):

- 1. un catalyseur d'oxydation au platine qui permet la transformation de NO en NO₂.
- 2. un filtre en cordiérite, SiC ou métaux frittés, qui permet le piégeage des particules.



Figure 1.11: Fonctionnement du CRT.

 ²² B. J. Cooper, H. J. Jung, J. E. Thoss, U.S. Patent 4902487 (Johnson Matthey), 1990.
 ²³ A. P. Walker, *Topics in Catalysis*, 28, 165-170, 2004.

²⁴ R. Allansson, P. G. Blakeman, B. J. Cooper, H. Hess, P. J. Silcock et A. P. Walker, SAE 2002-01-0428, 2002. ²⁵ S. Chatterjee, R. Conway, T. Lanni, B. Frank, S. Tang, D. Rosenblatt, C. Bush, D. Lowell, R. McLean, S. J.

Levy, SAE 2002-01-0430, 2002.

Dans un premier temps, le catalyseur permet l'oxydation de NO présent dans les gaz d'échappement en NO_2 suivant l'équation 1.1. :

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2$$
 Equation 1.1

Dans un second temps, la suie est piégée sur le filtre. C'est alors que NO_2 généré en amont du filtre va pouvoir oxyder la suie selon les réactions suivantes²⁶ :

$$NO_2 + C \leftrightarrow NO + CO \qquad Equation 1.2$$

2 NO₂ + 2 C \rightarrow N₂ + 2 CO₂ Equation 1.3

Ainsi, la combustion de la suie peut se faire à une température inférieure à 300° C. Ce système présente cependant quelques restrictions. Il faut que la température des gaz d'échappement soit de 275° C minimum, que le pourcentage de S dans le carburant soit de 50 ppm au maximum (niveau imposé en Europe en 2005). En effet, il faut un gazole sans soufre pour ne pas polluer le catalyseur car il y a compétition d'adsorption entre SO₂ et NO. De plus, le catalyseur peut oxyder SO₂ en SO₃. Ces sulfates sont des germes à la formation de particules et vont donc entraîner une augmentation du nombre de nanoparticules. De plus, l'inconvénient de ce type de système est que NO₂, généré en amont, n'est de ce fait disponible pour l'oxydation de la suie qu'une fois.

C'est pourquoi, le CRT est en fonction dans les pays où le taux de soufre est bas (par exemple en Suède, Grande-Bretagne, Allemagne).

Des études ont été entreprises afin de mettre en place ce système sur des véhicules Diesel dits légers. Or l'efficacité à éliminer les particules n'a pas été démontrée car la température des gaz d'échappement est trop basse pour que le CRT fonctionne (la régénération ne s'active pas)²². De plus, ce système dépend fortement de la concentration du NO présent dans les gaz d'échappement. Or, à l'avenir, le taux de NO_x va diminuer notamment à cause de la législation.

²⁶ B.J. Cooper, J.E. Thoss, SAE 890404, **1989**.

FAP (Filtre A Particules)

Le FAP a fait son apparition en mai 2000 sur les véhicules haut de gamme (607 Diesel 2,2L HDI) du groupe Peugeot²⁷. 500 000 véhicules équipés d'un filtre à particules ont été commercialisés depuis ce lancement. Aujourd'hui, le FAP est le seul système permettant de diminuer l'émission de particules carbonées à être monté en série sur des voitures particulières.

Le système FAP (Figure 1.12) est basé sur deux principaux groupes d'éléments :

- un support filtrant en carbure de silicium à basse surface spécifique (α-SiC) associé à un précatalyseur placé en amont et des capteurs de contrôle de la température et de la pression.
- un système d'addition au carburant, intégré au véhicule, qui injecte dans le réservoir, à chaque plein, les quantités appropriées d'additif à base de cérine.



Figure 1.12 : Principe de fonctionnement du système FAP²⁸.

Le support filtrant fait en carbure de silicium (α -SiC) est constitué d'une structure en nid d'abeille avec un canal sur deux bouché et ce alternativement à chaque extrémité afin de forcer la filtration à travers les parois poreuses. Ainsi, les particules sont piégées lors du passage des gaz d'échappement sur les parois du filtre. Or, il faut périodiquement les éliminer et régénérer le filtre afin d'éviter qu'il se colmate. En présence d'oxygène, la régénération du filtre par combustion des particules s'effectue naturellement lorsque la température des gaz

²⁷ O. Salvat, P.Marez, G. Belot, SAE 2000-01-0473, 2000.

²⁸ www.peugeot-avenue.com

d'échappement dépasse 550°C. Ces 550°C sont très éloignés des températures observées dans la plage classique d'utilisation du moteur Diesel. Notamment en ville, le moteur est thermiquement peu sollicité et la température à l'échappement varie généralement de 150° à 200° C. La température des gaz d'échappement étant donc le plus souvent insuffisante pour assurer la combustion des suies captées. Il est obligatoire d'utiliser un apport de chaleur extérieur pour brûler les suies qui colmatent le filtre. Voici les techniques adoptées pour régénérer le FAP, basées sur deux stratégies :

- soit amener, par apport de chaleur, les dépôts à la température d'ignition de la suie. D'une part, en augmentant directement la température des gaz d'échappement dans la chambre de combustion grâce à une postcombustion de carburant dans le cylindre, entraînant une hausse de la température de 200 à 250°C. D'autre part, une postcombustion complémentaire, générée par un catalyseur d'oxydation placé en amont du filtre, qui traite les hydrocarbures imbrûlés issus de la post-injection, permet d'augmenter la température d'environ 100° C de plus.
- soit abaisser la température d'ignition de la suie au moyen de catalyseur. Ainsi, le carburant est additivé avec de l'Eolys[®], un composé à base de cérine mis au point par la société Rhodia, qui abaisse la température naturelle de combustion des particules à 450° C.

Le système de régénération du filtre est piloté par le logiciel de commande du moteur. Un capteur de pression suit l'état de colmatage du filtre et déclenche, dès que nécessaire, l'opération de régénération. Elle s'effectuera tous les 400 à 500 km.

Ce filtre reste efficace pendant toute la durée de vie du véhicule. Un nettoyage à l'eau sous pression sera effectué tous les 80 000 km chez les concessionnaires afin d'éliminer les dépôts de cérine. Alors que les premières générations de filtres à particules nécessitaient un entretien à 80 000 km, PSA propose depuis novembre 2002 un dispositif dont l'entretien est repoussé, selon les versions, jusqu'à 120 000 km. Ce système permet au moteur HDI d'atteindre une réduction en nombre de 99,5% des émissions de particules²⁹.

²⁹ M. Quigley, T. Seguelong, SAE 2002-01-0436, **2002**.

1.4.4. Problèmes en suspens

Malgré le fait que les filtres pour moteur Diesel sont d'ores et déjà passés du stade de recherche au stade prototype industriel de démonstration, certains problèmes restent à résoudre. Notamment les problèmes de colmatage progressif. En effet, les additifs ajoutés au carburant ainsi que ceux provenant des lubrifiants vont venir s'accumuler sur le filtre et être à l'origine d'une augmentation de la perte de charge irréversible. A cela, s'ajoutent les problèmes de résistance mécanique liés à la fois aux nombreux cycles de régénération, aux fluctuations rapides de température et aux vibrations auxquelles sont soumis les filtres. Les problèmes de longévité et de fiabilité devront aussi être réglés. De plus, la complexité de certains dispositifs et leur coût peuvent contribuer à la défection pour ces systèmes.

1.5. Objectifs

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le LMSPC et l'entreprise SICAT. En effet, SICAT souhaite développer une mousse de carbure de silicium (β -SiC) de surface spécifique plus élevée que celle de l' α -SiC dans le cadre d'une application pour la dépollution des gaz d'échappement de voitures particulières à moteur Diesel. Le projet a pour but de mettre au point un système catalytique permettant de brûler de façon continue les suies présentes dans les gaz d'échappement d'un moteur Diesel. Pour cela, la mousse doit agir dans un premier temps, comme un filtre et donc arrêter les particules qui sont ensuite brûlées à plus basse température grâce à la présence d'une phase active déposée sur la mousse de SiC. L'utilisation d'une mousse c'est-à-dire d'un filtre de profondeur permet d'avoir un système incolmatable et de diminuer la contre-pression à l'échappement. De plus, le β -SiC présente plusieurs avantages tels que :

- une bonne résistance aux chocs thermiques afin qu'il ne s'endommage pas pendant les périodes de régénération où la température locale peut atteindre 1100°C.
- une bonne conductivité thermique afin de disperser au mieux la chaleur. De plus, cette bonne conductibilité thermique est favorisée par une connexion homogène à travers la mousse réduisant ainsi les problèmes de pont thermique.
- une forte résistance mécanique permettant de résister aux chocs et aux vibrations répétées dans l'automobile. Ceci est accompagné d'un faible poids par rapport au FAP actuel pour un volume de filtration équivalent.

- une inertie chimique qui permet de résister aux gaz d'échappement (produits soufrés) et aux imbrûlés provenant des lubrifiants (inorganiques). De plus, cela permet de récupérer la phase active en fin de vie.
- une surface spécifique plus élevée de l'ordre 10 m²/g qui va être à l'origine d'une dispersion optimale de la phase active.

Le travail effectué sera présenté en 7 parties incluant l'introduction générale (Chapitre 1). Après une rapide description du micropilote catalytique, du banc à rouleaux et des techniques de caractérisation (Chapitre 2), nous nous intéresserons au mode de production du SiC, à ses propriétés physico-chimiques et nous détaillerons le mode de préparation des catalyseurs (Chapitre 3).

Par la suite, dans le Chapitre 4, nous comparons les propriétés physiques et chimiques d'une suie synthétique aux suies réelles issues d'un moteur Diesel. Car cette suie synthétique de composition constante par rapport aux suies Diesel constitue un bon substitut pour les études préliminaires permettant l'évaluation de l'efficacité de différents catalyseurs sur micropilote.

Après avoir mis au point une méthode pour mettre en contact la suie et le catalyseur et pour simuler ainsi les phénomènes physiques ayant lieu dans une configuration réelle (le but étant de modéliser au mieux le contact réel), un test modèle de combustion est élaboré pour effectuer des essais comparatifs entre différents catalyseurs. La combustion catalytique de la suie est réalisée dans un réacteur en quartz balayé sous flux de gaz réactionnels (O₂, NO₂, NO et He) et placé au milieu d'un four tubulaire. Dans un premier temps, la combustion se fait en dynamique de température afin d'observer dans quelle gamme de température la suie brûle. Dans un second temps, l'expérience est réalisée en isotherme afin de mieux simuler les conditions de fonctionnement réelles et d'évaluer l'efficacité du catalyseur à brûler la suie en fonction de la température imposée. Les résultats ainsi que la discussion sont présentés au Chapitre 5. Nous nous efforcerons également de mieux élucider le mécanisme de combustion de la suie en jouant sur la nature des composés oxydants introduits en amont du système catalytique.

Afin de valider en conditions réelles les différents systèmes catalytiques mis au point lors de la phase d'étude sur micropilote, des tests sur banc à rouleaux sont réalisés. Le système catalytique est ainsi placé à la sortie de la ligne d'échappement d'une voiture. L'efficacité du catalyseur est évaluée grâce à un système d'analyse permettant d'obtenir la concentration et la

granulométrie des particules en temps réel et grâce aussi à la mesure de la perte de charge générée par le système catalytique. Ces tests sont présentés et discutés au cours du Chapitre 6.

Ce travail se terminera par la conclusion générale où nous rappellerons les résultats importants et par une description des perspectives à venir (Chapitre 7).

Partie expérimentale

2.1. Dispositifs expérimentaux

- 2.1.1. Le micropilote
- 2.1.2. Le banc à rouleaux

2.2. Techniques de caractérisation des catalyseurs.

- 2.2.1. Analyse élémentaire
- 2.2.2. Diffraction des rayons X Méthode des poudres
- 2.2.3. Microscopie Electronique à Balayage.
- 2.2.4. Microscopie Electronique à Transmission.
- 2.2.5. Mesure de Porosité

2.2.6. Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux et des techniques de caractérisation. Deux dispositifs expérimentaux ont été employés : le micropilote et le banc à rouleaux. Le micropilote a permis de réaliser une étude modèle de la combustion catalytique de la suie. Ces tests ont été suivis par des expériences réalisées en conditions réelles sur un banc à rouleaux. En outre, de nombreuses techniques, décrites dans la seconde partie de ce chapitre, ont été utilisées afin de caractériser les catalyseurs et de mieux appréhender les phénomènes entrant en jeu lors de la combustion de la suie.

2.1. Dispositifs expérimentaux

2.1.1. Le micropilote

La Figure 2.1. représente le schéma descriptif du micropilote. Ce dernier est fait d'un montage mixte acier inoxydable (SS316)-Téflon[®]. L'ensemble des gaz est utilisé sans purification préalable. La régulation des flux est assurée par des régulateurs de débit massique Tylan modèle FC-260. Ces régulateurs ont subi au préalable un étalonnage en usine suivi d'un étalonnage au laboratoire. Le réacteur utilisé est en quartz et de forme tubulaire (10 mm de diamètre interne et 540 mm de longueur). Le mélange suie/catalyseur repose au milieu du réacteur sur un disque de silice fritté de porosité 0 afin de limiter la perte de charge. Le montage est placé dans un four tubulaire Eraly, de dimension ø int. 55 × ø ext. 200 × long. 295 mm, capable de fonctionner jusqu'à 1000°C de telle manière que le mélange suie/catalyseur se trouve au milieu de la zone isotherme du four. La température du four est régulée par l'intermédiaire d'un régulateur PID de type Coreci Microcor III R relié à un thermocouple de type K (jonction nickel/chrome/nickel allié) placé à hauteur du lit catalytique.

Enfin, l'analyse des produits de la réaction s'effectue en ligne. Le flux de gaz sortant du réacteur est analysé dans un premier temps par micro-chromatographie en phase gazeuse pour CO et CO₂ et dans un second temps par détection infrarouge pour NO, NO₂ et N₂O. L'analyse chromatographique est réalisée toutes les 2 minutes et les concentrations de NO, NO₂ et N₂O ainsi que la température sont enregistrées toutes les 30 secondes. Le micropilote est en effet entièrement automatisé. Ainsi, les régulateurs de débit massique, les électrovannes, le régulateur de température, les thermocouples, les analyseurs sont reliés à un ordinateur via un boîtier de contrôle. Un programme, conçu et réalisé au laboratoire, permet de piloter l'expérience en maîtrisant les différents paramètres (montées en température, paliers, injections dans le chromatographe ...).



Figure 2.1 : Schéma descriptif du micropilote.

La chromatographie

La chromatographie en phase gaz (CPG) est une technique analytique employée pour séparer les différents produits d'un mélange en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire déposée. Les produits passent à travers deux phases :

- la phase mobile (le gaz vecteur)
- la phase stationnaire greffée sur les parois de la colonne.

L'échantillon est injecté dans la colonne, le gaz vecteur transporte les constituants de l'échantillon jusqu'à la sortie de la colonne. Comme chaque composé a une affinité ou solubilité différente avec la colonne, il met plus ou moins de temps à en sortir¹.

¹ A. Rouessac, F. Rouessac, Analyse chimique / Méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, 2000.

Le micro-chromatographe (MTI-M200), spécialement conçu pour des analyses rapides et précises, est muni de deux blocs regroupant chacun un injecteur, une colonne micro-capillaire et un détecteur. Le schéma du principe de fonctionnement d'un ensemble injecteur / colonne / détecteur du micro-chromatographe est disponible sur la Figure 2.2. Les caractéristiques techniques ainsi que les conditions opératoires des analyses chromatographiques sont reportées dans le Tableau 2.1.



Figure 2.2 : Schéma du principe de fonctionnement d'un ensemble injecteur / colonne / détecteur du micro-chromatographe.

Les pics de chromatographie sont traités par un logiciel spécifique (EZChrom 200). La concentration des produits est déterminée suivant une courbe d'étalonnage réalisée pour chacun d'entre eux avec des gaz étalons de concentration connue.

	Bloc 1	Bloc 2
COLONNE		
Туре	Tamis moléculaire 5Å PLOT	PoraPLOT Q
	$4 \text{ m} \times 0,320 \text{ mm}$ ID, $30 \mu \text{m}$ df	$8 \text{ m} \times 0,320 \text{ mm}$ ID, $10 \mu \text{m}$ df
Gaz analysés	O ₂ , N ₂ et CO	CO_2, N_2O
Température	60°C	80°C
Pression	25,5 psig	34,8 psig
Temps d'analyse	60 s	60 s
Gaz vecteur	Не	Не
DETECTEUR	SSD (Solid State Detector)	
	microversion d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector)	
INJECTEUR		
Temps d'échantillonnage	20 ms	
Temps d'injection	50 ms	

 Tableau 2.1 : Caractéristiques techniques des colonnes et conditions opératoires des analyses chromatographiques.

Les analyseurs à infrarouge non dispersifs

L'infrarouge analytique permet l'identification et le dosage non destructif de composés. Cette technique est basée sur l'étude de l'absorption, par un échantillon, des radiations électromagnétiques. Le spectre IR représente, pour chaque longueur d'onde, le rapport des intensités transmises¹.

Les analyseurs à infrarouge non dispersifs sont de la gamme Binos 4b.2 de Rosemount. Ces appareils ne permettent pas d'obtenir un spectre mais sont prévus pour quantifier un ou plusieurs composés. Dans notre cas, il s'agit de NO, NO₂ et N₂O. En effet, seule l'absorption à la longueur d'onde spécifique du composé est détectée. Le principe de fonctionnement est schématisé dans la Figure 2.3. Un filament chauffé produit le rayonnement IR. Ce rayonnement est ensuite divisé en deux faisceaux qui traversent, d'une part, une cellule de référence remplie d'azote (blanc) et, d'autre part, une cellule de mesure contenant le mélange gazeux à analyser. Grâce à un volet motorisé, le détecteur mesure en alternance l'absorption à la longueur d'onde spécifique pour la cellule de référence et pour la cellule de mesure. Il est possible alors de calculer la concentration du gaz dans l'échantillon en comparant ces absorbances.



Figure 2.3 : Schéma du principe de fonctionnement des analyses IR.

1. Source IR ; 2. Cellule de référence ; 3. Cellule de mesure ; 4. Lentille ; 5. Volet motorisé ; 6. Détecteur

2.1.2. Le banc à rouleaux

Afin de valider en conditions réelles les différents systèmes catalytiques, des tests sur banc à rouleaux sont réalisés (Figure 2.4). Le schéma de principe du banc à rouleaux est décrit sur la Figure 2.5.



Figure 2.4 : Véhicule positionné sur le banc à rouleaux (Photographie A) et système d'analyse associé au banc à rouleaux (Photographie B).



Figure 2.5 : Schéma du banc à rouleaux.

Un véhicule est placé sur un rouleau (Figure 2.4 A) à l'extrémité duquel est situé un ralentisseur électromagnétique (Telma). Un capteur de force (modèle ELIM-D1MR-250N de Entran dont la gamme de mesure s'étend de 0 à 250 N) permet de mesurer la charge imposée sur le véhicule par le Telma. Le système catalytique est calorifugé et placé en sortie du pot d'oxydation du véhicule (Figure 2.6 et Figure 2.7). Un capteur différentiel de pression (modèle PD-41 de Keller dont la gamme de mesure s'étend de 0 à 200 mbar) permet de mesurer la perte de charge apportée par le système catalytique. De plus, un thermocouple de type K (jonction nickel/chrome/nickel allié) nous donne la température des gaz d'échappement à l'entrée du système catalytique. Le prélèvement des gaz d'échappement se fait alternativement en aval et en amont du système catalytique afin d'évaluer la capacité du système à éliminer les particules (Figure 2.5). Le prélèvement se fait grâce au FPS (Fine Particle Sampler). Cet appareil permet de diluer et d'amener une partie représentative des gaz d'échappement à l'analyseur de particules qui est un impacteur de type « ELPI » (Electrical Low Pressure Impactor). Les lignes de prélèvement sont maintenues à une température d'environ 150 °C afin d'éviter les problèmes de condensation de l'eau et des hydrocarbures. Une résistance chauffante est placée dans la ligne d'échappement (Figure 2.6) afin de chauffer les gaz.



Résistance chauffante

Figure 2.6 : Schéma montrant le positionnement du système catalytique (DOC : Diesel Oxidation Catalyst).



Figure 2.7 : Réacteur dans lequel est placé le système catalytique.

Le véhicule

La voiture est une Peugeot 206 HDI (1,4 L ; 70 ch.) équipée d'un moteur Diesel à injection directe. Les caractéristiques techniques de la Peugeot 206 HDI sont disponibles sur le Tableau 2.2.

Type du moteur	4 cylindres en ligne
Energie	Diesel
Alimentation	Common Rail
Suralimentation	Turbo (2,1 bar)
Distribution	Arbre à cames en tête
Nombres de soupapes	2 par cylindre
Cylindrée	1398 cm^3
Compression	17,9
Puissance	70 chevaux à 4000 trs/min
Couple	150 N.m à 1750 trs/min
Boite de vitesse	5 rapports
Puissance fiscale	4 chevaux
Transmission	Traction
Pollution	Pot d'oxydation

Tableau 2.2 : Caractéristiques techniques de la Peugeot 206 HDI.

Le carburant

Les résultats moyens de l'analyse du carburant qui alimente le véhicule sont disponibles sur le Tableau 2.3. Il est important de noter que le carburant contient en moyenne 297 ppm de soufre. Or le taux de soufre présent dans le carburant ne doit pas dépasser 500 ppm en Europe.

C (%)	85,94
H (%)	13,08
S (ppm)	297

Tableau 2.3 : Analyse du carburant.

Le Telma

Sur le banc à rouleaux, un frein électrique à courants de Foucault est utilisé afin de simuler la résistance à l'avancement du véhicule. Ce frein est un ralentisseur électromagnétique référencé AD 50-90 et fabriqué par l'entreprise Telma (Figure 2.8).

Le principe de fonctionnement est le suivant : un courant continu parcourt la bobine créant ainsi un champ magnétique et, lorsque le disque est en rotation, il y a création de courants de Foucault générant un couple antagoniste. La régulation du frein est réalisée en agissant sur le courant continu alimentant la bobine².



Figure 2.8 : Schéma de principe et photographie du Telma.

² H. Le Guen, C. Fortin, P. Gremez, J.L. Magnet, J.P. Pouille, F. Roux, *Moyens spécifiques d'essais, Les Techniques de l'Ingénieur*, B2960, **1991**.

L'ensemble qui regroupe le **tunnel de dilution et l'impacteur** permet d'obtenir la concentration et la granulométrie des particules en temps réel. En effet, une fraction des gaz d'échappement est prélevée grâce au tunnel de dilution et est ensuite analysée par l'impacteur.

Le tunnel de dilution / FPS (Fine Particle Sampler)

Le FPS pour Fine Particle Sampler de type FPS-4000 a été mis au point en Finlande par Dekati et est commercialisé en France par Ecomesure. Grâce au FPS, il est possible de contrôler la température et le rapport de dilution. Ainsi, le tunnel de dilution permet de prélever le gaz d'échappement dans des conditions similaires lors des différents tests. Le schéma descriptif du FPS est disponible sur la Figure 2.9. La dilution se fait en deux phases, le premier système permet une dilution à chaud ainsi on évite la condensation d'espèces volatiles (eau, hydrocarbures...) tandis que le second système permet une dilution à température ambiante. Les paramètres de dilution sont contrôlés et visualisés par ordinateur. En général, la dilution se fait avec un rapport d'environ 50 et à une température de 120 °C. Le rapport de dilution est choisi de façon adéquat afin d'éviter la saturation de l'ELPI.





Sonde de prélèvement des gaz d'échappement ; 2. Calotte chauffante ;
 1^{er} système de dilution chauffé ; 4. Thermocouples ; 5. Capteurs de pression ;
 2nd système de dilution ; 7. Diviseur de flux

L'impacteur en cascade / ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)

L'ELPI, comme le FPS, a été mis au point en Finlande par Dekati et est commercialisé en France par Ecomesure (Tableau 2.4). Cet appareil nous permet d'obtenir en temps réel la répartition granulométrique en nombre d'un aérosol. Le principe est basé sur la charge, la classification inertielle et la détection électrique d'un aérosol de particules.

Entreprise	Ecomesure (représentant en France de Dekati Ltd.)
Technique	Impacteur basse pression à détection électrique
Appareil	ELPI modèle 972E
Mesure	Granulométrie de particules en temps réel
Débit d'air entrant	10 l/min
Gamme de mesure	0,007 à 10 µm (7 à 10000 nm)
Temps de réponse	1 s

Tableau 2.4 : Généralités sur l'ELPI.

L'appareil est constitué des éléments suivants : un chargeur à effet couronne, un impacteur en cascade et un électromètre multi-canaux (Figure 2.10).



Figure 2.10 : Schéma descriptif de l'appareil.

Un aérosol est amené à travers un orifice et dirigé vers une plaque d'impaction qui oblige le flux d'air à prendre brusquement une direction à 90° de son trajet initial. Les particules d'inertie suffisante c'est-à-dire dont le diamètre est supérieur à une certaine taille caractéristique de chaque plateau ne peuvent suivre les lignes de courant et vont impacter. Les plus petites au contraire, suivent les lignes de courant et ne sont pas captées. Mais ces dernières peuvent l'être par l'étage suivant car l'air est amené dans un second orifice plus petit lui communiquant une vitesse plus grande. On peut ainsi mettre à la suite plusieurs étages. Le dernier étage captant les particules les plus fines par filtration. Le schéma décrivant l'impaction en cascade est disponible sur la Figure 2.11. Cet appareil est associé à une détection électrique. En effet, initialement, avant impaction, les particules de l'aérosol sont chargées par effet couronne. L'échantillon passe tout d'abord à travers un chargeur unipolaire positif dans lequel les particules de l'échantillon sont chargées électriquement. Après passage dans le chargeur, les particules chargées positivement sont classées par taille dans l'impacteur en cascade. Le faible courant qui est émis lorsque les particules sont collectées sur chaque plateau est mesuré par un électromètre. Ainsi, la charge sur chaque plateau est proportionnelle au nombre de particules collectées.



Figure 2.11 : Schéma de principe d'un impacteur en cascade.

2.2. Techniques de caractérisation des catalyseurs.

2.2.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des échantillons a été effectuée au Service Centrale d'Analyse du CNRS à Vernaison. Les catalyseurs y ont été envoyés pour mesurer la teneur en métal sur le support ainsi que la teneur en divers éléments tels que le chlore. L'analyse élémentaire de la suie a été réalisée à Vernaison. De plus, à chaque remplissage du réservoir, le gazole était envoyé en analyse afin d'établir le rapport C/H et la teneur en soufre du carburant.

2.2.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser rapidement un composé cristallisé. Cette méthode est basée sur la loi de Bragg³.

 $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ Equation 2.1

- d_{hkl}: Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å
- θ : Angle de Bragg
- λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

Cette équation comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour la méthode des poudres, λ est fixé et θ est variable.

Principe - Formation du diagramme de diffraction

Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode à numéro atomique moyen (par ex. Cu, Mo) excitée à la tension optimale d'émission du rayonnement caractéristique, un filtre ou un monochromateur sélectionne la raie K_{α} . L'échantillon est polycristallin. En admettant que la partie irradiée de la préparation contienne un très grand nombre de cristallites, à désorientation parfaitement statistique, il existe toujours parmi eux un certain nombre qui présente au faisceau une famille de plans (hkl) donnée sous une incidence θ compatible avec une réflexion sélective d'ordre n ce qui est exprimé par la condition de Bragg.

La source de rayons X est placée sur le cercle goniométrique (Figure 2.12). L'échantillon est plan ; son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe

³ J.P. Eberhart, Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Dunod, **1989**.

à une vitesse angulaire constante ω . La fente d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle goniométrique à une vitesse de 2ω .

Grâce à un diffractomètre, on obtient un diagramme d'intensité en fonction de θ et formé de pics correspondant aux réflexions (hkl).

Le diffractomètre est associé à un ordinateur. Des logiciels spécialisés assurent le pilotage de l'appareil, la mise en mémoire et la gestion des diagrammes.

L'appareil utilisé est un diffractomètre à poudre Siemens D5000, fonctionnant en mode $\theta / 2\theta$ et équipé d'une anticathode en cuivre utilisant la raie K_a d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5406$ Å. Les conditions d'acquisition sont un intervalle d'angle 2 θ variant de 5 à 100° par pas de 0,01° avec une accumulation de 5 secondes par pas.

Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Commitee Powder Diffraction Standards).



Figure 2.12 : *Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens en mode* $\theta/2\theta$.

Loi de Debye-Scherrer

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées.

$$d_{hkl} = K \lambda / (b \cos \theta)$$
 Equation 2.2

- d_{hkl}: Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å
- K : Constante égale à 0,9
- b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian
- θ : Angle de Bragg
- λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

Ainsi, on peut remarquer que plus la taille du cristallite étudié diminue, plus le pic de diffraction est large. Il est à noter aussi que cette équation permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme sphérique. Cette méthode permet de déterminer la taille des particules dans la gamme de 3 à environ 300 nm. En dessous de 3 nm, l'élargissement devient trop important pour permettre une mesure précise tandis qu'au-dessus de 300 nm, on est dans le domaine de l'élargissement naturel de l'instrument.

2.2.3. Microscopie Electronique à Balayage.

La microscopie électronique – à balayage et à transition – utilise un faisceau électronique, au lieu du rayonnement lumineux comme les microscopes optiques, et permet d'obtenir des images d'un objet de quelques nanomètres pour un MET et de quelques dizaines de nanomètres pour un MEB. Ce qui est impossible sous une lumière blanche car l'objet observé doit au moins être deux fois plus grand que la longueur d'onde du rayonnement. Cette limite théorique est imposée par le critère de Rayleigh, et découle directement des relations d'incertitude de Heisenberg.

Le microscope électronique à balayage consiste en l'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon par un canon à électrons. Ceux-ci sont soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 kV (Figure 2.13).

Les électrons secondaires et rétrodiffusés viennent de la couche superficielle de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés avant de pouvoir être visualisés. Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché, s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. C'est-à-dire que le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs en arêtes et en pointes.



Figure 2.13 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un JEOL XL 30 FEG. Les échantillons sont maintenus sur un porte-échantillon en laiton grâce à du ruban adhésif double face.

2.2.4. Microscopie Electronique à Transmission.

Les clichés de microscopie à transmission ont été obtenus sur un microscope Topcon Model EM200B, équipé d'une cathode émettrice en hexaborure de lanthane (LaB₆) et d'une fenêtre au béryllium, et opérant à une tension de 200kV. La Figure 2.14 représente le schéma d'un tel appareil, composé d'éléments généralement empilés verticalement : le canon à électrons (1), les lentilles entourant l'échantillon (4) et la chambre d'observation (10), le tout placé dans un vide poussé de l'ordre de 10^{-9} mm de mercure.



1) Canon à électrons à la tension $V_{0.}$ 2) Anode à la masse 3) Système de condenseur 4) Objet 5) Objectif 6) Plan focal de l'objectif avec son diaphragme déterminant l'ouverture 7) Plan image de l'objectif 8) Système de lentilles de projection 9) Ecran fluorescent d'observation ou film photographique 10) Pompes à vide

Figure 2.14 : Microscopie Electronique à Transmission.

Les échantillons sont observés par transparence, visualisés sur écran fluorescent afin de pouvoir régler la mise au point, et enregistrer sur un film photographique et/ou par une caméra numérique.

La préparation des échantillons est la suivante. Les échantillons sont mis en solution dans l'éthanol par ultrasons. Quelques gouttes de cette solution sont déposées sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trous. Le solvant est ensuite évaporé à l'air ambiant.

L'intérêt de cette technique d'analyse est qu'elle permet de recueillir un grand nombre d'informations sur l'échantillon, comme sa morphologie (tailles et formes des cristaux, porosité), l'identification de sa structure cristalline (réseau de Bravais), ainsi que l'analyse chimique élémentaire par dispersion des rayons X.

2.2.5. Mesure de porosité

Les mesures de surfaces spécifiques et de porosimétrie ont été réalisées sur un appareil de type Coulter modèle 3100 SA. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote, et les mesures sont effectuées à 77K (-196°C), c'est-à-dire à la température de l'azote liquide.

Il est nécessaire de dégazer ces échantillons au préalable sous vide à 200°C pendant 2h afin d'éliminer les molécules d'eau captées par l'échantillon.

La connaissance de la texture d'un matériau est importante en catalyse. En effet, les performances catalytiques demeurent étroitement corrélées à la surface active disponible ainsi qu'au nombre, à la forme et aux dimensions des pores du matériau.

Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

- la surface spécifique SBET
- la surface microporeuse
- le volume des pores en fonction de leur taille

Selon leur taille les pores ont été classés en trois catégorie :

- les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm
- les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm
- les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

Le principe de fonctionnement d'un porosimètre est le suivant. Lorsque dans une enceinte fermée, on soumet un solide à une certaine pression de gaz, on observe une diminution progressive de la pression du gaz et l'augmentation conjointe de la masse du solide jusqu'à établissement d'un équilibre. La quantité (v) de gaz absorbée par gramme de solide dépend de la pression d'équilibre (P), de la température (T), de la nature du gaz utilisé et du solide étudié. Dans notre cas, la température est de 77K et le gaz est de l'azote comme précisé cidessus. Les mesures étant réalisées à la température de l'azote liquide, les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbat sont dues exclusivement à des forces de physisorption. Il ne faut pas que l'adsorbat interagisse avec le solide, c'est pourquoi on utilise en général des gaz inertes à basse température. Pour avoir une meilleure diffusion de l'adsorbat dans un réseau microporeux, on peut être amené à choisir des molécules plus petites que l'azote.

Mesure de surface spécifique par la méthode BET

Brunauer, Emmet et Teller⁴ ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \left[\frac{C - 1}{v_m C}\right] \times \frac{P}{P_0}$$
 Equation 2.3

- P: Pression d'équilibre
- P₀: Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure
- v : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P
- v_m: Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat
- C: Constante caractéristique du système gaz solide étudié

Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller est le plus utilisé. Cependant cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un domaine de pression relative P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35. En dehors de ce domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interactions entre les molécules d'adsorbat lorsque la pression relative atteint une valeur élevée, sont totalement contraire aux hypothèses émise par Brunauer, Emmet et Teller et ne peuvent plus être négligés si l'on désire obtenir une valeur significative de la surface spécifique du matériau. Le tracé du premier membre de l'équation 2.3 en fonction de P/P_0 dans le domaine de validité de l'équation, permet d'accéder à la valeur d'une monocouche v_m . La surface spécifique S_{BET} s'obtient alors par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$S_{BET} = (\sigma v_m N)/V_m$$
 Equation 2.4

- σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : 1,62 nm² à 77K pour l'azote
- \mathcal{N} : Nombre d'Avogadro
- V_m : Volume occupé par une mole de gaz : 22414 cm³/mol

⁴ S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Journal of the American Chemical Society, 60, 309-319, 1938.

Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH

Barett, Joyner et Halenda⁵ ont montré qu'il existait une relation simple entre le rayon de pores d'un solide, et la pression d'équilibre (P). Pour un gaz et un solide connus la relation est la suivante :

$$r_p = t + \frac{C_1}{\ln(P/P_0)}$$
 Equation 2.5

r_p: Rayon de pore

t : Epaisseur de la couche adsorbée

C₁ : Constante caractéristique de la couche adsorbée

L'isotherme définit le volume de gaz adsorbé par le solide à chaque pression P. Ainsi, on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé à la pression P et le rayon des pores. Cette relation, notée ici $v = f(r_p)$, donne le volume de gaz qui est nécessaire afin de pouvoir remplir l'ensemble des pores de rayon inférieur à r_p et permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau. Cependant, afin de pouvoir calculer le rayon des pores r_p correspondant à la pression P en utilisant l'équation 2.5, il faut préalablement poser quelques conditions : premièrement la présence de pores de formes cylindriques et ouverts aux deux extrémités, et deuxièmement les mesures de pressions relatives P / P₀ prises sur l'isotherme de désorption.

Mesure de la surface microporeuse par la méthode du t-plot

La méthode du t-plot, lorsqu'elle est utilisée avec la surface BET permet de connaître la valeur de la surface microporeuse d'un solide^{6, 7}. En effet, le nombre de couches moléculaires adsorbées à la pression P sur le solide est donné par le rapport entre le volume v de vapeur adsorbée à chaque pression P et la valeur v_m du volume de la monocouche calculée par l'équation BET 2.3. Le produit de ce nombre, c'est-à-dire v / v_m , avec l'épaisseur statistique e d'une couche mono-moléculaire fournit l'épaisseur t et est donné par la relation suivante :

$$t = (v / v_m) e = e P_0 / (P_0 - P)$$
 Equation 2.6

⁵ E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373-380, **1951**.

⁶ J.H. de Boer, B.C. Lippens, Th. van der Plas, G.J. Zondervan, *Journal of Catalysis*, 4, 649-653, **1965**.

⁷ B.C. Lippens, J.H. de Boer, Journal of Catalysis, 4, 319-323, 1965.

La méthode du t-plot découle de la relation entre l'épaisseur de la couche t et le rapport P/P_0 . C'est à partir de cette méthode que le Coulter 3100 SA calcule directement la valeur des surfaces microporeuses.

Porosimétrie au mercure

Le mercure est un liquide non mouillant car son angle de contact est supérieure à 90° et pour le faire pénétrer à l'intérieur des pores, il faut exercer une pression. La taille des pores et la pression sont reliés par la relation de Washburn :

$$r = \frac{2\gamma \cos \phi}{\Delta P}$$
 Equation 2.7

- r: Rayon de pore
- γ : Tension superficielle

 φ : Angle de contact

 ΔP Différence de pression

Cette technique permet d'accéder au volume méso et macroporeux et à la distribution en taille des pores d'un solide. C'est la seule technique permettant l'étude des macropores.

Ces mesures ont été réalisées au CRITT Matériaux sur un porosimètre Micromeretics Autopore III de type 9420 équipé d'un programme Autopore.

2.2.6. Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Cette technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon par un faisceau de rayons X et à analyser l'énergie cinétique de photoélectrons émis au moyen d'un spectromètre d'électrons (Figure 2.15).

Ces électrons sont de natures différentes :

- des photoélectrons sortant de l'échantillon sans perte d'énergie.

- des photoélectrons ayant subi des pertes d'énergie dans la traversée de l'échantillon et contribuant ainsi au bruit de fond.

- des électrons Auger.



Figure 2.15 : Principe de fonctionnement d'une analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X.P.S. :X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

A partir des énergies cinétiques, les énergies de liaison (BE : Binding Energies) sont obtenues d'après la relation suivante :

$$BE = hv - E_{cin} - e\Phi_e$$

avec

BE Energie de liaison du photoélectron

hv Energie d'incidence des rayons X

E_{cin} Energie cinétique du photoélectron

 $e\Phi_e$ Travail de sortie de l'échantillon

Les énergies de liaison obtenues sont spécifiques pour les niveaux électroniques d'un élément donné. Un spectre de 1100 eV permet d'avoir une analyse panoramique élémentaire de chaque échantillon. Compte tenu de la faible énergie des photoélectrons émis et donc du libre parcours moyen, la profondeur analysée est de l'ordre de 6 à 10 nm. Elle est également fonction de la position du détecteur par rapport à la surface analysée.

L'analyse peut être quantifiée en tenant compte de différents paramètres : section efficace, libre parcours moyen, surface du pic et conditions expérimentales (sensibilité, transmission du spectromètre, accumulation, écart...). Cette technique d'analyse permet aussi d'obtenir des informations concernant l'état chimique (valence) des éléments présents, c'est d'ailleurs un des points forts de la méthode. En effet, l'énergie des photoélectrons émis est légèrement modifiée en fonction de l'environnement chimique et de l'état d'oxydation de l'atome émetteur. Lorsque l'état d'oxydation de l'élément augmente, la densité électronique diminue et entraîne ainsi un déplacement vers les hautes énergies de liaison. L'étude de ces déplacements permet de déterminer le degré d'oxydation de l'élément et par conséquent sa nature chimique.

Instrumentation

Les analyses sont réalisées dans une enceinte à ultravide, en acier inoxydable, équipée :

- d'un système de pompage : le vide est établi grâce à une pompe primaire puis une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre une pression de 10^{-6} Torr. Le vide secondaire est assuré par une pompe ionique associée à un sublimateur de titane. Après étuvage, la pression de base est de l'ordre de 10^{-10} Torr et celle de travail de l'ordre de 10^{-9} Torr.

- d'une source à rayons X (VG Microtech, type XR2E2) qui possède une double anode, magnésium et aluminium, refroidie par circulation d'eau. Nous avons utilisé le rayonnement incident Mg K α (h ν = 1253,6 eV) non monochromatisé.

- d'un analyseur hémisphérique (CLAM100, VG) qui permet de sélectionner les électrons émis par l'échantillon en fonction de leur énergie.

- d'indicateurs de pression (jauge à ionisation pour la mesure de la pression résiduelle dans la chambre d'analyse, jauge Pirani et à cathode froide pour la mesure des pressions dans les canalisations annexes)

- et d'un système d'introduction des gaz.

Les énergies de liaison sont déterminées en prenant comme référence pour la correction de charge le pic C 1s du carbone, toujours présent comme contaminant, à 284,5 eV.

3 Le carbure de silicium β-SiC
3.1. Introduction

- 3.2. Synthèse à mémoire de forme
- 3.2.1. Synthèse à l'échelle du laboratoire
- 3.2.2. Synthèse à l'échelle du pilote industriel

3.3. Propriétés physiques et chimiques du carbure de silicium (β-SiC)

- 3.3.1. Cristallinité
- 3.3.2. Surface spécifique et porosimétrie
- 3.3.3. Microstructure et nature de la surface
- 3.3.4. Conclusion

Ce chapitre est consacré à la description de la synthèse et des caractérisations du carbure de silicium. Tout d'abord, la synthèse du β -SiC est décrite à l'échelle du laboratoire et du pilote industriel. Puis, les propriétés physiques et chimiques du SiC sont présentées dans le dernier paragraphe.

3.1. Introduction

Le carbure de silicium fait l'objet de nombreuses études en raison de ses propriétés physiques et chimiques intéressantes (forte conductibilité thermique et électrique, forte résistance à l'oxydation, forte résistance thermique et mécanique, bonne inertie chimique ...). Il est d'ailleurs utilisé dans de nombreuses applications comme matériau de renforcement mécanique, abrasifs (outils de coupe, pièces de frottement), matériau réfractaire, résistance chauffante. De plus, le SiC est un matériau semi-conducteur et est employé comme composant électronique (par exemple comme Diode Electro-Luminescente - DEL). Ces nombreuses qualités le rendent très attractif pour être utilisé comme support de catalyseur notamment dans les réactions de dépollution catalytique des gaz d'échappement d'automobile¹. Le Tableau 3.1 rassemble les caractéristiques du SiC, de l'alumine et de la cordiérite. Il est intéressant de comparer le SiC à l'alumine et à la cordiérite car les catalyseurs actuels employés dans la dépollution des gaz d'échappement d'automobiles sont composés d'une phase active supportée sur des monolithes en céramique ou métallique recouverts par une couche de wash-coat à base d'alumine afin d'augmenter la surface spécifique et d'améliorer la dispersion de la phase active. Or, la cordiérite est le matériau le plus souvent choisi en tant que support dans les applications de post-traitement des gaz d'échappement d'automobile. En effet, la cordiérite a l'avantage d'avoir un faible coefficient d'expansion thermique (voir Tableau 3.1) mais ce matériau n'est pas inerte chimiquement. Il peut réagir avec des impuretés présentes dans les produits de combustion du carburant (par exemple : CaO, Fe₂O₃, Na₂O, V₂O₅, ZnO) ainsi il se forme d'autres phases cristallines qui fragilisent le filtre². Le SiC offre au contraire beaucoup d'avantages tels qu'une inertie chimique, une meilleure stabilité thermique et une plus haute conductivité thermique (Tableau 3.1) ce qui implique une réduction du gradient thermique existant au sein du filtre.

¹ C. Pham-Huu, S. Marin, M.J. Ledoux, M. Weibel, G. Ehret, M. Benaissa, E. Peschiera, J. Guille, *Applied Catalysis B*, 4, 45-63, **1994**.

² W. M. Carty, P. W. Lednor, *Current opinion in Solid State and Materials Science*, volume I, issue I, February, 88-95, **1996**.

SiC	Al ₂ O ₃	Cordiérite
100-200	20	< 0,5
3,7	7,3	1,0
>10 ¹³	>10 ¹⁴	-
40	8,5	-
3,2	3,8	1,0
2000	1500	1200
4,0	3,7	-
	SiC 100-200 3,7 $>10^{13}$ 40 3,2 2000 4,0	SiC Al_2O_3 100-200203,77,3>10^{13}>10^{14}408,53,23,8200015004,03,7

Tableau 3.1 : Caractéristiques physiques du SiC, de Al_2O_3 et de la cordiérite $(2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2)^3$.

L'utilisation du carbure de silicium en catalyse est cependant liée à la possibilité de le synthétiser sous une forme développant une surface spécifique élevée. En effet, le procédé industriel de fabrication du SiC commercialement disponible est encore basé sur une méthode de synthèse à haute température développée par Acheson en 1891 qui prépare du SiC de forme α avec une structure hexagonale à très faible surface spécifique de l'ordre de 0,1 à 1 m^2/g . Cette synthèse consiste à faire réagir un mélange de carbone et de silice à 1800°C selon la réaction suivante :

$$SiO_2(s) + 3C(s) \Rightarrow SiC(s) + 2CO(g)$$
 Equation 3.1

La faible surface spécifique de ce matériau ne permet pas d'atteindre une bonne dispersion de la phase active et constitue donc un problème en catalyse. Ce problème est encore plus crucial lorsque la phase active utilisée est constituée par des métaux nobles qui sont chers et par conséquent, ne peuvent être utilisés qu'en très faible concentration. De plus, la mise en forme finale est aussi problématique car l' α -SiC ainsi préparé se trouve sous forme de poudre et est post-formé par adjonction de liants pouvant se dégrader en milieu réactionnel et/ou modifier les propriétés du catalyseur. La présence de liants peut également inhiber l'accès des réactifs au support. A l'heure actuelle, l'a-SiC commercial fabriqué par le procédé Acheson est essentiellement utilisé comme dispersant de chaleur et comme abrasif. Récemment, il a été introduit comme matériau de structure dans la fabrication des Filtres à Particules (FAP) dans les réactions de piégeage et de combustion des suies issues des moteurs Diesel⁴.

 ³ C. Pham-Huu, N. Keller, M.J. Ledoux, L'Actualité Chimique, 8-18, octobre 2002.
 ⁴ M. Quigley, T. Seguelong, SAE 2002-01-0436, 2002.

L'utilisation en catalyse du carbure de silicium est ainsi directement lié à la possibilité de le préparer avec une surface spécifique plus élevée et de procéder à sa mise en forme sans ajouter de liants.

3.2. Synthèse à mémoire de forme

Une méthode de synthèse basée sur une réaction gaz-solide a été développée au laboratoire^{3, 5, 6, 7} afin d'obtenir un carbure de silicium (β -SiC) de surface spécifique satisfaisante et remédier à ce défaut majeur de l' α -SiC fabriqué par le procédé industriel d'Acheson. Cette méthode a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle du pilote industriel. De plus, lors de ce procédé, il n'y a pas de sous-produits nocifs ou corrosifs qui se forment à l'exception du monoxyde de carbone facilement oxydable.

3.2.1. Synthèse à l'échelle du laboratoire

Un solide carboné est préalablement préformé en fonction des applications visées, par exemple mousse pour les pots catalytiques, extrudés ou billes pour des réactions en lit fixe, ou poudre pour des lits transportés. Ce solide est attaqué par des vapeurs de SiO sous vide dynamique à des températures de synthèse allant de 1200 à 1300°C. Voici l'équation de la réaction :

$$2C(s) + SiO(g) \rightleftharpoons SiC(s) + CO(g)$$
 Equation 3.2

Les vapeurs de SiO sont générées dans un premier temps in situ un peu plus bas dans le réacteur par réaction entre du silicium et de la silice (mélange équimolaire) selon la réaction suivante :

$$Si(s) + SiO_2(s) \rightleftharpoons 2 SiO(g)$$
 Equation 3.3

Le CO formé pendant la réaction est activement pompé hors de la zone réactionnelle, permettant ainsi de déplacer l'équilibre vers la formation de SiC. La Figure 3.1 présente un schéma de l'appareillage utilisé. Le réacteur de synthèse du SiC est séparé en deux compartiments. Le premier compartiment situé au bas du réacteur permet de générer les vapeurs de SiO selon l'équation 3.3 et le second situé en haut du réacteur est le lieu de la carburation selon l'équation 3.2.

⁵ M.J. Ledoux, J. Guille, S. Hantzer, D. Dubots, U.S.Patent n°4914070, **1990**.

⁶ M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, J. Guille, H. Dunlop, S. Hantzer, S. Marin, *Catalysis Today*, 15, 263-284, 1992.

⁷ M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *CaTTech*, vol. 5, n°4, **2001**.



Figure 3.1 : Schéma du réacteur permettant la synthèse du SiC à l'échelle du laboratoire.

La réaction procède par formation de germes de SiC sur la totalité de la surface du carbone, puis par une propagation rapide de ces germes dans l'ensemble du solide avec pour conséquence, la conservation de la morphologie macroscopique du carbone de départ : l'éponge de carbone amorphe est transformée en une éponge de SiC cristallisée, d'où la dénomination de **Synthèse à Mémoire de Forme (Shape Memory Synthesis : SMS)**.

Suivant l'application recherchée, l'utilisation de charbon actif de haute surface spécifique permet par cet effet de mémoire de forme de conserver une partie de la surface du matériau (le squelette carboné permettant également de maintenir une tenue mécanique significative). En outre, la séparation des deux réactions en deux compartiments lors de la synthèse rend possible l'établissement d'un gradient de température dans le four, et donc la carboréduction de SiO à plus basse température que celle utilisée pour sa génération. En limitant ainsi les phénomènes de diffusion de surface par l'utilisation de basses températures, le SiC formé peut donc conserver une surface spécifique relativement élevée et une porosité adéquate par rapport à celle de la méthode classique utilisant des températures de synthèse à mémoire de forme). Il est cependant intéressant de noter que conjointement à l'effet de mémoire de forme du squelette carboné, le SiC développe également sa propre surface spécifique. En effet, l'utilisation de matériaux carbonés de départ de faible surface spécifique (quelques

 m^2/g) n'est en rien néfaste à l'obtention de SiC de surface spécifique moyenne. Ceci a été vérifié lors de la synthèse de microtubes de SiC possédant une surface spécifique supérieure à 45 m²/g en partant de microfibres de carbone de surface spécifique inférieure à 1 m²/g⁸.

Néanmoins, dans la configuration utilisée au laboratoire, zone de génération de SiO et zone de réaction séparée, cela entraîne une perte non négligeable de SiO et diminue le rendement global de la synthèse. De plus, la synthèse laboratoire est réalisée sous vide dynamique qui permet difficilement de travailler en mode continu.

3.2.2. Synthèse à l'échelle du pilote industriel

La méthode de synthèse originelle développée au laboratoire a ensuite été modifiée en collaboration avec les chercheurs de Pechiney afin d'obtenir un procédé adapté aux contraintes économiques industrielles et de produire du carbure de silicium de différentes morphologies (Figure 3.2), telles que des grains, des billes, des extrudés ou des mousses. Les différentes formes de SiC correspondent à un besoin spécifique en fonction des applications visées, i.e. lit fixe pour les applications en chimie ou pétrochimie ou comme catalyseur dans les réactions de dépollution catalytique des gaz d'échappement d'automobile.



Figure 3.2 : Différentes formes de SiC synthétisé selon la méthode à mémoire de forme : extrudés, billes, monolithe.

⁸ N. Keller, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, C. Estournès, G. Ehret, Applied Catalysis A, 187, 255-268, 1999.

Synthèse des extrudés et des billes

Dans cette méthode⁹, le silicium et le carbone sont intimement liés par une résine apportant l'oxygène nécessaire à la réaction. Le composé ainsi obtenu est durci par un traitement thermique sous air puis est ensuite chauffé sous atmosphère contrôlée à plus haute température pour donner du SiC. La formation de SiO est ainsi rapprochée au maximum du carbone avec lequel il va réagir, il n'est plus besoin de le transporter, le vide n'est donc plus nécessaire. Outre la mise en forme directe du support (séchage de la pâte obtenue, puis mise en forme par extrusion ou sphéronisation de cette pâte), l'emploi d'un four tubulaire rotatif balayé par un gaz inerte entraînant le CO formé, permet la fabrication en mode continu du β -SiC (Figure 3.3).



Figure 3.3 : Schéma simplifié du procédé de synthèse en continu du carbure de silicium sous forme d'extrudés ou de billes.

⁹ M. Prin, B. Ollivier, P. Lamaze, U.S.Patent n°08/9955093, 1995.

Synthèse des mousses

Les mousses destinées à être utilisées comme support de catalyseur dans les réactions de dépollution des gaz d'échappement d'automobile sont préparées par une méthode légèrement différente¹⁰. Le squelette carboné est formé par une mousse de polyuréthane développant une structure alvéolaire. La mousse est ensuite imprégnée par une suspension de poudre de silicium dans une résine organique, thermodurcissable de type phénolique contenant la quantité requise d'oxygène. La résine est ensuite polymérisée puis carbonisée sous gaz inerte. Ensuite, on siliciure le carbone ainsi formé par augmentation de la température jusqu'à environ 1400°C. Le carbone résiduel est ensuite éliminé par oxydation sous air à une température de l'ordre de 700°C. Les mousses sont fabriquées avec des tailles d'alvéoles différentes (Figure 3.4). La taille des alvéoles d'une mousse de SiC peut varier de 900 µm à 4500 µm.



Figure 3.4 : Mousses de SiC avec différentes tailles d'alvéoles (A : 3200 µm, B : 2500 µm).

3.3. Propriétés physiques et chimiques du carbure de silicium (β-SiC)

3.3.1. Cristallinité

Le diagramme de diffraction des rayons X du solide après synthèse est présenté sur la figure 3.5 et montre la présence des raies de diffraction correspondant à la phase β -SiC cristallisée dans le réseau cubique faces centrées. Aucune autre phase comme la silice ou le silicium n'est détectée par diffraction des rayons X, indiquant soit leur absence, soit leur présence en très faible quantité ou sous forme amorphe.

¹⁰ M. Prin, G. Baluais, Brevet Français n°93 06015, assigné à Pechiney Recherche, **1993**.



Figure 3.5 : Diagramme de diffraction des rayons X du carbure de silicium obtenu selon la méthode de synthèse à mémoire de forme.

3.3.2. Surface spécifique et porosimétrie

En fonction des paramètres de synthèse (température ou durée de synthèse), le carbure de silicium préparé à l'échelle pilote peut être obtenu avec différentes surfaces spécifiques allant de 10 à 50 m²/g. Le tableau 3.2 rassemble les surfaces spécifiques typiques obtenues sur les extrudés et la mousse de SiC.



EXTRUDES $15 - 35 \text{ m}^2/\text{g}$

MOUSSE $10 - 20 \text{ m}^2/\text{g}$

Tableau 3.2 : Surfaces spécifiques moyennes des différentes formes de SiC.

Notons une différence de surface spécifique suivant la forme de SiC. En effet, la surface spécifique développée par les mousses de SiC est inférieure à celle développée par les extrudés. Le carbure de silicium ne contient aucun micropore mais développe un réseau de mésopores et de macropores. L'absence totale des micropores est un atout du SiC dans diverses applications par rapport aux supports traditionnels qui développent un réseau microporeux important tel que le charbon actif. En effet, les micropores induisent des phénomènes de diffusion plus importants pour les réactifs et les produits et ceci est néfaste dans les cas où les réactions consécutives doivent être minimisées. La distribution poreuse déduite à partir de l'isotherme d'adsorption est présentée sur la Figure 3.6.



Figure 3.6 : Distribution poreuse du SiC sous forme de mousse et d'extrudé.

Cette figure montre la présence sur le SiC d'une porosité allant de 4 à 100 nm. Le profil de la courbe de distribution poreuse est semblable pour le SiC sous forme d'extrudé et de mousse. Seul le volume poreux est différent, il est plus faible pour les mousses par rapport à la forme extrudé et ceci est en accord avec les valeurs de surfaces spécifiques. Il faut noter que la porosimétrie à l'azote ne permet pas d'accéder à la distribution des pores dont la taille est supérieure à 100 nm cependant par porosimétrie au mercure, il est possible d'avoir une estimation du volume apporté par les macropores. Ainsi, les analyses par pénétration au

mercure ont montré que le solide possède un réseau de macropores s'étalant jusqu'à environ 1 μ m. Les pièces en mousse de SiC présentent une distribution poreuse complexe caractérisée par la méso- et la macroporosité et par la présence d'alvéoles. La Figure 3.7 présente une distribution poreuse d'une mousse de SiC qui s'étend de 0,001 à 100 μ m. Cela recoupe les résultats obtenus par porosimétrie à l'azote pour les petits pores et au mercure pour les pores de tailles plus importantes. On y distingue le caractère méso et macroporeux qui s'étend pour des pores de taille de l'ordre de 20 à 150 nm. Puis, il y a un pic dû à la porosité intrinsèque des ponts alvéolaires autour de 20 μ m. La photographie disponible à côté de la courbe de distribution poreuse illustre ce que l'on appelle la porosité intrinsèque des ponts alvéolaires de la mousse.



Figure 3.7 : Distribution poreuse obtenue par pénétration au mercure.

3.3.3. Microstructure et nature de la surface

L'image réalisée par MET (Figure 3.8) nous montre la microstructure du carbure de silicium. Il existe une forte densité de défauts d'empilement le long de l'axe de croissance (111) ce qui conduit à l'obtention d'un SiC possédant un désordre unidimensionnel. Nous pouvons observer également l'existence d'une fine couche amorphe d'épaisseur de 2-3 nm à la surface du SiC et constituée, d'après l'analyse EDX, de silicium, d'oxygène et de carbone^{11, 12, 13}.



Figure 3.8 : Image du β*-SiC réalisée par MET.*

De plus, des analyses par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) indiquent que la phase amorphe est formée d'un mélange de silice SiO_2 et d'une phase oxycarbure de silicium SiO_xC_y , répartie de façon hétérogène sur l'ensemble de la surface du SiC (Figure 3.9)^{3, 7, 12}.

¹¹ N. Keller, *Thèse de l'université Louis Pasteur*, Strasbourg (France), **1999**

¹² N. Keller, C. Pham-Huu, C. Estournès, M.J. Ledoux, *Appied. Catalysis A*, 234, 191-205, **2002.**

¹³ M. Benaïssa, C. Pham-Huu, C. Crouzet, J. Werckmann, M.J. Ledoux, *Catalysis Today*, 23, 283-298, 1995.



Figure 3.9 : Spectres Si 2p obtenus par XPS du matériau SiC. La décomposition du spectre Si 2p montre la présence de trois espèces en surface: 1-SiC (100,6 eV), 2-SiO_xC_y (102,4 eV) et 3-SiO₂ (103,7 eV).

La présence de l'oxygène à la surface du SiC, indique que la phase amorphe SiO₂/SiO_xC_y est hydrophile. Cette phase serait localisée sur les parois internes des pores du solide, alors que l'extérieur de ces pores est constitué de SiC pur hydrophobe (absence de liaison oxygène)^{3, 7}. La Figure 3.10 illustre la répartition des zones hydrophobes et hydrophiles. La présence de la phase amorphe contenant de l'oxygène permet également de protéger les surfaces instables du SiC en évitant une oxydation dans le cœur du matériau lors des utilisations sous atmosphère oxydante. Les surfaces de SiC de bas indices de Miller, à l'extérieur des pores, n'ont pas besoin de protection car leur densité et leur régularité leur assurent une forte stabilité à l'oxydation.



Figure 3.10 : Schéma montrant les zones hydrophobes à l'extérieur des mésopores et les zones hydrophiles à l'intérieur des mésopores (trait gras et noir) au sein du SiC.

3.4. Conclusion

Le carbure de silicium présente ainsi plusieurs avantages pour être utilisé comme support de catalyseur dans la dépollution des gaz d'échappement d'automobiles tels que :

- une **forte conductibilité thermique** du SiC permet de diminuer l'inhomogénéité de la température au sein du catalyseur lors de réactions exothermiques ou endothermiques. De plus, il est possible d'envisager pour l'application Diesel de préchauffer le catalyseur par un système d'appoint afin d'augmenter l'efficacité de la combustion lors de démarrages à froid.

- une forte résistance à l'oxydation qui permet de travailler en présence d'oxydants tels que
 O₂ et H₂O, des espèces présentes dans les gaz d'échappement.

- une **forte résistance aux chocs thermiques** permettant de résister à la forte exothermicité lors des réactions de combustion de la suie.

- une **forte résistance mécanique** permet de résister aux chocs et aux vibrations répétés au sein de l'automobile.

- une inertie chimique permet d'éviter les réactions parasites.

- une **importance surface spécifique** qui va être à l'origine d'une bonne dispersion de la phase active.

- De plus, grâce à la méthode de synthèse qui permet de fabriquer du β -SiC avec différentes structures, **la mise en forme est plus facile** en fonction des contraintes imposées par le procédé. Ainsi, il est possible de synthétiser des mousses pour réaliser la filtration des suies. En effet, la structure mousse permet un meilleur contact entre les particules à brûler et le catalyseur en augmentant la probabilité de chocs, tout en maintenant un niveau de perte de charge acceptable.

4

Caractérisations des particules de suies Diesel et d'une suie modèle

4.1. Introduction

4.2. Caractérisations

- 4.2.1. Analyse élémentaire
- 4.2.2. Mesure de la surface spécifique et porosimétrie
- 4.2.3. Diffraction des rayons X
- 4.2.4. Microscopie Electronique à Transmission
- 4.2.5. Microscopie Electronique à Balayage
- 4.2.6. Réactivité à l'oxydation

4.3. Conclusion

4.1. Introduction

Le terme **suie** est attribué au matériau carboné formé lors de la combustion de carburant dans des conditions sous-stœchiométriques c'est-à-dire déficitaires en oxygène. Ces particules de suie s'associent dans la ligne d'échappement pour former des agrégats. Puis, lors du refroidissement des gaz d'échappement, des hydrocarbures et des sulfates s'adsorbent sur ces agrégats de suie. Ainsi, les **particules Diesel** se composent d'un matériau carboné (**la suie**), sur lequel sont adsorbées des espèces organiques (**SOF** Soluble Organic Fraction / Fraction Organique Soluble) et inorganiques. La fraction inorganique est composée en majorité de sulfates tandis que la SOF est constituée de carburant imbrûlé et de lubrifiant. La quantité d'hydrocarbures adsorbés varie suivant le régime moteur et la composition du carburant. Les particules Diesel sont constituées d'agrégats d'environ 0,1 à 0,3 μ m ; ces agrégats sont euxmêmes formés à partir de sphérules de carbone (d'environ 10 à 60 nm de diamètre) associées entre elles sous forme de chaînes¹. Ceci donne à la suie son aspect « floconneux » caractéristique.

La composition des particules Diesel peut être extrêmement différente suivant le type de véhicule, le régime moteur et les conditions ambiantes. Or, pour mener des études cohérentes, il est généralement nécessaire d'avoir un matériau de composition constante. C'est pourquoi, la plupart des équipes travaillant dans la combustion des particules issues des moteurs Diesel n'utilise pas de particules Diesel mais une suie synthétique, notamment la Printex U commercialisée par la société Degussa. La Printex U est en général utilisée comme pigment noir dans le toner des photocopieuses. Cette suie synthétique a l'avantage de posséder des propriétés physico-chimiques constantes et similaires à celles des suies réelles.

Dans cette partie, nous allons caractériser une suie modèle et des particules de suies réelles issues d'un moteur Diesel afin de mettre en évidence leurs points communs et leur différences. Nous allons donc comparer les propriétés physico-chimiques de la suie synthétique, Printex U, aux particules Diesel récoltées sur le pot d'oxydation d'un véhicule de type 206 HDI de Peugeot (voir paragraphe 2.1.2. du chapitre 2 « Partie expérimentale »). Les particules Diesel sont nommées « suie 206 HDI ».

¹ E.S.J. Lox, B.H. Engler, Handbook of Heterogeneous Catalysis (edited by G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH Verlag Gmbh),1559-1695, **1997.**

4.2. Caractérisations

4.2.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de la Printex U et de diverses suies Diesel est présentée dans le Tableau 4.1. L'analyse de la Printex U ainsi que celle de la suie 206 HDI a été effectuée par le service central d'analyse du CNRS à Vernaison. Les particules Diesel ont été récoltées sur le pot d'oxydation d'une 206 HDI de Peugeot.

Composition (wt%)	С	Η	0	Ν	S	Total
Suie Diesel						
Selon Goldenberg ²	74	1,5	20	<1	3	99,5
Selon Stanmore ³	83,5	1,04	10,5	0,24	1,13	96,4
Suie 206 HDI	65	2,3	25	1,1	0,41	93,8
Suie modèle						
Printex U	92	0,95	4,4	0,32	0,57	98,2

Tableau 4.1 : Analyse élémentaire de suies Diesel et de la Printex U.Notons que le pourcentage de minéraux n'a pas été analysé.

La masse manquante représente le taux de cendres présent dans les suies. Cela regroupe les métaux qui proviennent des huiles et du carburant. Les constituants majeurs d'une suie Diesel sont le carbone et l'oxygène ; l'azote, l'hydrogène et le soufre ne se trouvant qu'en plus basse concentration. La suie Printex U contient plus de carbone, moins d'oxygène et d'hydrogène par rapport aux suies Diesel. Ceci peut s'expliquer par le fait que la Printex U est une suie sèche qui est exempte de la fraction organique soluble présente dans une suie Diesel. De plus, notons que la composition chimique des diverses suies Diesel est variable étant donné que par exemple le pourcentage de carbone peut s'étendre de 65 à 83,5%, le pourcentage d'oxygène peut quant à lui doubler. Ceci est dû au fait que suivant le régime moteur et la composition du carburant, la composition chimique d'une suie Diesel peut varier. Le pourcentage de soufre s'étend de 0,41% à 3% et dépend directement du taux de soufre présent initialement dans le carburant.

² E. Goldenberg, P. Degobert, *Revue de l'IFP*, 41 (6), 797-807, **1986**.

³ B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Carbon*, 39, 2247-2268, 2001.

4.2.2. Mesure de la surface spécifique et porosimétrie

La surface spécifique totale de la Printex U ainsi que celle de la suie 206 HDI sont présentées dans le Tableau 4.2. Afin de mettre en évidence les hydrocarbures adsorbés sur la structure de la suie, deux types de dégazage ont été effectués. Voici, les conditions de dégazage : 2 heures à 200°C ou 14 heures à 325°C.

	Dégazage	Surface spécifique / S _{BET} (m ² /g)
Suie modèle : Printex U	2 h à 200°C	80
	14 h à 325°C	79
Suie réelle : Peugeot 206 HDI	2 h à 200°C	33
	14 h à 325°C	66

Tableau 4.2 : Surface spécifique d'une suie Diesel et de la Printex U.

Expérimentalement, nous notons que la Printex U ainsi que la suie Diesel présente un caractère méso et macroporeux et ne développe pas de réseau microporeux. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par R. Vonarb⁴.

Que l'on dégaze deux heures à 200°C ou quatorze heures à 325°C, la surface spécifique développée par la Printex U est toujours d'environ 80 m²/g. En effet, il est logique que la surface spécifique de la suie PU ne varie pas en fonction des conditions de dégazage du fait de l'absence d'hydrocarbures adsorbés à sa surface car c'est une suie sèche c'est-à-dire un cœur carboné sans la fraction organique SOF.

Tandis que la surface spécifique de la suie réelle passe de 33 m²/g pour un dégazage de deux heures à 200°C à 66 m²/g pour un dégazage de 14 heures à 325°C. Le second dégazage, à plus haute température et pendant un temps plus long, permet de désorber l'eau et les hydrocarbures volatils et libèrent donc les sites d'adsorption se trouvant dans la porosité de la suie. En effet, plus la température et le temps de dégazage de l'échantillon sont importants plus la quantité d'hydrocarbures désorbés sera conséquente. Ahlström et Odenbrand⁵ ont trouvés que la surface spécifique augmente de 35 à 270 m²/g simplement en réalisant un traitement thermique à 600°C sous azote. De plus, Neeft⁶ a montré que la surface spécifique augmente quand le pourcentage d'HC sur les particules Diesel diminue.

⁴ R. Vonarb, *Thèse de l'université de Haute Alsace*, Mulhouse (France), **1999**.

⁵ A.F. Ahlström, C.U.I. Odenbrand, *Carbon*, 27, 475-483, **1989**.

⁶ J.P.A. Neeft, *Thèse de l'université de Delft*, Delft (Hollande), 1995.

La surface spécifique des suies Diesel peut varier de 20⁷ à 230⁸ m²/g selon la littérature. Les écarts entre les surfaces spécifiques des suies réelles peuvent être expliqués par une différence de porosité ou de rugosité de surface due à des conditions de formation différentes. De plus, la surface spécifique de la PU de 80 m²/g est bien comprise dans la gamme de surface développée par les suies Diesel.

La distribution poreuse des différentes suies déduite de l'isotherme d'adsorption est présentée sur la Figure 4.1. Nous observons pour la suie 206 HDI et la PU un profil similaire avec une distribution bimodale : une petite quantité de pores de 5 nm de diamètre et une plus importante quantité de pores dont la taille est centrée autour de 50 nm. Le volume poreux développé par la suie réelle est moins important que celui développé par la suie Printex U. De plus, la répartition des pores est identique quelque soit le dégazage pour la suie réelle et pour la suie modèle.



Figure 4.1 : Distribution poreuse d'une suie Diesel et de la Printex U.

Il faut noter que la distribution poreuse de la suie 206 HDI n'a pas changé en fonction du mode de dégazage alors que sa surface spécifique a doublée. Ceci pourrait être expliqué par le

⁷ S. Yuan, P. Mériaudeau, V. Perrichon, *Applied Catalysis : B*, 3, 319-333, **1994**.

⁸ K. Otto, M.H. Sieg, M Zinbo, L. Bartosiewicz, SAE 800336, 1981.

fait que les produits liquides adsorbés ne bouchent pas l'accès des pores mais changent probablement la rugosité de surface, elle même diminuant le nombre de sites d'adsorption. De plus, la quantité de SOF présente pourrait également bloquer l'accès en partie à la surface géométrique de la suie d'où une sous-estimation de la surface mesurée (Figure 4.2).



Figure 4.2 : Schéma représentant la suie réelle 206 HDI suivant les modes de dégazage. La suie 206 HDI ayant subit un dégazage de 2 h à 200°C garde une partie de SOF contrairement à la suie 206 HDI ayant subit un dégazage de 14 h à 325°C.

4.2.3. Diffraction des rayons X

L'analyse de diffraction des rayons X a été effectuée sur la suie modèle et sur la suie réelle. L'appareil utilisé est un diffractomètre à poudre de type RIGAKU, fonctionnant en mode θ / 20 et équipé d'une anticathode en molybdène utilisant la raie K_a d'une longueur d'onde λ = 0,70926 Å. Les conditions d'acquisition sont un intervalle d'angle 2 θ variant de 6 à 48° par pas de 0,03° avec une accumulation de 1 seconde par pas. Les diagrammes de diffraction des rayons X de la suie PU et de la suie 206 HDI sont présentés sur la Figure 4.3. Le diagramme de diffraction montre que les deux produits sont non organisés car la raie de diffraction observée est relativement large. La raie [002] permet d'accéder directement à la distance entre les plans de graphène. Ainsi, la distance entre les plans est de 0,357 nm pour la suie modèle et pour la suie réelle alors que la distance entre les feuillets de carbone dans le graphite est d'environ 0,335⁹. Ceci indique que la cohésion est moins forte pour la suie par rapport au graphite. Il semblerait que dans les suies, Printex U et réelle, il n'y a pas d'organisation à longue distance des unités de base (Basic Structural Unit : BSU).

⁹ R. Schlögl, Handbook of Heterogeneous Catalysis (edited by G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH Verlag Gmbh),138-191, **1997.**



Figure 4.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour la suie Diesel et la Printex U.

4.2.4. Microscopie Electronique à Transmission

La microstructure de la suie Printex U est observée par microscopie électronique à transmission et les images sont présentées sur la Figure 4.4. On y découvre des grappes de sphérules dont la taille est homogène et centrée autour de 50 nm (Figure 4.4 A). Sur la Figure 4.4 B, une image MET réalisée avec une plus grande résolution est présentée. On peut y distinguer les plans de graphène. La structure de la suie est turbostratique c'est-à-dire que c'est un empilement de feuilles constituées de cycles à 6 carbones associées de manière aléatoire. Cependant, on observe un arrangement concentrique des plans de graphènes : c'est une structure de type oignon.



Figure 4.4 A : Photographie MET montrant la taille et l'arrangement des sphérules de la PU.



Figure 4.4 B: Photographie MET à haute résolution montrant les plans de carbone de la PU.

La microstructure de la suie réelle obtenue par microscopie électronique à transmission est présentée sur la Figure 4.5. Les sphérules de carbone sont rassemblées en agrégats. La taille des sphérules est homogène et centrée autour de 35 nm (Figure 4.5 A). Su et coll.¹⁰ ont observé des suies Diesel au MET et ont obtenu une taille de sphérule allant de 2 à 20 nm. Cependant, on peut noter que le contour des sphérules est moins bien défini sur la suie 206 HDI par rapport à la PU. En effet, les particules de la suie 206 HDI sont difficilement discernables individuellement et ont un certain degré de fusion. Ce dernier point a d'ailleurs été signalé par A. I. Medalia et D. Rivin¹¹. On observe cela car sur les particules Diesel, des HC sont adsorbés sur le cœur de carbone. Sur la Figure 4.5 B, une image MET réalisée avec une plus grande résolution est présentée, on peut y distinguer les plans de carbone (graphène). Ces plans sont beaucoup moins cristallisés par rapport à ceux développés par la suie PU et la structure concentrique est moins visible. Les plans sont turbostratiques et se présentent d'ailleurs de façon tortueuse¹². Notons aussi que les particules Diesel sont plus cristallisées au centre par rapport à l'extrémité, ceci a déjà été observé par R. Stevenson¹³.

¹⁰ D.S. Su, J.-O. Müller, R.E. Jentoft, D. Rothe, E. Jacob, R. Schlögl, *Topics in Catalysis*, 30, 241-245, 2004.

¹¹ A.I. Medalia, D. Rivin, *Carbon*, 20(6), 481-492, **1982**.

¹² T. Ishiguro, N. Suzuki, Y. Fujitani, H. Morimoto, *Combustion and Flame*, 85, 1-6, 1991.

¹³ R. Stevenson, *Carbon*, 20(5), 359-365, **1982**.



Figure 4.5 A : Photographie MET montrant la taille et l'arrangement des sphérules de la suie réelle.



Figure 4.5 B :

Photographie MET à haute résolution montrant les plans de carbone de la suie réelle.

La taille des sphérules ainsi que la microstructure des particules Diesel et de la suie modèle sont comparables. Cependant, la suie modèle paraît plus ordonnée par rapport à la suie réelle.

4.2.5. Microscopie Electronique à Balayage

La suie Printex U est observée ensuite par microscopie électronique à balayage et les images sont présentées sur la Figure 4.6. Les particules de la suie PU sont de taille homogène, centrée autour de 40 nm. De plus, on observe des particules bien distinctes et non agglomérées.



Figure 4.6 A : Photographie MEB de la PU.



Figure 4.6 B : Photographie MEB à haute résolution de la suie PU.

La microstructure de la suie réelle est présentée sur la Figure 4.7. Les particules de la suie sont de taille homogène, centrée autour de 70 nm. On observe des particules plus agglomérées par rapport à la PU.



Figure 4.7 A : Photographie MEB de la suie 206 HDI.

<u>100 nm</u> Figure 4.7 B : Photographie MEB à haute résolution de la suie 206 HDI.

Le Tableau 4.3 rassemble la taille des particules de suie réelle et modèle obtenue par le MEB et le MET. Pour la PU, la taille obtenue par ces deux techniques est du même ordre de grandeur. Par contre le diamètre des particules de suie réelle obtenu par le MEB est deux fois plus important à celui donné par le MET. Or cette différence s'explique par la méthode de préparation employée pour le MET. En effet, les échantillons sont dilués dans de l'éthanol puis passés dans un bain à ultrason pendant quelques minutes. Ensuite, une goutte de solution est versée sur une grille de cuivre qui sera mise sur le porte-échantillon. Lors de l'étape de dilution et agitation dans l'éthanol, une partie des HC adsorbés sur la suie réelle va passer en solution. La perte d'une partie de ces HC explique donc pourquoi le diamètre par MET est plus petit que celui obtenu par MEB.

	MEB	MET
PU	40 nm	50 nm
206 HDI	70 nm	35 nm

Tableau 4.3 : Taille des particules de la suie modèle et rélle obtenue par MET et MEB.

Nous pouvons remarquer que la suie PU et la suie 206 HDI ont des sphérules dont la taille est du même ordre de grandeur. Cependant, les sphérules de la suie 206 HDI semblent moins bien définies et la suie 206 HDI est plus agglomérée, plus compacte par rapport à la PU. Ces différences peuvent être attribuées à la présence d'HC adsorbés sur la suie réelle.

4.2.6. Réactivité à l'oxydation

L'OTP (Oxydation en Température Programmée) consiste à faire subir à l'échantillon une montée en température sous gaz oxydant (dans notre cas, ce sera l'oxygène) en suivant la formation des produits au cours de la réaction grâce à diverses techniques d'analyse. Cette expérience a été réalisée sur le micropilote décrit dans le paragraphe 2.1.1 du chapitre 2 « Partie expérimentale ». L'OTP permet de connaître la gamme de température dans laquelle les échantillons brûlent. Les échantillons sont donc soumis à une montée en température de 5°C/min jusqu'à 700°C sous mélange réactionnel c'est-à-dire sous 10% d'O₂ dilué dans l'hélium. Le débit total est de 100 cm³/min. Cette technique nous permet de comparer la combustion d'une suie modèle, la PU, à la suie 206 HDI. La réaction étant réalisée avec 10%

d'oxygène, donc largement en excès, le seul produit observé est CO_2 . Les courbes de concentration de CO_2 en fonction de la température obtenue pour la suie Diesel et pour la suie modèle sont présentées dans la Figure 4.8.



Figure 4.8 : OTP de la suie 206 HDI et de la Printex U.

On remarque une différence entre l'allure de ces deux courbes. En effet, la courbe représentant la combustion de la suie réelle est beaucoup plus large par rapport à celle de la suie modèle. La combustion s'étend sur environ 240°C pour la suie modèle contre 350°C pour la suie Diesel. De plus, la combustion débute à environ 280°C pour la suie Diesel et à environ 400°C pour la suie modèle. Nous notons donc une différence de plus de 100°C. En outre, il est visible sur ces courbes que la combustion de la suie modèle se fait en une seule étape tandis que l'on observe plusieurs pics de combustion pour la suie réelle. La suie modèle est une suie sèche comparée à la suie Diesel sur laquelle est adsorbée des hydrocarbures. La combustion de la suie réelle, on observe plusieurs pics correspondant à la combustion des HC entourant le cœur de C dans un premier temps et à la combustion du cœur de carbone dans un second temps. La combustion des HC pour la suie Diesel est une amorce qui permet de brûler le cœur de carbone à plus basse température. Notons tout de même que la température de peau du

grain de suie doit être supérieure à la température du gaz environnant. La suie réelle est donc plus facile à brûler par rapport à la suie modèle. Selon l'article de Goldenberg et Degobert², les particules Diesel subissent un début d'oxydation vers 380°C, mais la réaction ne procède avec une vitesse appréciable que vers 550-600°C, pour devenir totale vers 765°C.

Afin de compléter ces OTP, nous avons réalisé l'ATG-ATD (Analyse thermogravimétrique associée à une analyse thermique différentielle) pour la PU et la suie 206 HDI sous un mélange d'air synthétique. De plus, l'ATG-ATD de la suie 206 HDI a été réalisée sous gaz inerte (Ar) afin d'observer la désorption des HC. Ces expériences ont été effectuées sur un appareil de type SETARAM TGDTA92 en utilisant des creusets en alumine. Les échantillons ont été soumis à une montée en température de 5°C/min jusqu'à 900°C sous mélange réactionnel c'est-à-dire avec un débit total de 25 cm³/min soit sous air synthétique, soit sous argon. La Figure 4.9 présente les courbes obtenues.



Figure 4.9 : ATG-ATD obtenues sous air pour la PU (A), pour la suie 206 HDI (B) et sous Ar pour la suie 206 HDI (C).

La combustion de la PU se fait en une seule étape (Figure 4.9 A). Elle débute à environ 400°C, passe par un maximum à 575°C et se termine à 650°C. Cela correspondant à la combustion du cœur de carbone de cette suie synthétique. De plus, il est clair qu'il n'y a pas

d'HC adsorbés sur la PU car aucune perte de masse n'est observée à basse température. Ces résultats sont en accord avec les données obtenues par OTP.

La Figure 4.9 B montre l'ATG-ATD de la suie 206 HDI sous air. La perte de masse se fait en deux étapes :

- entre la température ambiante et environ 300° C : cette perte de masse est faible de l'ordre de 25% et est attribuée à la combustion des HC entourant le cœur carboné. Cuthbertson et coll., ont trouvé que la désorption des HC se fait à 200° C¹⁴ ; comme Ahlström et Odenbrand⁵ qui en chauffant une suie Diesel à 10 °C/min, ont montré que les hydrocarbures sont brûlés entre 150 et 400°C avec un maximum à 200°C.

- entre environ 300°C et 600°C : 3 maximums sont obtenus sur la courbe thermique : 305°C,
405°C et 475°C. Cela correspond au domaine d'oxydation du cœur carboné.

La température de début de combustion du cœur carboné est d'environ 300°C pour la suie 206 HDI et d'environ 400°C pour la PU. Comme lors des OTP, nous observons les mêmes gammes de température et notons que les HC constituent une amorce à la combustion de la suie.

La Figure 4.9 C présente les courbes de perte en masse et thermique réalisées pour la suie 206 HDI sous gaz inerte. Nous observons une perte en masse de l'ordre de 20% dont le maximum se situe à 330°C. Cette perte en masse est uniquement due à la désorption des HC.

En conclusion, la forte réactivité à l'oxydation de la suie réelle par rapport à la suie modèle s'explique par le fait que sur la suie Diesel, les plans de graphène sont moins organisés et aussi par la présence d'HC adsorbés à sa surface. En effet, plus une suie aura des plans désordonnés plus elle sera réactive à l'oxydation¹⁵. De plus, la présence d'HC sur une suie réelle permet d'amorcer la combustion à plus basse température par rapport à une suie synthétique et cela explique que la suie réelle va brûler à plus basse température. Par contre, il nous est difficile de lier la réactivité à l'oxydation de la suie 206 HDI et de la PU avec la taille des particules ou avec la surface spécifique. D'ailleurs dans la littérature, aucune relation directe entre réactivité à l'oxydation et le nombre de défauts présents à la surface d'un matériau carboné a été trouvé⁹.

¹⁴ R.D. Cuthbertson, P.R. Shore, L. Sundström et P.O. Heden, SAE 870626, **1987**.

¹⁵ R.L. Van der Wal, A.J. Tomasek, *Combustion and Flame*, 134, 1-9, 2003.

4.3. Conclusion

La composition chimique de la suie synthétique et des particules Diesel est semblable car elles contiennent majoritairement du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. Les propriétés de surface de la suie synthétique et des particules Diesel sont proches. En effet, la PU comme les particules Diesel développe un réseau essentiellement mésoporeux et ne contient pas de micropores. Leur surface spécifique est du même ordre de grandeur : 80 m²/g pour la PU contre 33 m²/g pour la suie Diesel avec des HC adsorbés et 66 m²/g pour une suie Diesel sans HC adsorbés. La PU comme les particules issues d'un moteur Diesel se présente sous forme de sphérules dont la taille est comprise entre 10 et 60 nm, s'arrangeant en agrégat d'environ 0,1 à 0,3 μ m. De plus, leur microstructure est semblable avec des plans de graphènes s'arrangeant de façon concentrique et une absence d'ordre à longue distance. Cependant, leur réactivité à l'oxydation est légèrement différente puisque les particules Diesel brûlent à plus basse température par rapport à la suie synthétique. Ceci est lié à la présence d'HC adsorbés sur la suie Diesel qui joue le rôle d'amorce de combustion.

La suie Printex U de Degussa a des propriétés chimiques et physiques (surface spécifique, composition, microstructure) relativement proches de celles des particules Diesel et constitue donc un bon substitut pour les études préliminaires dans l'évaluation de l'efficacité des catalyseurs lors de la combustion des suies. De plus, avoir une suie modèle permet de développer un catalyseur en utilisant une suie de composition constante et de s'affranchir ainsi des problèmes liés à la composition intrinsèque de la suie en fonction du régime moteur.

5

Etude modèle de la combustion catalytique de la suie

5.1. Préparation et caractérisations des catalyseurs

- 5.1.1. Etude bibliographique
- 5.1.2. Supports
- 5.1.3. Imprégnation
- 5.1.4. Caractérisations

5.2. Mélange suie / catalyseur

- 5.3.1. Etude bibliographique
- 5.3.2. Préparation du mélange suie / catalyseur
- 5.3.3. Rapport suie / catalyseur

5.3. Tests sur micropilote

- 5.3.1. Etude bibliographique
- 5.3.2. Tests réalisés en dynamique de température
- 5.3.2. Tests réalisés en isotherme

5.4 Etude par Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

5.5 Conclusion

Ce chapitre présente l'étude modèle de la combustion catalytique de la suie réalisée en mode lit traversé. Tout d'abord, la préparation des catalyseurs et leur caractérisation sont présentées. Puis, la méthode de mise en contact entre la suie et le catalyseur est décrite. Enfin, les catalyseurs sont soumis à des essais comparatifs. Dans un premier temps, la combustion se fait en dynamique de température c'est-à-dire en montée de température. Dans un second temps, l'expérience est réalisée en isotherme afin de mieux simuler les conditions de fonctionnement réel.

5.1. Préparation et caractérisations des catalyseurs

5.1.1. Etude bibliographique

Beaucoup d'études sont réalisées afin de mettre au point des catalyseurs permettant de brûler à basse température les particules carbonées issues d'un véhicule à motorisation Diesel. Ainsi, de nombreux travaux ont porté sur le développement de systèmes catalytiques dont les phases catalytiques sont diverses:

- oxydes métalliques (simples ou mixtes)^{1, 2}
- mélanges de chlorures³
- mélanges d'eutectiques^{4, 5, 6}
- catalyseur à base de métaux nobles tels que le Pt ou un mélange de Pt et de Rh.

Tous ces systèmes sont efficaces et diminuent la gamme de température à laquelle la suie brûle de 100 à 200°C.

Il a été démontré par Neeft et coll.⁷ que le contact suie/catalyseur est important dans l'oxydation catalytique de la suie et que ce contact dans la réalité est médiocre (voir paragraphe 5.2). Pour améliorer ce contact, la stratégie est donc de mettre au point des catalyseurs ayant une grande mobilité tels que les catalyseurs à base d'oxydes (mixtes ou simples), les catalyseurs à base de chlorures et ceux à base de mélanges eutectiques. Ces systèmes ont une grande mobilité à cause de leur faible point de fusion. Mais le problème est qu'ils sont très volatiles donc il y a perte du catalyseur en fin de test. Par exemple, S. Liu et

² W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Applied Catalysis B*, 16, 149-154, **1998**.

¹Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, W.F. Shangguan, *Applied Catalysis B*, 5, L181-L185, **1995**.

³ G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 12, 33-47, 1997.

⁴ S.J. Jelles, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 21, 35-45, 1999.

⁵ G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 6, 339-352, **1995**.

⁶ C. Badini, G. Saracco, V. Serra, V. Specchia, Applied Catalysis B, 18, 137-150, 1998.

⁷ J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 8, 57-78, **1996**.
coll. ont observé que plus de 90% du catalyseur Re_2O_7 avait été perdu après le test⁸. De plus, les chlorures sont toxiques.

L'autre voie est d'utiliser des catalyseurs dont la phase active est un métal précieux. Dans ce cas, le contact suie/catalyseur n'est pas essentiel (voir paragraphe 5.2). En effet, le catalyseur permet d'oxyder NO en NO₂ et c'est ensuite ce dernier qui oxyde la suie à plus basse température. B.J. Cooper et J.E. Thoss⁹ ont mené des travaux sur des systèmes en céramique enrobée d'un washcoat d'alumine sur lequel est déposé du Pt ou un mélange de Pt et de Rh. Les catalyseurs au Pt montrent plus d'efficacité à oxyder la suie par rapport à un catalyseur dont la phase active est un mélange de Pt et de Rh. Cependant, des systèmes de ce type sont compliqués à fabriquer et chers. De plus, lors de la combustion de la suie, il y a formation de la couche de wash-coat. Les points chauds peuvent également induire des réactions secondaires entre la phase active et le support alumine dont la conséquence sera une perte de la phase active¹⁰.

Notre objectif est donc de développer un catalyseur à base de Pt supporté sur carbure de silicium (β -SiC). Le carbure de silicium a l'avantage d'avoir une surface spécifique non négligeable, de l'ordre de 10 à 20 m²/g. Ainsi, il est possible de disperser de façon optimale la phase active et d'éviter de déposer un washcoat d'alumine (opération coûteuse). De plus, le SiC est un matériau léger, inerte chimiquement, facile à mettre en forme et a aussi une bonne conductivité thermique. La bonne conductibilité thermique du SiC permet de réduire voir de supprimer la formation de points chauds qui sont néfastes à la dispersion de la phase active.

5.1.2. Supports

La plupart des systèmes filtrants sont fabriqués en α -SiC à basse surface spécifique et nécessitent l'ajout de liants. Donc, le catalyseur supporté sur α -SiC est utilisé à titre de comparaison par rapport au β -SiC afin de mettre en concurrence ces deux matériaux. Ainsi, les supports utilisés sont les suivants :

- β-SiC sous forme d'extrudé fourni par Sicat (référence CTS 5)
- α -SiC sous forme de grain fournis par Strem Chemicals (référence 93-1432)

Ces matériaux sont broyés afin d'obtenir la fraction comprise entre 150 et 250 µm. La fraction choisie correspond à la taille optimale requise pour notre réacteur de test. En effet, d'une part,

⁸ S. Liu, A. Obuchi, J. Uchisawa, T. Nanba, S. Kushiyama, *Applied Catalysis B*, 37, 309-319, 2002.

⁹ B.J. Cooper, J.E. Thoss, SAE 890404, **1989**.

¹⁰ C. Pham-Huu, *Thèse de l'université Louis Pasteur*, Strasbourg (France), **1991**.

si les grains sont trop petits ils entraînent une trop forte perte de charge à travers le lit catalytique. D'autre part, si la taille des grains est trop importante alors il y a des problèmes de passage préférentiel (renardage). En général, la taille des grains pour éviter le renardage est fonction de la section du réacteur utilisé.

5.1.3. Imprégnation

La méthode utilisée est l'imprégnation du volume poreux. C'est une imprégnation capillaire avec un précurseur qui n'interagit pas avec le support c'est-à-dire qui reste en solution jusqu'à ce qu'il précipite. L'imprégnation du volume poreux consiste à dissoudre le sel précurseur contenant la phase active dans un volume de solvant égal au volume poreux du support. Une solution de platine est préparée à partir du sel de chlorure de tétraammine de platine [(NH₃)₄Pt]Cl₂.H₂O (Strem Chemicals). Le solvant utilisé est de l'eau. On procède ensuite au mouillage du support en versant goutte à goutte la solution de sel de platine sur le support, cette dernière opération est arrêtée lorsque le support arrive à saturation, i.e. apparition d'une onde sur la surface du solide. Le solide est ensuite séché 12 h à 100°C. Puis, il est calciné à 400°C pendant 2 h pour décomposer entièrement le sel précurseur. Enfin, le solide est réduit 2 h sous flux d'hydrogène à 400°C pour obtenir le platine sous forme métallique.

La concentration de Pt a été fixée à 0,5% en masse par rapport à la masse du support.

5.1.4. Caractérisations

Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des différents supports (α -SiC et β -SiC) ainsi que des catalyseurs préparés à partir de ces supports (0,5%-Pt/ α -SiC et 0,5%-Pt/ β -SiC) sont présentés sur les Figure 5.1 et 5.2. Le diagramme de diffraction du β -SiC (Figure 5.1) montre la présence des raies correspondant bien à la phase β -SiC cristallisée dans le réseau cubique faces centrées.



Figure 5.1 : *Diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs à base de* β *-SiC.*

Le diagramme de diffraction de l' α -SiC (Figure 5.2) montre quant à lui la présence des raies correspondant à la phase α -SiC cristallisée sous forme hexagonale. Les raies de diffraction de l' α -SiC sont intenses et fines ce qui traduit une forte cristallinité et de grosses particules. Ces caractéristiques sont en accord avec la faible surface spécifique. Etant donné la faible teneur en Pt (0,5%) sur les catalyseurs Pt/ β -SiC et Pt/ α -SiC, seule la raie du Pt détectée à 40° est légèrement visible. La taille moyenne des cristallites de Pt déduite à partir de l'élargissement des raies de diffraction est de l'ordre de 24 nm sur le β -SiC et de 43 nm sur α -SiC.



Figure 5.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs à base de α -SiC.

Porosimétrie

La surface spécifique totale des différents matériaux utilisés comme support catalytique est présentée dans le Tableau 5.1. Il est intéressant de noter que ces matériaux ne présentent pas de micropores et que leur surface spécifique est très différente. Le β -SiC a une surface beaucoup plus élevée par rapport à l' α -SiC.

Matériaux	$S_{BET} (m^2/g)$
β-SiC	20
α-SiC	<1

Tableau 5.1 : Surface spécifiquedes différents supports utilisés.

La distribution poreuse du β -SiC déduite de l'isotherme d'adsorption est présentée sur la Figure 5.3. Le β -SiC présente une distribution poreuse large puisque la taille des pores s'étend de 5 à 100 nm. Cependant, il développe en majorité des pores dont la taille est de l'ordre de 50 nm. La détermination de la porosité du support à base d' α -SiC n'est pas possible à cause de sa trop faible surface spécifique.



Figure 5.3 : *Distribution poreuse du* β *-SiC.*

Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La Figure 5.4 présente respectivement les photographies obtenues par MET pour les catalyseurs Pt/ β -SiC et Pt/ α -SiC. Le diamètre moyen des particules métalliques déposées sur le support est calculé à partir des photographies réalisées au MET. Le Pt est réparti de façon homogène sur le support β -SiC et la taille des particules est estimée à environ 45 nm. Sur le support α -SiC, les particules de Pt sont plus grosses, leur diamètre est d'environ 200 nm.



Figure 5.4 : *Photographies MET des catalyseurs* Pt/β *-SiC (A) et* Pt/α *-SiC (B).*

Les tailles moyennes des particules de Pt obtenues par DRX et par MET sont rassemblées dans le Tableau 5.2.

	DRX	MET
Pt/β-SiC	24 nm	45 nm
Pt/a-SiC	43 nm	200 nm

Tableau 5.2 : Taille moyenne des particules obtenues par DRX et par MET pour les catalyseurs Pt/β -SiC et Pt/α -SiC.

La taille des particules pour le catalyseur à base de β -SiC obtenue par les deux techniques est du même ordre de grandeur tandis qu'il existe une grande différence entre la taille des particules de Pt pour le catalyseur à base d' α -SiC. De plus, il faut noter que la taille donnée par le MET est toujours plus grande par rapport à celle donnée par les DRX. En effet, la technique de DRX donne accès à la taille des **cristallites** de Pt et la MET donne accès au diamètre des **particules** de Pt. Or une particule peut être composée de plusieurs cristallites de Pt. Le diamètre moyen des particules est d'environ 200 nm sur le support α -SiC tandis qu'il est beaucoup plus petit (45 nm) sur le β -SiC. Ceci est dû à la surface spécifique développé par ces deux supports. En effet, la surface spécifique de l' α -SiC est faible, de l'ordre de 1 m²/g, contre 20 m²/g pour le β -SiC. Or plus la surface spécifique d'un support est importante plus la dispersion de la phase active sera grande et plus les particules métalliques seront petites. La dispersion pourrait également être fonction des interactions entre le sel précurseur et l'état de surface du support (voir analyse XPS ci-après).

5.2. Mélange suie / catalyseur

5.2.1. Etude bibliographique

Différentes méthodes, pour mettre en contact la suie et le catalyseur et pour simuler ainsi les phénomènes physiques ayant lieu dans une configuration réelle, ont été étudiées dans le but de déterminer quelle est la méthode qui modélise le mieux le contact réel. Les techniques permettant de mélanger la suie et le catalyseur sont diverses et plus ou moins faciles à mettre en œuvre¹¹ :

- Mélange à la spatule du catalyseur en poudre et de la suie¹²
- Mélange du catalyseur en poudre et de la suie grâce à un « shaker »¹³
- Immersion du filtre catalytique dans une solution contenant de la suie en suspension¹⁴
- Passage à travers le filtre catalytique de gaz contenant de la suie générée par un brûleur¹⁵

Neeft et coll.⁷ ont mis en valeur l'importance du contact entre la suie et le catalyseur lors de la combustion catalytique de la suie. Ils ont ainsi répertorié deux types de contact : un contact léger « loose contact » et un contact intime « tight contact ». De plus, ils ont démontré que le « loose contact » est le contact solide-solide se rapprochant le plus de la réalité en tenant compte des phénomènes aérodynamiques générés par le flux de gaz contenant des particules

¹¹ B.A.A.L. van Setten, J. M. Schouten, M. Makkee et J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 28, 253-257, 2000.

¹² J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, Z. Zhao, S. Kushiyama, *Applied Catalysis B*, 18, L183-L187, **1998**.

¹³ B.A.A.L. van Setten, R. van Dijk, S.J. Jelles, M. Makkee et J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 21, 51-61, **1999**.

¹⁴ A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee et J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 35, 159-166, **2002**.

¹⁵ P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, *Catalysis Today*, 60, 43-49, **2000**.

de suie et la surface du catalyseur^{16, 17}. Or, l'importance du contact n'est valable que pour un mécanisme traditionnel où il y a chimisorption dissociative de l'oxygène sur le catalyseur et « spillover » de l'oxygène activé vers la suie¹⁸. Mais lorsqu'on envisage un mécanisme avec NO₂ où le catalyseur agit en oxydant NO en NO₂ et c'est ce dernier qui oxyde les particules Diesel alors le contact physique entre le catalyseur et la suie n'est pas nécessaire^{9, 17}. Un catalyseur au platine fait intervenir le mécanisme avec NO₂.

5.2.2. Préparation du mélange suie / catalyseur

La méthode du mélange mécanique a été retenue car c'est une technique reproductible qui permet d'obtenir un mélange homogène. Pour mettre en contact la suie et le catalyseur, nous mélangeons donc ces deux derniers pendant deux minutes au mortier.

5.2.3. Rapport suie / catalyseur

Lors de la combustion des suies en laboratoire, le pourcentage massique de catalyseur est supérieur au pourcentage de suie conformément à une situation réelle de fonctionnement où le pourcentage de suie est très faible par rapport au catalyseur. Voici, quelques exemples trouvés dans la littérature sur les proportions entre le catalyseur et la suie:

- 67% de catalyseur et 33% de suie¹⁹
- 99% de catalyseur et 1% de suie²⁰
- rapport catalyseur / suie s'étend de 2,5 à 33^{21}

Dans notre cas, la plupart des expériences sont réalisées avec 10 wt% de suie et 90 wt% de catalyseur.

¹⁶ B.A.A.L. van Setten, J. M. Schouten, M. Makkee et J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 28, 253-257, 2000.

¹⁷ J.P.A. Neeft, O.P. van Pruissen, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 12, 21-31, 1997.

¹⁸ P. Ciambelli, M. D'amore, V. Palma et S. Vaccaro, *Combustion and Flame*, 99, 413-421, **1994**.

¹⁹ J. P. A. Neeft, M. Makkee et J. A. Moulijn, *The Chemical Engineering Journal*, 64, 295-302, **1996**.

²⁰ J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, J. Xu, T. Nanba, S. Liu et S. Kushiyama, Applied Catalysis B, 32, 257-268, **2001**.

²¹ P. Ciambelli, M. D'amore, V. Palma, S. Vaccaro, Combustion and Flame, 99, 413-421, 1994.

5.3. Tests sur micropilote

5.3.1. Etude bibliographique

Les expériences réalisées en laboratoire pour modéliser la combustion catalytique de la suie sont diverses. Certaines sont réalisées dans des réacteurs à lit non traversé de type analyse thermogravimétrique, d'autres sont réalisées dans des réacteurs de type lit traversé. Ces expériences permettant d'évaluer la capacité d'un catalyseur à oxyder la suie sont effectuées en montée de température ou alors en isotherme. La composition des gaz réactifs peut être très différente d'une étude à l'autre :

- air synthétique $(20\% O_2; 80\% N_2)^{18}$
- O_2 ; NO_x ; C_3H_6 ; CO; SO_2 dilué dans l'azote¹⁴
- O₂ ; H₂O ; SO₂ ; NO dilué dans l'azote⁸

5.3.2. Tests réalisés en dynamique de température

Tout d'abord, il faut noter que lors des expériences menées sur la combustion de la suie en dynamique de température et en isotherme, il n'y a que du CO_2 formé et pas de CO. En effet, d'une part la réaction a été réalisée en présence d'un excès d'oxygène conformément à une situation réelle où on trouve 10 vol.% d'oxygène dans le flux sortant du moteur²². D'autre part, la formation de CO est négligeable grâce à la forte activité du Pt à oxyder ce dernier²⁰.

Conditions opératoires

Le mélange suie/catalyseur est soumis à une montée en température de 5°C/min jusqu'à 700°C sous mélange réactionnel (Figure 5.5). Ainsi, on observe suivant les conditions opératoires dans quelle gamme de température la suie est brûlée. En général, le réacteur est chargé avec 200 mg du mélange suie/catalyseur et le débit total est fixé à 100 cm³/min ce qui fait une vitesse spatiale de 15000 h⁻¹. Lorsqu'il arrive que l'on change la charge du réacteur pour des raisons pratiques, alors on adapte le débit total afin d'obtenir une vitesse spatiale de 15000 h⁻¹. Les expériences sont réalisées dans les conditions suivantes : 10% d'O₂, 1000 ppm de NO dilué dans l'hélium et le mélange introduit dans le réacteur est constitué de 90% de catalyseur et de 10% de suie. Il sera signalé lorsque ces conditions changeront.

²² www.Dieselnet.com : Dieselnet Technology Guide, Diesel Emissions, Gaseous Emissions.



Figure 5.5 : Programme de température

Tests catalytiques

La première série d'expériences consiste à comparer la combustion de la suie en présence et en absence de catalyseur. L'influence du catalyseur 0,5%-Pt/SiC est étudiée, dans un premier temps, avec un flux constitué de **10% d'oxygène** dilué dans l'hélium (Figure 5.6).



Figure 5.6 : Combustion de la suie en fonction de la température en présence et en absence du catalyseur.

On remarque ainsi aucune différence entre l'allure de la courbe de conversion de la suie pour la réaction catalysée ou non. A ce stade de test, il semblerait que l'oxygène adsorbé, formé consécutivement à la décomposition de l'oxygène moléculaire en présence du platine, ne soit pas suffisamment stable pour se fixer ensuite sur la suie et provoquer la combustion catalytique attendue. Le faible contact entre les centres catalytiques et la suie est en grande partie responsable de ce phénomène.

Dans un second temps, l'expérience est réalisée non plus avec de l'oxygène seul mais avec un mélange contenant **10% d'oxygène et 1000 ppm de monoxyde d'azote (NO)** dans l'hélium (Figure 5.7). Le choix du NO est dicté par le fait que ce dernier est formé en même temps que la suie dans le moteur et que sa concentration en sortie du moteur oscille entre 50 et 1000 ppm²³.



Figure 5.7 : Influence du NO (1000 ppm) lors de la combustion de la suie avec 0,5%-Pt/ β *-SiC.*

L'introduction du NO a un effet indéniable sur la combustion catalytique de la suie et permet de réduire la température de demi-conversion de 580°C à 430°C (Figure 5.7). Le NO présent permet également d'initier la combustion à une température nettement plus faible, 239°C, au lieu de 320°C. A partir de ces résultats, nous pouvons dire que la présence du NO, même en

²³ www.Dieselnet.com : Dieselnet technology guide, Diesel emissions, Gaseous emissions.

faible concentration, a un effet extrêmement bénéfique pour la combustion catalytique de la suie en présence d'un catalyseur à base de platine.

Par la suite, nous avons essayé de comprendre quelle était l'action combinée du catalyseur et du NO en suivant les variations des concentrations de NO et NO_2 lors de la montée en température avec le réacteur vide (Figure 5.8), lorsque le réacteur est uniquement chargé avec le catalyseur (Figure 5.9) et enfin, lorsque le réacteur est chargé avec le mélange de suie et de catalyseur (Figure 5.10). Sur ces trois graphiques, nous avons ajouté la courbe d'équilibre thermodynamique de NO_2 afin de mieux appréhender ce qui se passe.

Rappel sur la thermodynamique de NOx

L'équilibre chimique entre NO et NO₂ est le suivant :

$$2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2$$
 Equation 5.1

Nous définissons K_p comme la constante d'équilibre chimique de la réaction 5.1. Selon l'équation de Bodenstein²⁴, K_p peut être calculée suivant l'équation 5.2 avec T la température en K :

$$\log_{10} K_p = -\frac{5749}{T} + 1,7 \log_{10} T - 0,0005 \times T + 2,839$$
 Equation 5.2

En utilisant l'équation de Bodenstein et en prenant comme concentration 1000 ppm pour NO et 10% pour O_2 à une pression de 1 atm, cela nous permet de tracer la courbe représentant la concentration de NO₂ à l'équilibre thermodynamique.

²⁴ M. Bodenstein, Zeitschrift für Physikalische Chemie,100, 68, **1922**.



Figure 5.8 : Variation des concentrations de NO et NO₂ lors de la montée en température avec le réacteur vide. Conditions réactionnelles : $10\% d'O_2$; 1000 ppm de NO; 0% de suie; 0% de catalyseur.

Dans l'expérience réalisée avec un réacteur vide, le maximum de NO est oxydé en présence d'oxygène en NO₂ vers 400°C puis le NO₂ formé est redécomposé en NO lorsque la température dépasse 450°C conformément aux prédictions thermodynamiques. L'oxydation du NO en NO₂ par de l'oxygène moléculaire est relativement faible et ne représente qu'environ 30% de la totalité du NO introduit. Ce n'est seulement qu'à une température de 500°C qu'est atteint la thermodynamique. Ainsi, en dessous de 500°C, s'exerce un contrôle cinétique et au dessus de 500°C s'exerce un contrôle thermodynamique. Le catalyseur placé dans le réacteur pour l'expérience suivante (Figure 5.9) permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique plus rapidement. En effet, en présence du catalyseur, 0,5%-Pt/ β -SiC, la transformation NO \rightarrow NO₂ est fortement modifiée comme le montre les résultats sur la Figure 5.9. La température correspondant au maximum de NO₂ dans le réacteur est fortement diminuée passant de 400°C à environ 300°C. La proportion de NO₂ formée est également en forte augmentation et avoisine 90% de la totalité du NO introduit. La réaction d'oxydation du NO par de l'oxygène est fortement accélérée en présence du catalyseur probablement due à la capacité du platine à dissocier l'oxygène moléculaire, peu réactif, en oxygène atomique, nettement plus réactif suivie de la réaction entre le NO et l'oxygène atomique pour donner du NO₂. Néanmoins, il est à noter que le catalyseur accélère également la vitesse de la réaction inverse, c'est-à-dire celle de la décomposition du NO₂ en NO. En effet, en présence du catalyseur, la température de la transformation NO₂ en NO est également diminuée passant de 450°C, en absence du catalyseur, à environ 350°C, en présence du catalyseur. En fait, le contrôle thermodynamique est atteint à plus basse température avec le catalyseur, à 300°C, au lieu de 470°C sans le catalyseur. NO₂ est favorisé à basse température par la thermodynamique donc cela explique aussi que l'on forme plus de NO₂ avec le catalyseur. Donc, plus vite (c'est-à-dire à plus basse température), on atteint la thermodynamique, plus on formera du NO₂.

Dans la troisième expérience (Figure 5.10), le réacteur est chargé avec la suie et le catalyseur. Dans ce cas, on observe une courbe de NO₂ en fonction de la température qui ne suit pas la courbe thermodynamique de NO₂. En fait, la thermodynamique de NO₂ est rejointe à 520°C. Cela signifie que la réaction d'oxydation de NO en NO₂ n'est plus suffisante pour décrire ce qui se passe. Il est tout de même intéressant de noter la consommation de NO₂ lors de la combustion de la suie car le catalyseur en produit environ 900 ppm (Figure 5.9) et il y a consommation de 500 ppm de NO₂ (Figure 5.10). Ciambelli et coll. observent que l'équilibre thermodynamique est atteint à 320°C lors de la combustion de la suie en dynamique de température (conditions expérimentales : 10 % d'O₂, 1000 ppm de NO dilué dans N₂, avec un débit total de 500 cm³/min)²⁵.

²⁵ P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, *Catalysis Today*, 60, 43-49, 2000.



Figure 5.9 : Variation des concentrations de NO et NO₂ lors de la montée en température en présence du catalyseur. Conditions réactionnelles : $10\% d'O_2$; 1000 ppm de NO; 0% de suie ; 100% de catalyseur (0,5%-Pt/ β -SiC).



Figure 5.10: Variation des concentrations de NO et NO₂ lors de la montée en température en présence du catalyseur et de la suie. Conditions réactionnelles : $10\% d'O_2$; 1000 ppm de NO ; 10% de suie ; 90% de catalyseur (0,5%-Pt/ β -SiC).

Ces trois expériences montrent que le catalyseur augmente la vitesse d'oxydation de la suie indirectement car il agit en oxydant NO en NO₂ et c'est ensuite NO₂ qui oxyde la suie (Figure 5.11) selon les équations suivantes :

$2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons$	2 NO_2	Equation 5.3
$2 \text{ NO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons$	$CO_2 + 2 NO$	Equation 5.4

L'équipe de Mul et coll. a déjà mis en valeur ce mécanisme²⁶. Le dioxyde d'azote est en effet un oxydant plus fort que l'oxygène et le monoxyde d'azote. Ce phénomène a déjà été observé par Setiabudi et coll.²⁷ et Oi-Uchisawa et coll.²⁸. De plus, Johnson Matthey²⁹ a développé le système CRT (Continuously Regenerating Technology) sur ce principe.

²⁶ G. Mul, W. Zhu, F. Kapstein, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 17, 205-220, **1998**.

²⁷ A. Setiabudi, B. A.A.L. van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 35, 159-166, **2002**.

²⁸ J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, A. Ogata, R. Enomoto, S. Kushiyama, *Applied Catalysis B*, 21, 9-17, **1999**.

²⁹ B. J. Cooper, H. J. Jung, J. E. Thoss, U.S. Patent 4902487 (Johnson Matthey), 1990.

Mais l'avantage de ce procédé dans notre cas est que ce cycle peut se produire plusieurs fois sur la même molécule de NO. Il y a ainsi recyclage de NO, comme schématisé sur la Figure 5.11.



Figure 5.11 : Schéma réactionnel.

Dans la suite de cette étude, l'influence de plusieurs paramètres tels que la concentration de NO et le pourcentage de platine est étudiée.

• Influence de la concentration de NO

Commençons par observer la conversion de la suie en faisant varier la concentration de NO (Figure 5.12). Ces expériences sont réalisées sous 10% d'O₂ et avec une concentration en NO variant de 0 à 1000 ppm avec un mélange de 10% de suie et de 90% de catalyseur.



Figure 5.12 : Influence de la concentration de NO lors de la combustion de la suie.



Figure 5.13 : Température à laquelle la moitié de la suie est brûlée en fonction de la concentration de NO.

Plus la concentration de NO dans le flux réactionnel est importante, plus la température à laquelle la moitié de la suie a brûlé diminue : 579°C avec 0 ppm de NO et 457°C avec 1000 ppm de NO (Figure 5.12). En effet, plus la concentration de NO est importante, plus la quantité de NO₂ formée est importante, et donc plus il y aura d'oxydant pour oxyder la suie en CO₂. D'après le graphique présentant la température de demi-conversion en fonction de la concentration de NO (Figure 5.13), on remarque qu'il faut un minimum de 300 ppm de NO pour atteindre la plus basse température de demi-conversion. Lorsque la concentration du NO dans le mélange réactionnel passe de 300 ppm à 1000 ppm, le gain en température de combustion reste faible indiquant que la concentration de NO est forte, l'étape limitante de la réaction est la capacité de la suie à interagir avec le NO₂ formé. En effet, il a été montré que tout le NO (≈900 ppm) était oxydé en NO₂ grâce au catalyseur (Figure 5.9) et que seulement une partie de NO₂ (≈500 ppm) était consommée pour oxyder la suie (Figure 5.10). Il semblerait que pour que la réaction de combustion ait lieu il faudrait que le NO₂ formé puisse s'adsorber sur la surface de la suie.

Influence du pourcentage de Pt au sein du catalyseur

L'influence du pourcentage de platine au sein du catalyseur lors de la combustion de la suie est étudiée (Figure 5.14). Les conditions réactionnelles sont les suivantes : 10% d'O₂ ; 1000 ppm de NO. Le mélange introduit dans le réacteur est 10% de suie et 90% de Pt/ β -SiC. Le profil des courbes de combustion de la suie en fonction de la température est similaire pour les trois catalyseurs. Dans nos conditions opératoires, un minimum de 0,5% de platine suffit pour oxyder la suie. Au delà, le platine excédentaire semble ne pas jouer de rôle important. Ceci est en accord avec les résultats observés ci-dessus concernant la vitesse de combustion par rapport à la concentration de NO ou de NO₂ dans le mélange. Le platine semble jouer le rôle de catalyseur pour oxyder le NO en NO₂ et c'est ce dernier qui va induire la réaction de combustion. Si au-delà d'une certaine concentration de NO₂, la réaction est limitée par la capacité de la suie à interagir avec le NO₂, il est aisément compréhensible que la vitesse maximale de la réaction soit obtenue avec une concentration optimale de platine, correspondant à une production maximale de NO₂.



Figure 5.14 : Influence du pourcentage de Pt lors de la combustion de la suie.

Conclusion

Après ces quelques expériences, il est essentiel de noter que la combustion catalytique de la suie est fortement influencée par la présence de NO. En effet, plus il y a de NO dans le mélange gazeux, plus la température de demi-converson diminue. Sans NO, le catalyseur n'a aucun effet sur la combustion de la suie et ne permet donc pas de diminuer la gamme de température dans laquelle la suie brûle. Au delà de 300 ppm de NO, la température de demi-conversion ne diminue plus. De plus, aucune influence de la charge de platine pour 0,5%, 1% et 2% n'est observée.

5.3.3. Tests réalisés en isotherme

Les résultats obtenus précédemment ont permis de montrer que le carbure de silicium peut être utilisé efficacement comme support pour les catalyseurs de combustion des suies issues des moteurs Diesel. Néanmoins, les tests réalisés en dynamique de température ne reflètent pas les conditions qui vont avoir lieu en mode de fonctionnement réel où la température de la réaction ne varie pas dans un large domaine de température. En effet, elle est imposée par le régime moteur. Afin de mieux simuler les conditions de fonctionnement réel, nous allons effectuer les tests non plus en dynamique de température mais directement en isotherme. Ainsi l'efficacité du catalyseur à brûler la suie en fonction de la température imposée sera évaluée et on pourra comparer les performances du catalyseur développé au laboratoire par rapport aux catalyseurs concurrents.

Conditions opératoires

Le mélange suie/catalyseur est soumis à une montée de **10°C/min** jusqu'à l'obtention de la température de l'isotherme (en général **300°C**), puis on effectue un palier de **360 minutes**, suivi par une **montée en température jusqu'à 700°C**, cela permet de brûler toute la suie introduite initialement (Figure 5.15). Il faut noter que le début de l'expérience est pris lorsque l'on commence la montée en température sous gaz réactifs. Ainsi la conversion de la suie n'est pas immédiate à t = 0 et commence avant l'établissement de la phase en isotherme. En général, le réacteur est chargé avec **200 mg du mélange suie/catalyseur** et le **débit total est fixé à 100 cm³/min** ce qui fait une vitesse spatiale de **15000 h**⁻¹. Lorsqu'il arrive que l'on change la charge du réacteur pour des raisons pratiques, alors on adapte le débit total afin d'obtenir une vitesse spatiale de 15000 h⁻¹. Les expériences sont réalisées dans les conditions suivantes : **10% d'O₂, 1000 ppm de NO dilué dans l'hélium** et le mélange introduit dans le réacteur est constitué de **90% de catalyseur et de 10% de suie**. Il sera signalé lorsque ces conditions changent. Lors de ces expériences en isotherme, est indiquée à côté de chaque courbe la vitesse de combustion de la suie en mg de suie/g de catalyseur/h avec un catalyseur et en mg de suie/h sans catalyseur.



Figure 5.15 : Programme de température

Tests catalytiques

Influence du catalyseur

Tout d'abord, l'effet du catalyseur lors de la combustion de la suie est mis en évidence au cours de deux expériences réalisées en isotherme à 250° C (Figure 5.16 A) et à 300° C (Figure 5.16 B). La suie est brûlée en présence et en absence de catalyseur. La présence du catalyseur a permis d'augmenter de manière significative l'élimination de la suie par combustion. En effet, à 250° C et à 300° C, grâce à la présence du catalyseur, la vitesse de combustion de la suie est multipliée respectivement par un facteur 26 et 39. En outre, il faut noter que plus la température augmente, plus l'effet catalytique est important. Ceci est de plus en bon accord avec les résultats obtenus précèdement où on a vu que la température maximale de formation du NO₂ se situe vers 300° C.



Figure 5.16 : Effet catalytique à 250°C (A) et 300°C (B). Mélange gazeux (100 cm³/min) : $O_2 = 10\%$; NO = 1000 ppm ; He = gaz vecteur

Influence de la température de l'isotherme

Ensuite, l'influence de la température est étudiée (Figure 5.17). Comme nous pouvons le constater, la vitesse totale d'oxydation de la suie augmente de manière exponentielle avec la température, ce qui est en accord avec la loi d'Arrhenius. A partir de 300°C, la vitesse de combustion est significative et permet d'envisager une combustion en continue de la suie arrivant sur le catalyseur sachant que la température moyenne sortant d'un moteur Diesel oscille entre 150 et 500°C selon Ciambelli et coll.³⁰ et entre 300 et 400°C lors d'un

³⁰ P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, *Catalysis Today*, 75, 471-478, 2002.

fonctionnement normal selon le guide technologique disponible sur Dieselnet.com³¹. Cependant, il est à noter que la vitesse de combustion de la suie dépend aussi fortement de la concentration du NO dans le flux sortant du moteur, de la concentration en suie et de la capacité du catalyseur à arrêter les particules de suie, c'est-à-dire le nombre de chocs effectifs permettant d'immobiliser les particules de suie sur la surface du catalyseur.



Figure 5.17 : Influence de la température lors de la combustion catalytique de la suie.

Influence de la dispersion du métal et de sa teneur

Les tests effectués sur deux catalyseurs contenant le même pourcentage de platine mais avec des tailles de particules différentes sont réalisés afin de voir s'il y a une quelconque influence de la taille des particules métalliques sur la vitesse de combustion. Pour diminuer la taille des particules de Pt, le procédé de préparation des catalyseurs a été modifié. En effet, au lieu d'utiliser l'eau comme solvant pour dissoudre le sel de Pt, nous avons utilisé un mélange d'eau et de glycérol (8:2). Le glycérol va agir pendant l'étape de séchage qui est une étape critique du processus de préparation des catalyseurs car la distribution finale de la phase supportée est principalement obtenue lors de ce traitement. L'augmentation de la viscosité de la solution de sel précurseur par l'ajout du glycérol permet d'obtenir une meilleure dispersion

³¹ www.Dieselnet.com : Dieselnet technology guide, Particulate Filters, Catalysed Diesel Filters.

de la phase active en réduisant la vitesse de drainage de la solution contenant le sel précurseur vers l'extérieur du réseau poreux du support³² mais aussi en gênant la redistribution au sein de la solution lors du séchage³³. Ainsi, la phase active est répartie de façon homogène et le Pt forme de petites particules finement dispersées à l'intérieur du pore. La taille moyenne des particules de Pt, déterminée par microscopie électronique à transmission, est de 45 nm pour le catalyseur préparé sans ajout de glycérol et de 7 nm pour le catalyseur préparé avec du glycérol.

Les résultats présentés sur la Figure 5.18 indiquent clairement que la taille des particules de platine, donc leur dispersion, n'a pas d'influence notable sur la vitesse de combustion. Ceci est en accord avec le fait que l'étape limitante semblerait être la réaction entre NO_2 et la suie et non pas l'oxydation de NO en NO_2 .



Figure 5.18 : Influence de la taille des particules sur l'activité catalytique. Mélange gazeux (100 cm³/min) : $O_2 = 10\%$; NO = 1000 ppm ; He = gaz vecteur 90 % de catalyseur et 10 % de suie. 300°C.

³² B. Heinrich, *Thèse de l'université Louis Pasteur*, Strasbourg (France), **1999**.

³³ A.J. van Dillen, R.J.A.M. Terörde, D.J. Lensveld, J.W. Geus, K.P. de Jong, *Journal of Catalysis*, 216, 257-264, **2003**.

L'influence de la teneur en platine sur la combustion de la suie à 300°C est présentée sur la Figure 5.19. La vitesse de combustion est légèrement plus élevée sur un catalyseur plus chargé mais ce n'est pas significatif. En effet, les résultats obtenus indiquent que la charge de platine n'a qu'une faible influence sur la vitesse de combustion. Lorsque le pourcentage de platine est divisé par 5 passant de 0,5% à 0,1%, la conversion de la suie est seulement diminuée de 10% à la fin de l'expérience. Il est possible qu'avec un catalyseur à 0,1% de Pt/ β -SiC, on commence à voir apparaître une limitation cinétique de la réaction d'oxydation de NO en NO₂.



Figure 5.19 : Influence de la teneur en Pt. 300°C.

Influence de la nature des gaz réactionnels

L'influence des gaz réactionnels est étudiée en comparant la combustion catalytique de la suie en présence de 1000 ppm de NO ou de 1000 ppm de NO₂ (Figure 5.20). L'expérience est réalisée en présence de 10 % d'oxygène dilué dans l'hélium. La vitesse spatiale est de 15000 h^{-1} . Le réacteur est chargé pour ces deux expériences du mélange du catalyseur et de la suie. Ainsi, on remarque que la réactivité est identique avec 1000 ppm de NO₂ par rapport à 1000 ppm de NO. Ceci constitue un autre indice prouvant que c'est NO₂ qui oxyde la suie.



Figure 5.20 : Influence des gaz réactionnels. 300°C.

De plus, nous avons étudié l'influence du pourcentage de NO_2 dans les gaz réactionnels en comparant la combustion catalytique de la suie en présence de 500, 750 ou 1000 ppm de NO_2 (Figure 5.21). L'expérience est réalisée avec NO_2 en présence de 10% d'oxygène dilué dans l'hélium. Le réacteur est chargé pour ces deux expériences du mélange du catalyseur et de la suie. Ainsi, on remarque que la réactivité augmente lorsque le pourcentage de NO_2 augmente. Il semblerait que d'après les résultats obtenus, il faudrait une certaine concentration de NO_2 pour avoir une combustion efficace de la suie. Ceci est dû au fait qu'une partie de NO_2 n'entre pas dans la combustion de la suie à cause des phénomènes d'adsorption incomplets.



*Figure 5.21 : Influence du pourcentage de NO*₂ *dans les gaz réactionnels. 300°C.*

Influence de la vitesse spatiale

L'influence de la vitesse spatiale est étudiée en comparant la combustion catalytique de la suie à 15000 et 60000 h^{-1} (Figure 5.22). L'expérience est réalisée avec 1000 ppm de NO en présence de 10% d'oxygène dilué dans l'hélium à une température de 300°C. Il faut noter que la réactivité est identique à 15000 et 60000 h^{-1} .



Figure 5.22 : Influence de la vitesse spatiale. 300°C.

• Etude de vieillissement

L'efficacité d'un catalyseur dépend de sa réactivité intrinsèque et de sa stabilité en fonction du temps. En effet, lors du fonctionnement plusieurs facteurs peuvent intervenir pour conduire à une désactivation du catalyseur. Dans notre cas, cette désactivation peut être réversible, i.e. encapsulation par le coke ou d'autres composés oxydables, réaction chimique entre la phase active ou le support et des agents externes, ou irréversible, i.e. migration de la phase active dans la matrice du support ou destruction de la matrice du support par des chocs thermiques répétés. La stabilité du catalyseur est évaluée en le soumettant à des cycles de tests consécutifs. Les résultats obtenus pour les catalyseurs à base de β -SiC et de α -SiC sont présentés sur les Figures 5.23 et 5.24.

Le catalyseur à base de β -SiC présente une excellente activation progressive au fur et à mesure des cycles de test tandis qu'une forte désactivation est observée sur le catalyseur à base d' α -SiC. De plus, sur ce dernier catalyseur, nous constatons que la désactivation n'est pas constante en fonction des cycles : une forte désactivation est apparue entre le premier et le deuxième cycle suivie ensuite par une désactivation plus lente pour les autres cycles. En accord avec les résultats présentés précédemment dans ce rapport et en tenant compte de la

nature du mélange gazeux passant sur le catalyseur, la désactivation observée ne pourrait être due ni à une encapsulation des sites actifs par des impuretés présentes dans le mélange modèle ni à un frittage de la phase active. Notons que d'après une étude de MET réalisée sur les catalyseurs après test, aucun frittage n'a été observé. Donc il semblerait que la désactivation soit due plutôt à une disparition brutale de la phase active accessible au gaz après le premier cycle suivie d'une disparition lente mais progressive pour les autres cycles. J. Oi-Uchisawa et coll. observe eux aussi la désactivation d'un catalyseur de type Pt/α -SiC après un vieillissement de 2 h à 800°C sous gaz réactifs²⁰.



Figure 5.23 : *Etude du vieillissement pour un catalyseur Pt/β-SiC.*



Figure 5.24 : *Etude du vieillissement pour un catalyseur Pt/* α *-SiC.*

Conclusion

Dans un premier temps, nous avons observé que le catalyseur permet une nette augmentation de la vitesse de combustion de la suie aussi bien à 250° C qu'à 300° C en présence de NO dans le flux. Le mécanisme d'oxydation de la suie fait intervenir une première réaction qui consiste à oxyder NO en NO₂ puis c'est le NO₂ formé qui, à son tour, oxyde la suie soit par adsorption directe sur cette dernière, soit par des phénomènes de spill-over.

Dans un second temps, les expériences ont montré que la vitesse d'oxydation de la suie augmente lorsque la température augmente. En effet, c'est lié au fait que la vitesse de formation de NO_2 soit plus rapide à 300°C par rapport à 250°C.

Par la suite, nous avons remarqué que la dispersion du platine n'a aucune influence sur la combustion de la suie car la réaction d'oxydation du NO en NO_2 est une réaction insensible à la structure. En outre, nous avons observé une faible influence de la teneur en platine pour 0,5% et 0,1%.

Enfin, il est important de noter que contrairement au catalyseur Pt/α -SiC, le catalyseur Pt/β -SiC ne se désactive pas après 4 expériences.

Les premiers résultats obtenus par une étude XPS destinée à mieux de comprendre la désactivation du catalyseur Pt/α -SiC sont exposés ci-après.

5.4. Etude par Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Suite aux résultats catalytiques obtenus lors de l'étude du vieillissement des catalyseurs, nous pensons donc que la désactivation observée est plutôt due à une disparition brutale de la phase active par encapsulation des sites actifs à cause d'une formation excessive de silice en surface du support. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une étude par XPS pour les catalyseurs 0,5%-Pt/ α -SiC et 0,5%-Pt/ β -SiC avant expérience et après vieillissement c'est-à-dire après 4 cycles de combustion. Il faut noter que nous n'avons observé aucun phénomène de frittage des particules de Pt sur les supports (α -SiC et β -SiC).

Les spectres des régions Si 2s et Pt 4f pour les échantillons avant expérience et après 4 cycles de combustion sont présentés respectivement sur les Figures 5.25, 5.26, 5.27 et 5.28. Sur ces figures, sont indiquées les contributions pour le spectre Si 2p et le rapport atomique de surface entre le Pt et SiO₂ sur les spectres du Pt 4f.

Sur le support α -SiC, le spectre de la région du Si 2p (Figure 5.25) montre que 90% des atomes de silicium sont impliqués dans la formation de SiC et seulement 10% dans la silice. Le faible taux d'oxydation de surface observé sur l' α -SiC peut être attribué à la faible surface spécifique du matériau qui le rend moins sensible à l'oxydation pendant les procédés de calcination à 400°C. La forte température utilisée lors de la synthèse de ce matériau pourrait également induire des phénomènes de reconstruction de surface avec une formation de plans denses qui sont moins sensibles à l'oxydation. L'absence de défauts structuraux rend également les phénomènes d'oxydation plus difficiles. Après 4 tests, le pic du SiO₂ augmente de manière significative. En effet, le spectre de la région du Si 2p montre la formation de SiO₂ en large quantité, environ 37%, ce qui signifie qu'une oxydation importante du support a eu lieu pendant les tests. Cette oxydation sévère en surface de l' α -SiC est attribuée à la forte activité du Pt à décomposer l'oxygène et aussi à la haute température de fin de réaction 700°C. De plus, le Pt 4f n'est pratiquement plus visible après 4 cycles de combustion (Figure 5.26), cela signifie que le platine en surface a disparu. Cependant, le pourcentage de Pt sur le support n'est pas modifié avant et après tests (il est toujours de 0,5%) et cela est confirmé par l'analyse chimique. Ainsi, il semble que la perte d'activité catalytique sur l' α -SiC n'est pas due à une perte de platine par « leaching » mais plutôt à l'encapsulation des sites actifs. Par la suite, nous essayerons de comprendre pourquoi ce phénomène d'encapsulation est apparu.



Figure 5.25 : Spectres de la région du Si 2p pour Pt/ α -SiC avant combustion (A) et après 4 cycles de combustion (B).



Figure 5.26 : Spectres de la région du Pt 4f pour Pt/α-SiC avant combustion (A) et après 4 cycles de combustion (B).

Le spectre Si 2p du β -SiC (Figure 5.27 A) montre que ce dernier présente en surface une quantité importante de silice (49%) et d'oxycarbure³⁴ (17%). Après les tests catalytiques (Figure 5.27 B), une légère augmentation de la contribution de la SiO₂ est observée, elle passe de 34% à 39% en parallèle avec une diminution de la contribution de l'oxycarbure (17 à 7%). Ceci est contraire à ce qui est observé sur l' α -SiC. La faible réactivité à l'oxydation du support β -SiC peut être directement attribuée à la présence d'une couche de silice et d'oxycarbure à sa surface. En effet, ces couches agissent comme des barrières à la diffusion de l'oxygène et évitent donc l'oxydation de la masse. Le signal du Pt 4f sur les spectres XPS avant et après les cycles de combustion ne montre pas de diminution.

³⁴ M. Benaissa, C. Pham-Huu, C. Crouzet, J. Werckmann, M.J. Ledoux, *Catalysis Today*, 23, 283-298, 1995.



Figure 5.27 : Spectres de la région du Si 2p pour Pt/β-SiC avant combustion (A) et après 4 cycles de combustion (B).



Figure 5.28 : Spectres de la région du Pt 4f pour Pt/β-SiC avant combustion (A) et après 4 cycles de combustion (B).

D'après ces observations, on suppose que l'activité catalytique perdue sur l' α -SiC est due à l'encapsulation progressive des particules de platine par la silice formée à la surface du support lors des tests. Des résultats similaires ont été observés par Méthivier et coll.³⁵ lors de l'oxydation total du méthane sur un catalyseur de type Pd supporté sur β -SiC ne développant pas une couche d'oxyde. Ces derniers ont observé qu'un catalyseur avec de larges particules étaient plus résistant à la désactivation qu'un catalyseur avec de plus petites particules. La perte d'activité catalytique avec le catalyseur Pt/ α -SiC entre le premier et le deuxième test est directement lié à la réduction de l'accessibilité des sites actifs. Ce phénomène est aussi confirmé par la perte de signal observé en XPS pour le spectre du Pt 4f.

³⁵ Ch. Méthivier, B. Béguin, M. Brun, J. Massardier, J. C. Bertolini, *Journal of Catalysis*, 173, 374-382, 1998.

Sur le β -SiC, ce phénomène d'encapsulation ne se produit pas. En effet, la présence d'une couche de silice et d'oxycarbure de silicium constitue une barrière à l'oxydation et favorise la formation de silice à l'intérieur de la masse plutôt qu'à la surface du matériau car l'oxygène diffuse à travers cette barrière et oxyde ensuite la masse du matériau petit à petit. De plus, nous pouvons penser que le platine est déposé à la surface des couches SiO₂ plutôt qu'à la surface du SiC comme observé sur l' α -SiC. Or, dans ces conditions, les particules de Pt ne sont pas affectées par l'oxydation. Sur l' α -SiC, lors des combustions, de la silice se forme à la surface du SiC, catalysée par la présence du platine, et finit par recouvrir le platine rendant ainsi inaccessible l'accès des sites actifs. Ce phénomène a déjà été décrit dans la littérature et se produit notamment avec de la cérine qui encapsule les particules métalliques lors de l'étape de réduction d'un catalyseur à base de cérium^{36, 37, 38, 39}. Ces phénomènes d'encapsulation sont schématisés dans la Figure 5.29.



Figure 5.29 : Phénomènes d'encapsulation schématisées pour les deux catalyseurs : Pt sur α*-SiC et Pt/β-SiC avant et après les cycles de combustion.*

³⁶ S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, Journal of Americal Chemical Society, 100, 170-175, 1978.

³⁷ S.J. Tauster, S.C. Fung, *Journal of Catalysis*, 55, 29-35, **1978**.

³⁸ S. Bernal, M.A. Cauqui, G.A. Cifredo, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Pérez Omil, *Catalysis Today*, 29, 77-81,1996.

³⁹ D.R. Jennison, O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold, *Surface Science Letters*, 492, L677-L687, 2001.

5.5. Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude modèle de la combustion de la suie. Pour cela, de nombreuses expériences ont été réalisées sur micropilote. Les expériences sont effectuées dans un premier temps en dynamique de température et dans un second temps, en isotherme. Après ces quelques expériences, il est essentiel de noter que la combustion catalytique de la suie est fortement influencée par la présence de NO. En effet, plus il y a de NO dans le mélange gazeux, plus la température de demi-converson diminue. Sans NO, le catalyseur n'a aucun effet sur la combustion de la suie et ne permet donc pas de diminuer la gamme de température dans laquelle la suie brûle. En effet, le catalyseur agit en oxydant NO (présent dans les gaz d'échappement) en NO₂ et c'est ensuite ce dernier qui oxyde la suie. De plus, aucune influence de la charge de platine pour 0,5%, 1% et 2% n'est observée. Nous avons aussi observé que le catalyseur permet une nette augmentation de la vitesse de combustion de la suie aussi bien à 250°C qu'à 300°C. De plus, cette vitesse d'oxydation augmente lorsque la température augmente. Par contre, la dispersion du platine n'a aucune influence sur la combustion de la suie. Il est important de noter que contrairement au catalyseur Pt/ α -SiC, le catalyseur Pt/ β -SiC ne se désactive pas après 4 expériences.

En outre, il est intéressant de noter que le taux de suie rejeté par un moteur Diesel s'étend de 0,035 à 0,12 g/km⁴⁰. Donc, si on considère un véhicule roulant à une vitesse de 90 km/h alors ce dernier émet **3 à 11 g/h** de suie. Nous avons montré que le catalyseur développé au laboratoire permet de brûler 14 mg suie/g cata/h à 300°C. Ainsi, 200g du catalyseur 0,5%-Pt/ β -SiC élimine la suie à une vitesse de 3 g/h et pour 780 g de ce même catalyseur, il est possible de brûler la suie à une vitesse de 11 g/h. Le catalyseur développé au laboratoire permettrait donc d'éliminer la suie dans des conditions réelles. L'étude en conditions réelles sur un banc à rouleaux du catalyseur sera réalisée dans le chapitre suivant.

⁴⁰ www.peugeot-avenue.com

6

Etude en conditions réelles de la combustion catalytique de la suie
6.1. Préparation et caractérisations des catalyseurs

- 6.1.1. Etude bibliographique
- 6.1.2. Support
- 6.1.3. Imprégnation
- 6.1.4. Caractérisations

6.2. Tests sur banc à rouleaux

- 6.2.1. Etude bibliographique
- 6.2.2. Conditions opératoires
- 6.2.3. Etude de la configuration du système de mousses
- 6.2.4. Influence de la température
- 6.2.5. Réutilisation du système de mousses
- 6.2.6. Etude du dépôt de suie sur les mousses

6.3. Conclusion

Ce chapitre présente l'étude en conditions réelles de la filtration / combustion catalytique de la suie réalisée sur un banc à rouleaux avec des catalyseurs à base de mousse de β -SiC. Dans un premier temps, la préparation et les caractérisations des catalyseurs sont présentées. Dans un second temps, les catalyseurs sont soumis à des essais comparatifs sur le banc à rouleaux. Les résultats obtenus sont ensuite discutés et les perspectives de développement seront présentées.

6.1. Préparation et caractérisations des catalyseurs

6.1.1. Etude bibliographique

Les études dédiées à la combustion des suies des moteurs Diesel sont relativement nombreuses dans la littérature^{1, 2, 3}. Néanmoins, la plupart de ces études portent sur des catalyseurs et des suies modèles, seuls quelques systèmes ont été étudiés et testés en conditions réelles. La plupart de ces systèmes filtrants sont fabriqués en α -SiC et ont une structure en nid d'abeille avec des canaux droits traversant de part et d'autre le système. En général, un wash-coat est déposé sur le support α -SiC et ensuite, on procède au dépôt de la phase active. Par exemple, J. Oi-Uchisawa et coll.⁴ développe le système suivant : Pt / oxyde (TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂) / nid d'abeille en α -SiC. L'utilisation d'un wash-coat est nécessaire à cause de la faible surface spécifique du support mais aussi à cause de la très faible interaction entre le support et le sel précurseur contenant l'élément actif.

Cependant, quelques travaux portent sur d'autres systèmes catalytiques tels que :

- Pt / nid d'abeille de cordiérite ⁵
- Cu V K Cl / mousse d'alumine⁶
- Nid d'abeille en Si_3N_4 ⁷

Notre objectif est de développer un catalyseur à base de Pt supporté sur une mousse de carbure de silicium (β -SiC). Le carbure de silicium que nous utilisons a l'avantage d'avoir une surface spécifique non négligeable comprise entre 10 et 20 m²/g. Ainsi, il est possible de

¹ J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, J. Xu, T. Nanba, S. Liu, S. Kushiyama, *Applied Catalysis B*, 32, 257-268, **2001**.

² W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Applied Catalysis B*, 12, 237-247, **1997**.

³ G. Mul, W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 17, 205-220, **1998**.

⁴ J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, S. Wang, T. Nanba, A. Ohi, *Applied Catalysis B*, 43, 117-129, **2003**.

⁵ M. Makkee, H.C. Krijnsen, S.S. Bertin, H.P.A. Calis, C. M. van den Bleek, J.A. Moulijn, Catalysis Today, 75, 459-464, **2002**.

⁶ P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, Catalysis Today, 75, 471-478, 2002.

⁷ N. Miyakawa, H. Sato, H. Maeno, H. Takahashi, *Journal of the Society of Automotive Engineers of Japan*, 24, 269-276, **2003**.

disperser de façon optimale la phase active et d'éviter de déposer un washcoat d'alumine (opération coûteuse).

De plus, la mousse alvéolaire de β -SiC est un matériau léger (typiquement 150 g/l), inerte chimiquement, facile à mettre en forme et a aussi une bonne conductivité thermique permettant d'envisager l'utilisation d'un système de chauffage additionnel afin d'amener l'ensemble catalytique à une température adéquate pour que la combustion puisse avoir lieu.

6.1.2. Support

Le support utilisé est le β -SiC sous forme de mousse alvéolaire fourni par Sicat. Ce matériau est caractérisé par la taille moyenne de ses cellules. Il peut exister sur une gamme de taille assez étendue de 900 μ m à 4500 μ m. La fabrication et la caractérisation de cette mousse de β -SiC sont détaillées au Chapitre 3.



Figure 6.1 : Mousses de SiC de 100 mm de diamètre et de 15 mm d'épaisseur avec une taille d'alvéole de 1750 μ m.

Pour l'application sur le banc à rouleaux, nous avons utilisé des pièces de mousse de SiC d'un diamètre de 100 mm et d'une épaisseur de 15 mm (Figure 6.1). Ainsi, le **système catalytique est totalement modulable** car on peut placer successivement de une à cinq pièces de mousse dans le réacteur positionné sur la ligne d'échappement. De plus, ces pièces peuvent avoir des caractéristiques différentes (taille des cellules, catalysées ou non, teneur en platine...). Ainsi, il est possible d'avoir un système catalytique constitué d'un bloc de mousses alvéolaires ayant

des tailles de cellules différentes afin de maximiser le rapport entre l'efficacité d'élimination des particules et la perte de charge⁸.

6.1.3. Imprégnation

La méthode utilisée pour déposer la phase active sur les mousses de SiC est l'imprégnation du volume poreux. C'est une imprégnation capillaire avec un précurseur qui n'interagit pas avec le support c'est-à-dire qui reste en solution jusqu'à ce qu'il précipite. L'imprégnation du volume poreux consiste à dissoudre le sel précurseur contenant la phase active dans un volume de solvant égal au volume poreux du support. Une solution de platine est préparée à partir du sel de chlorure de tétraammine de platine [(NH₃)₄Pt]Cl₂.H₂O (Strem Chemicals). Le solvant utilisé est de l'eau. Lorsque le matériau de départ est sous forme de mousse, on procède au mouillage d'un côté du support en versant goutte à goutte la moitié de la solution de sel de platine sur le support, cette dernière opération est arrêtée lorsque le support arrive à saturation. La mousse est ensuite séchée à l'air ambiant pendant 12 heures. Dans un second temps, la mousse est retournée afin de réaliser le goutte à goutte du reste de la solution de sel précurseur sur l'autre face. Le solide est ensuite séché 12 h à 100°C. Puis, il est calciné à 400°C pendant 2 h pour décomposer entièrement le sel précurseur. L'étape de réduction a été supprimée dans la préparation du catalyseur sous forme de mousse de SiC alors que le catalyseur sous forme de poudre était réduit (voir Chapitre 5). En effet, pour des raisons pratiques, l'étape de réduction avec des mousses de 100 mm de diamètre était difficile à mettre en œuvre donc nous nous sommes posé la question suivante : est-ce utile de réduire le catalyseur avant d'effectuer l'oxydation de la suie? Certaines équipes préparent des catalyseurs au Pt en incluant dans leur procédé l'étape de réduction⁹ et d'autres non^{10, 11}. De plus, l'oxyde de platine (PtO₂) non supporté se décompose en Pt⁰ vers 330°C sous atmosphère oxydante¹². Cette température à laquelle le PtO_2 supporté est réduit sous atmosphère oxydante dépend de divers paramètres tels que la dispersion du Pt sur le support, l'interaction entre le support et le Pt, les conditions de calcination^{13, 14, 15}.

¹¹ E. Xue, K. Keshan, J.R.H. Ross, *Applied Catalysis B*, 11, 65-79, **1996**.

⁸ C. Pham, L. Pesant, P. Bernhardt, M. Wolf, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, M. Karthauser, E. Vanhaecke, *Brevet Français* n°04-07635 (Sicat), **2004**.

⁹ J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, Z. Zhao, S. Kushiyama, *Applied Catalysis B*, 18, L183-L187, **1998**.

¹⁰ A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B*, 42, 35-45, **2002**.

¹² J.C. Chaston, *Platinum Metallic Review*, 9, 51-63, **1965**.

¹³ C. Serre, *Thèse de l'université Louis Pasteur*, Strasbourg (France), **1991**.

¹⁴ T. Huizinga, J. van Grondelle, R. Prins, *Applied Catalysis*, 10, 199-213, **1984**.

¹⁵ H.C. Yao, M. Sieg, H.K. Plummer, *Journal of Catalysis*, 59, 365-374, 1979.

Pour savoir si l'étape de réduction est nécessaire, nous avons donc réalisé l'oxydation catalytique de la suie sur micropilote comme expliqué dans le Chapitre 5 avec deux catalyseurs, l'un ayant subi l'étape de réduction et l'autre non. Or, ces deux catalyseurs ont montré une activité identique à oxyder la suie. Ainsi, l'étape de réduction nous est apparue inutile.

La concentration de Pt a été fixée à 2 % en masse par rapport à la masse du support pour les tests en conditions réelles contrairement aux tests sur micropilote où la concentration est de 0,5 %. En effet, il nous a semblé judicieux d'augmenter le pourcentage de phase active pour les tests en conditions réelles par rapport aux tests sur micropilote. Ceci afin de palier par exemple à la compétitivité entre l'adsorption du SO₂ et de la suie.

6.1.4. Caractérisations

Porosimétrie

La surface spécifique développée par les mousses de SiC est de 10-20 m²/g. La distribution poreuse d'une mousse de β -SiC déduite de l'isotherme d'adsorption est présentée sur la Figure 6.2. Ce matériau présente une distribution poreuse large puisque la taille des pores s'étend de 5 à 100 nm. Cependant, ce type de matériau développe essentiellement des pores dont la taille est de l'ordre de 50 nm et ne développe pas de microporosité.

En conclusion, le β -SiC est un matériau ne présentant pas de micropores mais développant un **réseau mésoporeux et macroporeux**. De plus, ce matériau a une surface spécifique de **10-20** m^2/g , qui est suffisante pour disperser la phase active sans qu'il n'y ait besoin d'ajouter une couche de wash-coat.



Figure 6.2 : *Distribution poreuse du* β *-SiC sous forme de mousse.*

6.2. Tests sur banc à rouleaux

6.2.1. Etude bibliographique

De nombreuses procédures sont employées afin de tester en conditions réelles les catalyseurs. Certaines équipes reproduisent des cycles normalisés et d'autres ont développé leurs propres procédures. J. Oi-Uchisawa et coll.⁴ travaille avec un test à 2400 trs/min en faisant se succéder des périodes de 30 minutes pendant lesquelles la charge varie. P. Ciambelli ¹⁶, quant à lui, élabore des tests en trois temps : dans un premier temps, la vitesse est fixée à 1500 trs/min et la charge à 76 N.m ; dans un second temps, la vitesse est de 1500 trs/min et la charge de 136 N.m ; enfin, la vitesse passe à 2400 trs/min et la charge à 260 N.m. Toutes ces équipes évaluent l'efficacité de leur système en suivant l'évolution de la perte de charge en fonction du temps et le taux de particules éliminées, soit grâce à un filtre papier, soit grâce à un opacimètre ou alors avec des techniques plus sophistiquées comme le système ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) ou le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).

¹⁶ P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, Catalysis Today, 73, 363-370, 2002.

6.2.2. Conditions opératoires

Voici, dans ce paragraphe, détaillées les différentes procédures de test. Le système filtrant est placé en sortie du pot d'oxydation d'une Peugeot 206 1,4 L HDI. Une description détaillée du placement du système catalytique ainsi que du banc à rouleaux est disponible au paragraphe 2.1 du Chapitre 2.

Les tests se déroulent comme décrit ci-dessous (Figure 6.3):

- Phase 1 (phase de préchauffage) : 10 minutes à 900 trs/min sans charge, suivies de 15 minutes à 2500 trs/min sans charge.
- Phase 2 : 70 minutes à 2000 trs/min, avec une charge de 60 N.m.

On mesure la température des gaz en entrée du système catalytique. La **température moyenne** pendant la phase 2 du test est indiquée lors de chaque expérience.

Le prélèvement des gaz d'échappement se fait alternativement en aval et en amont du dispositif filtrant afin de mieux évaluer la capacité du système à éliminer les particules. Rappelons que le prélèvement se fait grâce au FPS (Fine Particle Sampler). Cet appareil permet de diluer et d'amener les gaz d'échappement à l'analyseur de particules de type « ELPI » (Electrical Low Pressure Impactor). Pour évaluer l'efficacité du système à éliminer les particules de suie, nous comparons les courbes de distribution de la taille des particules avant et après le système catalytique. Ce type de courbe représente la distribution moyenne mesurée sur une durée de 5 minutes généralement prises à la fin de la phase 2. De plus, pendant l'expérience, on mesure la perte de charge induite par le système catalytique. En effet, l'accumulation des particules sur le filtre se traduit par une augmentation de la différence de pression avant et après le système. Cette perte de charge permet de suivre l'état d'encrassement du filtre. Elle permet également de voir l'efficacité de la combustion des particules de suie. En effet, si les particules piégées sont brûlées durant le test alors la perte de charge sera moindre pour des mousses catalysées par rapport à celle observée sur des mousses non catalysées.



Figure 6.3 : Procédure de test sur banc à rouleaux.

6.2.3. Etude de la configuration du système de mousses

Des tests sont réalisés avec diverses configurations de mousses afin d'optimiser la capacité du système à éliminer les particules de suies. Le système est composé de trois types de mousses qui se distinguent par la taille des cellules. Les deux configurations testées sont les suivantes :

- Un premier système composé de trois mousses ayant la même taille de cellule de 1100 μm. Ce système sera décrit ainsi : 1100 / 1100 / 1100.
- Un second système composé de trois mousses ayant différentes tailles de cellule : la première mousse exposée au gaz d'échappement a une taille de cellule de 1750 μm, la deuxième de 1100 μm et la troisième de 920 μm. Cette configuration est notée : 1750 / 1100 / 920.

Le volume de ces trois mousses représente 275 mL et le poids d'un tel système s'élève à 60 g. La température moyenne des gaz d'échappement pendant la phase 2 du test est de **242°C**.

Test réalisé avec un système de trois mousses de 1100 μm : 1100 / 1100 / 1100

L'évolution de la perte de charge en fonction du temps pour les deux systèmes 1100 / 1100 / 1100 catalysés ou non est présentée sur la Figure 6.4.



Figure 6.4: Evolution de la perte de charge en fonction du temps lors de la phase 2 du test pour un système 1100 / 1100 .

Nous pouvons noter une augmentation progressive de la perte de charge en fonction du temps pour les deux courbes. Ceci indique que les mousses se chargent de plus en plus de suie au cours de l'expérience. De plus, la différence de perte de charge entre les mousses catalysées et non catalysées est de **11 mbar** à la fin du test. L'efficacité d'élimination est évaluée à 41% (Figure 6.5).



Figure 6.5 : Distribution du nombre de particules émises en fonction de la taille lors de la phase 2 du test pour le système 1100 / 1100.

Test réalisé avec un système de trois mousses différentes : 1750 / 1100 / 920

L'évolution de la perte de charge en fonction du temps pour le système 1750 / 1100 / 920 catalysé ou non est présentée sur la Figure 6.6.



Figure 6.6 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps lors de la phase 2 du test pour un système 1750 / 1100 / 920 .

La différence de perte de charge entre les mousses catalysées et non catalysées est de **15 mbar** à la fin du test. L'efficacité d'élimination des particules est de 51%.



Figure 6.7 : Distribution du nombre de particules émises en fonction de la taille lors de la phase 2 du test pour un système de 1750 / 1100 / 920.

Discussion

Le système 1750 / 1100 / 920 permet d'éliminer 51% de particules contre 41% pour le système 1100 / 1100 / 1100. Or, comme la perte de charge pour le système catalysé est moins importante que celle du système non catalysé pour les deux configurations étudiées, cela signifie qu'il y a un effet catalytique.

Le système à triple porosité est plus efficace que le système fait avec un seul type de mousse car on suppose qu'il agit en deux temps. Dans un premier temps, la première mousse de 1750 μ m a des cellules dont le diamètre est important. Ainsi, la suie n'est pas retenue sur cette mousse mais sur les mousses suivantes beaucoup plus resserrées. Donc le platine reste accessible sur la première mousse et permet l'oxydation du NO en NO₂. C'est alors ce dernier qui va oxyder la suie retenue sur les mousses suivantes.

Notons que la valeur de la perte de charge en fin de test pour les mousses non catalysées est beaucoup plus élevée pour le système 1750 / 1100 / 920, de l'ordre de 105 mbar par rapport au système 1100 / 1100 / 1100, d'environ 70 mbar. De plus, l'évolution de la perte de charge du système 1750 / 1100 / 920 catalysé est de 41 mbar/h contre 21 mbar/h pour le système 1100 / 1100 catalysé. Ainsi, nous pouvons dire que le système 1750 / 1100 / 920 est plus efficace que le système 1100 / 1

De plus, il est intéressant de noter que les courbes d'évolution de la perte de charge en fonction du temps sont toujours croissantes pour tous les tests présentés avec des mousses catalysées. Cela signifie que pour les mousses catalysées la vitesse d'accumulation de la suie est toujours plus importante que la vitesse de combustion catalytique. Tant que l'on n'aura pas atteint un équilibre entre ces deux vitesses, il n'y aura pas régénération en continue du système. A l'heure actuelle, il semblerait que la meilleure manière d'atteindre cet équilibre est d'augmenter la température du système catalytique.

6.2.4. Influence de la température

Des tests sont réalisés à différentes températures afin de mettre en valeur la capacité du système catalytique à éliminer les particules de suie. Le système catalytique testé est un système composé de trois types de mousses qui se distinguent par la taille des cellules : la première mousse exposée au gaz d'échappement a une taille de cellule de 1750 μ m, la deuxième de 1100 μ m et la troisième de 920 μ m. Le volume de ces trois mousses représente 275 mL. C'est le système qui a présenté la meilleure efficacité lors des tests précédents.

Test réalisé à 242°C

Pour ce test, le système filtrant est seulement calorifugé et il n'y a pas d'apport de chauffage extérieur. Cela signifie que la température des gaz est uniquement apportée par le fonctionnement normal du véhicule.

La Figure 6.8 présente l'évolution de la température en amont du système en fonction du temps pendant la phase 2 du test. La température moyenne lors de cette phase est de 242°C. On observe aucune différence de température entre un système catalysé et non catalysé. De plus, nous pouvons remarquer que la température augmente en cours de test puisque au début de la phase 2 du test, elle est de 225°C et à la fin, elle atteint 255°C.



Figure 6.8 : Evolution de la température en fonction du temps lors de la phase 2 du test. $T_{mov} = 242^{\circ}C.$

L'évolution de la perte de charge en fonction du temps pour les deux systèmes (catalysé ou non) est présentée sur la Figure 6.9. Ainsi, nous observons que l'augmentation de la perte de charge avec le temps de fonctionnement est plus lente lorsque le système filtrant est catalysé au platine. Une différence de 15 mbar est atteinte concernant l'évolution de la perte de charge entre des mousses catalysées et non catalysées à la fin du test. Le décrochage entre les deux courbes de perte de charge en fonction du temps est visible pour t = 35 min, et cela correspond à une température de 245°C. Ainsi, au début de l'expérience (de t = 0 à 35 min), il n'y a pas de différence entre les courbes de perte de charge pour les mousses catalysées ou non et cela signifie que pendant cette période, il n'y a qu'un phénomène d'accumulation de suie sur les mousses. Tandis qu'au-delà de 35 min c'est-à-dire à partir de 245°C, on observe une différence entre les courbes de perte de charge donc nous pouvons dire que la combustion catalytique est amorcée. Mais étant donné que la perte de charge pour les mousses catalysées augmente constamment, on n'a pas atteint une phase où la vitesse d'accumulation de la suie est égale ou inférieure à la vitesse de combustion. Le système fonctionne donc comme un filtre car la vitesse de combustion des suies est trop faible à cette température pour contrebalancer l'encrassement du système.



Figure 6.9 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps lors de la phase 2 du test. $T_{moy} = 242^{\circ}C.$

La Figure 6.10 présente les courbes de distribution du nombre en fonction de la taille des particules avant et après le système de mousses catalysées. Une efficacité de 51% est obtenue avec le système catalytique.



Figure 6.10 : Distribution du nombre de particules émises en fonction de la taille lors de la phase 2 du test. $T_{mov} = 242^{\circ}C$.

Test réalisé à 262°C

Pour ce test, une résistance chauffante est placée sur le passage des gaz d'échappement en amont du système catalytique. La puissance délivrée par la résistance est de 1000 Watts. Cela permet de chauffer les gaz d'échappement afin que leur température soit supérieure à celle atteinte lors d'un fonctionnement normal. La température moyenne lors de ce test est de 262°C, soit 20°C de plus par rapport à un fonctionnement normal. La Figure 6.11 présente l'évolution de la perte de charge en fonction du temps pour les deux systèmes (catalysé ou non).



Figure 6.11: Evolution de la perte de charge en fonction du temps lors de la phase 2 du test. $T_{moy} = 262^{\circ}C.$

Ainsi, nous observons comme précédemment que l'augmentation de la perte de charge avec le temps de fonctionnement est plus lente lorsque le système filtrant est catalysé au platine. Une différence de perte de charge de 26 mbar est observée à la fin de la période de test. Ainsi à 262°C, l'effet catalytique est beaucoup plus important qu'à 242°C. En outre, cet effet débute après 10 minutes de la phase 2 lors du test à 262°C contre 35 minutes lors du test à 242°C . En effet, le décrochage entre les deux courbes de perte de pression pour le test à 262°C se fait au bout de 10 min c'est-à-dire pour une température de 252°C. Là encore, ce n'est qu'après avoir atteint une température d'environ 250°C, que commence la combustion catalytique de la suie.

Les courbes de distribution en nombre en fonction de la taille des particules avant et après le système de mousses catalysées sont présentées sur la Figure 6.12. Une efficacité de 65% est obtenue avec le système catalytique pour le test à 262°C contre 51% pour le test à 242°C.



Figure 6.12 : Distribution du nombre de particules émises en fonction de la taille lors de la phase 2 du test. $T_{moy} = 262^{\circ}$.

Test réalisé à 283°C

Pour ce test, la puissance délivrée par la résistance est de 2000 Watts. La température moyenne lors de cette phase de test est de 283°C, soit 41°C de plus par rapport à un fonctionnement normal. La Figure 6.13 présente l'évolution de la perte de charge en fonction du temps pour les deux systèmes (catalysé ou non).



Figure 6.13 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps lors de la phase 2 du test. $T_{moy} = 283^{\circ}C.$

La Figure 6.14 présente les distributions du nombre de particules émises en fonction de leur taille avant et après le système catalytique.



Figure 6.14 : Distribution du nombre de particules émises en fonction de la taille lors de la phase 2 du test. $T_{mov} = 283$ °C.

Ainsi, l'augmentation de la perte de charge avec le temps de fonctionnement est plus lente lorsque le système filtrant est catalysé au platine. Une différence de 32 mbar est observée concernant l'évolution de la perte de charge entre des mousses catalysées et non catalysées à la fin du test. Le décrochage entre les deux courbes de perte de pression se fait au bout de 10 min c'est-à-dire pour une température de 273°C. Cela signifie que la combustion catalytique de la suie débute à 273°C. En outre, une efficacité de 72% est obtenue avec le système catalytique.

La température de début de combustion catalytique est donc d'environ 270°C pour ce test alors que l'on avait observé 250°C pour les tests précédents. De plus, la perte de charge en fin de test est élevée : 143 mbar pour les mousses catalysées et 171 mbar pour les mousses non catalysées. Or lors des tests précédents, la perte de charge en fin de test n'excédait pas 100 mbar. Il semblerait que lors de ce test effectué à plus haute température par rapport aux deux précédents, la structure de la suie est modifiée. En effet, à cette température, il est possible qu'une partie de la fraction SOF soit brûlée par la résistance donc la suie est essentiellement composée d'un cœur carboné. Ceci peut expliquer que les particules soient plus difficiles à brûler (270°C au lieu de 250°C) mais aussi que la perte de charge soit plus élevée.

Discussion

D'après cette étude, nous pouvons dire que l'efficacité d'élimination des particules augmente lorsque la température des gaz d'échappement augmente¹⁷. Ceci est démontré par l'évolution en fonction de la température de l'efficacité d'élimination des particules (Figure 6.15). De plus, nous avons mis en valeur le fait que la combustion catalytique débute à une température d'environ **250°C**. Cependant, la régénération catalytique n'a pas été observée c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'équilibre entre la vitesse d'accumulation de la suie et sa vitesse de combustion. En général, les températures d'équilibre données dans la littérature sont de $315°C^{18}$ ou comprise entre 280 et $320°C^{19}$. Ciambelli et coll.²⁰ ont observé pour un système de mousse un effet catalytique à 350°C et une température d'équilibre à 420°C.

¹⁷ P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, *Catalysis Today*, 73, 363-370, 2002.

¹⁸ M. Makkee, H.C. Krijnsen, S.S. Bertin, H.P.A. Calis, C.M. van den Bleek, J.A. Moulijn, *Catalysis Today*, 75, 459-467, **2002**.

¹⁹ S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Topics in Catalysis*, 16/17, 269-273, **2001**.

²⁰ P. Ciambelli, P. Corbo, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, B. Vaglieco, *Topics in Catalysis*, 16/17, 279-284, **2001**.



Figure 6.15 : Evolution de l'efficacité en fonction de la température des gaz d'échappement.

6.2.5. Réutilisation du système de mousses

Dans cette étude, le système catalytique a subit deux expériences consécutives afin d'évaluer la stabilité en fonction des tests. Le système est composé de trois mousses dont la taille des cellules est de 1100 μ m. Un premier test est effectué avec le système de mousses 1100 / 1100 / 1100. Puis, après le refroidissement complet du moteur, de la ligne d'échappement, des lignes de prélèvement... c'est-à-dire après 24 h, nous effectuons un second test avec le même système de mousses.

Résultat des tests

Pour ce test, le système filtrant est seulement calorifugé et il n'y a pas d'apport de chauffage extérieur. Cela signifie que la température des gaz est uniquement apportée par le fonctionnement normal du véhicule.

La Figure 6.16 présente l'évolution de la perte de charge en fonction du temps pour le système lors de la première et de la seconde utilisation. Ainsi, nous pouvons remarquer que la perte de charge lors de la première utilisation est inférieure à celle obtenue lors de la seconde utilisation. Les décrochages observés pour la courbe lors de la seconde utilisation à t = 10 min et t = 53 min sont dus à une fluctuation du nombre de trs/min. Les deux courbes présentées sur la Figure 6.18 ont une pente semblable. Cela signifie que l'accumulation et l'élimination

de la suie sur les systèmes lors de la première et de la seconde utilisation se fait à la même vitesse. De plus, il est intéressant de noter que la valeur de la perte de charge au début de la seconde utilisation est proche de la valeur de la perte de charge à la fin de la première utilisation (Figure 6.16).



Figure 6.16 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps lors de la phase 2 du test. $T_{moy} = 242^{\circ}C.$

La Figure 6.17 présente les courbes montrant la distribution de la taille des particules en fonction de leur nombre avant et après le système catalytique lors de la première et de la seconde utilisation de la mousse. Ainsi, lors de la seconde utilisation, le système est plus efficace car 59% des particules sont éliminées contre 41% lors de la première utilisation en gardant les conditions réactionnelles identiques par ailleurs.



Figure 6.17: Distribution du nombre de particules émises en fonction de la taille lors de la phase 2 du test. $T_{moy} = 242^{\circ}C$.

Discussion

Il semble que le système lors de la deuxième utilisation est plus efficace par rapport à un système neuf car il élimine 59% des particules au lieu de 41% en gardant les conditions réactionnelles similaires. En effet, lors de la première utilisation, la suie se dépose sur du SiC avec lequel elle a peu d'interaction. Tandis que lors d'une seconde utilisation, la suie est impactée sur un dépôt de suie sur lequel elle va adhérer facilement notamment grâce à la présence de la fraction SOF. Les hydrocarbures présents à la surface de la suie rendent les particules de suie collantes et adhésives et assurent une cohésion entre les particules. Ainsi, cela explique l'amélioration de l'efficacité de filtration²¹.

Ceci est schématisé sur la Figure 6.18. Etant donné que la pente de la courbe de perte de charge est semblable pour la première et la seconde utilisation et que le système lors de la seconde utilisation permet d'éliminer plus de particules, 59 contre 41 %, cela signifie que le taux de particules éliminé grâce à la combustion catalytique est plus important lors de la seconde utilisation par rapport la première utilisation.



Figure 6.18 : Schéma montrant le dépôt de la suie sur une mousse lors d'une première utilisation (A) et lors d'un seconde utilisation (B).

Cependant, lors des diverses expériences présentées dans ce chapitre, la régénération du catalyseur n'est jamais observée car les courbes de perte de charge en fonction du temps sont croissantes. Afin de mieux comprendre pourquoi la régénération n'a pas lieu, une étude par OTP et par MEB a été réalisée sur des mousses encrassées après test.

²¹ P. Russo, P. Ciambelli, V. Palma, S. Vaccaro, *Topics in Catalysis*, 22, 123-129, **2003**.

6.2.6. Etude du dépôt de suie sur les mousses

Oxydation en Température Programmée (OTP)

L'OTP (Oxydation en Température Programmée) consiste à faire subir à l'échantillon une montée en température sous gaz oxydant en suivant la formation des produits au cours de la réaction grâce à diverses techniques d'analyse. Cette expérience a été réalisée sur le micropilote décrit dans le paragraphe 2.1.1. du Chapitre 2 intitulé « Partie expérimentale ». L'OTP permet de connaître la gamme de température dans laquelle les échantillons brûlent. Les échantillons sont donc soumis à une montée en température de 5°C/min jusqu'à 700°C sous mélange réactionnel c'est-à-dire avec un débit total de 100 cm³/min sous 10% d'O₂ dilué dans l'hélium. L'OTP a été réalisée après un test sur banc à rouleaux avec le système de mousses 1750 / 1100 / 920 catalysé et non catalysé. Ainsi, nous évaluons la quantité et le type de carbone présent sur les mousses après test. La réaction étant réalisée avec 10% d'oxygène, donc largement en excès, le seul produit observé est CO₂. Les courbes de concentration de CO₂ en fonction de la température pour les mousses non catalysées sont présentées dans la Figure 6.19.



Figure 6.19 : OTP réalisée sur le système 1750 / 1100 / 920 non catalysé après un test sur banc à rouleaux. Température moyenne des gaz d'échappement : 262°C.

On remarque une différence entre l'allure de ces courbes. En effet, la courbe de la mousse 1750 est beaucoup plus large par rapport aux mousses 1100 et 920. La combustion s'étend sur environ 320°C pour la mousse 1750 contre 250°C pour les mousses 1100 et 920. La combustion débute à environ 300°C pour la mousse 1750 et à environ 400°C pour les deux autres mousses. De plus, il est visible sur ces courbes que la combustion de la suie présente sur la mousse 1750 se fait en deux étapes tandis que l'on observe un seul pic de combustion pour la suie présente sur les mousses 1100 et 920. Il semblerait que le type de suie de la mousse 1750 est une suie sur laquelle est adsorbée des hydrocarbures alors que pour la suie des mousses 1100 et 920, la combustion se fait en une étape qui correspond à l'oxydation du cœur carboné.

Donc, sur la première mousse (1750), on observe une quantité de carbone plus importante par rapport aux mousses suivantes 1100 et 920. De plus, la suie de la première mousse est composée d'un cœur carboné sur lequel sont adsorbés des hydrocarbures contrairement aux autres mousses sur lesquelles, la suie est composée uniquement d'un cœur en carbone. Les résultats obtenus pourrait être expliqués par l'hypothèse suivante : durant le test les particules de suie passent à travers le système filtrant et sont piégées d'une manière différente en fonction de la charge en SOF et en fonction de la porosité de la mousse. Sur la mousse la plus ouverte, il semblerait que les particules ou agglomérats contenant une grande partie de SOF ont été piégées. Les particules de plus faible taille ou contenant moins de SOF sont piégées à leur tour sur les mousses de porosité plus petite.

La Figure 6.20 présente les courbes de concentration de CO_2 en fonction de la température pour les mousses catalysées. L'allure de ces trois courbes est semblable car la combustion du carbone débute à environ 350°C et finit à 650°C. Nous remarquons tout de même une différence car le pic de combustion présent à 475°C pour la mousse 1750 s'estompe sur les mousses qui suivent. Le pic maximal de combustion est centré autour de 620°C pour la mousse de 920 contre 585°C pour les mousses de 1750 et 1100. Il semblerait que dans ce cas une grande partie des SOF piégées sur la mousse de 1750 µm a été brûlée par le catalyseur. La combustion a été également propagée vers le cœur carboné de ces particules diminuant ainsi la concentration de carbone sur la mousse. L'absence de SOF dans ce cas explique le décalage de la température de combustion vers les valeurs plus élevées. Le même phénomène est observé sur la mousse de 1100 µm. Par contre, la concentration et le profil de combustion de la suie sur la mousse de 920 µm restent identiques à ceux déjà observés sur la même mousse sans catalyseur. Ce phénomène pourrait être expliqué par le caractère plus dur des particules de suies déposées sur cette mousse, i.e. moins de SOF, qui nécessite une température de combustion plus élevée.



Figure 6.20 : OTP réalisée sur le système 1750 / 1100 / 920 catalysé après un test sur banc à rouleaux. Température moyenne des gaz d'échappement : 262°C.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Une étude par MEB a été réalisée sur des mousses ayant subi un test sur banc à rouleaux afin d'observer comment se dépose la suie sur les mousses de SiC en fonction de leur position dans le système catalytique et de la taille des cellules de la mousse. Le système catalytique étudié est le suivant 1750 / 1100 / 920. La Figure 6.21 présente une photographie de MEB pour une mousse de 1750 μ m neutre c'est-à-dire non catalysée et n'ayant subi aucun test sur banc à rouleaux. Nous pouvons observer la microstructure typique des mousses avec des cellules interconnectées.



Figure 6.21 : Photographie MEB réalisée sur la mousse 1750 avant un test sur banc à rouleaux.

La Figure 6.22 présente deux photographies de MEB réalisées sur une mousse de 1750 µm ayant subit un test sur banc à rouleaux. Ainsi, nous observons que le dépôt de la suie est uniforme et qu'il bouche en grande partie les cellules de la mousse. La photographie B de la Figure 6.22 montre une cellule en partie obstruée par la suie. Lorsqu'une couche de suie est déjà déposée sur le SiC alors la suie qui arrive se dépose sur la première couche de suie et non pas sur le SiC (Figure 6.22 B). Ainsi, la première couche agit comme un filtre, comme une accroche, un point d'ancrage. Ceci a été observé sur des mousses après test quelles soient catalysées ou non.



Figure 6.22 : Photographies MEB réalisées sur la mousse 1750 après un test sur banc à rouleaux. Température moyenne des gaz d'échappement : 283°C.



1750 µm

1100 µm

920 µm

Figure 6.23 : Photographies optiques réalisées sur le système 1750 / 1100 / 920 après un test sur banc à rouleaux (1 cm = 4500 μm). Température moyenne des gaz d'échappement : 283°C.

Nous remarquons que plus la taille des cellules de la mousse est petite plus la mousse est bouchée par la suie. Il semble que notamment pour la mousse de 920 μ m, la suie obstrue beaucoup trop les cellules. Ainsi, il apparaît clairement que la configuration du système doit être optimisée. Il faut en effet peut être remplacer la mousse de 920 μ m qui est responsable de la forte perte de charge par une mousse plus ouverte, par exemple 1100 μ m.

6.3. Conclusion

Ce chapitre est consacré aux résultats obtenus avec le système catalytique sur le banc à rouleaux. Ces tests permettent de valider en conditions réelles le système catalytique à base de platine supporté sur des mousses de carbure de silicium de structure β . L'efficacité du catalyseur est évaluée par la mesure de la perte de charge et par un système d'analyse des particules.

Une première étude a été réalisée sur la configuration du système de mousses. Deux configurations ont été étudiées la première à porosité fixe (1100 / 1100 / 1100) et la seconde à porosité variable (1750 / 1100 / 920). Le système à porosité variable s'est avéré plus efficace par rapport à un système à porosité fixe. On suppose en effet que dans ce cas, l'élimination de la suie se fait en deux temps. Dans un tel dispositif, la première mousse du système catalytique permet l'oxydation de NO en NO₂ mais ne retient pas une quantité significative de suie ce qui explique que le platine reste accessible. Tandis que dans un second temps, le système retient plus efficacement la suie qui est brûlée par le NO₂.

Une seconde étude a été réalisée afin de comprendre l'influence de la température des gaz d'échappement. Pour un système catalytique composé de trois mousses - 1750 / 1100 / 920 -,

nous avons observé que l'efficacité catalytique augmente lorsque la température augmente. De plus, il est apparu que la combustion catalytique débute à une température d'environ 250°C.

Une troisième étude nous a permis de montrer que le système catalytique qui a subit deux expériences consécutives est plus efficace par rapport à un système neuf. En effet, on suppose que l'efficacité de filtration est meilleure sur un système qui a été réutilisé.

Les études réalisées par OTP semblent indiquer que la nature de la suie retenue est différente en fonction de la porosité du système catalytique. La mousse de plus grand diamètre retient plus les agrégats avec une concentration de SOF plus élevée alors que la mousse à 920 μ m retient plus les petites particules de suie faiblement chargées en SOF. La présence du catalyseur permet d'éliminer une partie des SOF et des particules de suie sur les premières mousses mais cette action demeure peu efficace sur les suies de la dernière mousse qui sont plus dures.

Cependant, lors de tous ces tests, la régénération du système n'a pas été observée c'est-à-dire que la vitesse d'accumulation de la suie sur le système catalytique s'est toujours avérée plus importante que la vitesse de combustion catalytique. Il est tout de même intéressant de noter que le système développé au laboratoire pesant **60g** et ayant un volume de **275 ml** permet d'éliminer **72%** des particules lors d'un test réalisé à 283°C en moyenne avec un système 1750 / 1100 / 920 catalysé.

Conclusions et perspectives

Le Diesel connaît de plus en plus de succès. En effet, les moteurs Diesel sont bien connus pour leur robustesse, leur longévité mais également pour leur meilleur rendement de combustion qui implique une faible consommation de carburant. Cependant, les moteurs Diesel émettent des polluants tels que des NO_x et des particules de suies. Ainsi, la prise de conscience des effets néfastes de la pollution sur l'environnement a conduit les pouvoirs publics à adopter des normes standards d'émission.

Cette thèse est consacrée au développement d'un support à base de mousse de carbure de silicium (β -SiC) imprégnée de platine dans le cadre d'une application pour la dépollution des suies présentes dans les gaz d'échappement de voitures particulières à moteur Diesel. En effet, le matériau β -SiC sous forme de mousse alvéolaire présente de nombreux avantages par rapport aux supports classiques tels que l' α -SiC utilisé comme filtre à particules, c'est-à-dire, une importante surface spécifique, une légèreté accrue et une structure alvéolaire favorisant une distribution homogène des gaz et un bon contact solide-gaz.

Dans un premier temps, des tests modèles de combustion sont réalisés sur un micropilote. Ainsi en simulant les conditions de fonctionnement réelles, il est possible d'apprécier la capacité du catalyseur à favoriser la combustion de la suie. Dans un second temps, des tests ont été réalisés sur un banc à rouleaux. Ainsi, l'efficacité réelle du catalyseur est évaluée.

Les résultats obtenus ont permis d'aboutir aux conclusions exposées ci-dessous. Nous présentons également les différentes perspectives de développement.

Dans un premier temps, l'étude modèle a permis de montrer que la combustion de la suie avec un catalyseur du type Pt/ β -SiC est fortement influencée par la présence de NO. En effet, plus la concentration de NO dans le mélange gazeux augmente, plus la température de combustion catalytique de la suie diminue en présence d'oxygène. Sans NO, le catalyseur n'a aucun effet sur la combustion de la suie et ne permet donc pas de diminuer la gamme de température dans laquelle la suie brûle. Ainsi, le catalyseur agit en oxydant NO en NO₂ et c'est ensuite ce dernier qui oxyde la suie (Figure 7.1). Il faut noter que NO est formé en même temps que la suie dans le moteur et que sa concentration dans les gaz d'échappement oscille entre 50 et 1000 ppm¹. Les résultats obtenus ont montré que la combustion de la suie devient significative à partir d'une concentration de NO de l'ordre de 300 ppm.



Figure 7.1 : Schéma réactionnel de l'oxydation de NO et de la suie.

Nous avons aussi observé que la vitesse d'oxydation de la suie augmente lorsque la température augmente en bon accord avec les principes de la catalyse. Il semblerait que dans nos conditions l'étape limitante de la réaction est la capacité de la suie à interagir avec le NO_2 formé. De plus, il est important de noter que contrairement au catalyseur Pt/α -SiC, le catalyseur Pt/β -SiC ne se désactive pas après 4 expériences consécutives.

En conclusion, il est intéressant de noter que le taux de suie rejeté par un moteur Diesel s'étend de 0,035 à 0,12 g/km². Donc, si on considère un véhicule roulant à une vitesse de 90 km/h alors ce dernier émet **3 à 11 g/h** de suie. Nous avons montré que le catalyseur développé

¹ www.Dieselnet.com : Dieselnet technology guide, Diesel emissions, Gaseous emissions.

² www.peugeot-avenue.com

au laboratoire permet de brûler 14 mg suie/g cata/h à 300°C. Ainsi, 200 g du catalyseur 0,5%-Pt/ β -SiC élimine la suie à une vitesse de 3 g/h et pour 780 g de ce même catalyseur, il est possible de brûler la suie à une vitesse de 11 g/h.

Dans un second temps, les tests obtenus sur un banc à rouleaux avec un système catalytique à base de platine supporté sur des mousses de carbure de silicium de structure β permettent d'évaluer en conditions réelles le système catalytique.

Une première étude a été réalisée sur la configuration du système de mousses. Deux configurations ont été étudiées la première à porosité fixe (1100 / 1100 / 1100) et la seconde à porosité variable (1750 / 1100 / 920). Le système à porosité variable s'est avéré plus efficace par rapport à un système à porosité fixe. On suppose en effet que dans ce cas, l'élimination de la suie se fait en deux temps. Dans un tel dispositif, la première mousse du système catalytique permet l'oxydation de NO en NO₂ mais ne retient pas une quantité significative de suie ce qui explique que le platine reste accessible. Tandis que dans un second temps, le système retient plus efficacement la suie qui est brûlée par le NO₂.

Lors d'une seconde étude, nous avons observé que l'efficacité catalytique augmente lorsque la température des gaz d'échappement augmente. De plus, il est apparu que **la combustion** catalytique débute pour une température des gaz d'échappement d'environ 250°C.

Une troisième étude nous a permis de montrer que le système catalytique qui a subit deux expériences consécutives est plus efficace par rapport à un système neuf. En effet, on observe que l'efficacité de filtration est meilleure sur un système qui a été réutilisé.

Cependant, lors de tous ces tests, la régénération en continue du système n'a pas été observée c'est-à-dire que la vitesse d'accumulation de la suie sur le système catalytique s'est toujours avérée plus importante que la vitesse de combustion catalytique. Ceci est dû essentiellement à la faible température des gaz d'échappement qui ne permet pas au système d'atteindre sa pleine capacité de combustion comme lors des tests modèles.

Il est tout de même intéressant de noter que le système développé au laboratoire pesant **60 g** et ayant un volume de **275 ml** permet d'éliminer **72 %** des particules lors d'un test réalisé à 283° C en moyenne avec un système de trois mousses catalysées (1750 / 1100 / 920 µm).

Perspectives

Les travaux futurs pourraient consister d'une part, à modifier le système catalytique afin d'améliorer ses performances et d'autre part, à trouver un moyen de régénérer le catalyseur en continu.

Il semblerait que pour le système 1750 / 1100 / 920, la plus grande partie de la perte de charge est apportée par la mousse de 920 μ m et cela sans qu'il y ait une amélioration nette de la combustion. Donc, par la suite, nous envisageons d'axer nos travaux sur des systèmes avec des mousses dont la taille des cellules est plus grande, par exemple 1750 / 1100 / 1100 afin de trouver un bon compromis entre la filtration / combustion et les problèmes de perte de charge. Il est à noter qu'il est tout à fait possible de garder l'ancien système 1750 / 1100 / 920 si la combustion en continue des suies piégées est possible grâce à une augmentation de la température des gaz d'échappement. Il est aussi possible de travailler sur des **systèmes comportant plus de trois mousses**.

Nous développerons et testerons des catalyseurs contenant du cérium :

- Pt/CeO₂/β-SiC
- Pt/β-SiC-Ce : le platine est imprégné sur une mousse de β-SiC ayant comme additif du cérium.

En outre, un four sera placé sur la ligne d'échappement afin de réaliser la combustion des particules de suie à une **température contrôlable et homogène**.

Enfin, nous pensons reproduire les **cycles normalisés** afin de mieux se positionner par rapport aux taux d'émission autorisés.