



Etude de la combustion des suies Diesel: Impact du cérium sur les espèces oxygénées adsorbées. Study of the Combustion of the Diesel Soot: Impact of the Cerium on the Oxygenated Adsorbed Species.

M. Nawdali^{1,*}, H. Ahlafi², I. Zarguili¹, J. Toyir¹, H. Zaitan³, D. Bianchi⁴

¹Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC), FST-Equipe de Recherche en Procédés pour l'Energie et l'Environnement (EPEE). Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté Polydisciplinaire de Taza-B.P 1223-Taza, Maroc

²Laboratoire de Chimie et de Biologie Appliquées à l'Environnement, Equipe de Matériaux et Catalyse Appliqués, Université Moulay Ismail Meknès- Maroc

³Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC) – Equipe Chimie Douce, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences et Techniques, B.P. 2202 – Route d'Imouzzer, Fès, Maroc.

⁴Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), UMR 5256 CNRS, Université Claude Bernard Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France.

Received 17 Feb 2016, Revised 09 Mar 2016, Accepted 17 Mar 2016

*Corresponding author. E-mail: nawdali@yahoo.fr: (M. Nawdali): Phone: (+212) 0661494560.

Abstract

The combustion of the Diesel soot from fuel with or without cerium is a process still poorly mastered. The objective of the present work is to compare the combustion of a cerium contained-soot (SACe) and soot without cerium (SNACe) in the experimental conditions, continuously monitoring the composition of the gases from the combustion and the temperature of the soot. We have shown that soots SACe and SNACe are burned when the temperature is increased following a process consisting of three phases: a combustion in chemical regime at low temperatures followed by the ignition and then a second phase of combustion in chemical regime at high temperatures. The characterizations, using the Temperature Programmed Desorption (TPD) experiments conducted on the soot collected in the exhaust system from a Diesel engine running with fuel containing 50 ppm of cerium and 350 ppm of sulfur, have permitted to clarify the impact of this cerium on the nature, reactivity and stability of the superficial oxygenated adsorbed species (denoted by C_xO_y) by comparison to the soot without cerium SNACe. After TPD on SACe to $T > 1000K$, the formation of SO_2 (decomposition of $Ce_2(SO_4)_3$), as well as the production of CO_2 and CO were observed. The material balance of sulfur indicates that a significant amount of S is still incorporated in the soot particles in a very stable species form Ce_2O_2S revealed by the TPD experiments according to the literature data. The decomposition of $Ce_2(SO_4)_3$ appears to be an important step for the catalytic oxidation of the cerium contained-soot SACe.

Keywords: Oxidation, Diesel soot, oxygenated species, cerium.

Résumé

La combustion des suies Diesel à partir de gasoil additivé ou non est un processus encore mal maîtrisé. L'objectif du présent travail est de comparer la combustion d'une suie additivée au cérium (SACe) et d'une suie non additivée (SNACe) dans les conditions expérimentales permettant de suivre en continu la composition des gaz issus de la combustion et la température de la suie. Nous avons montré que les suies SACe et SNACe sont brûlées lors d'une augmentation de la température suivant un processus formé de trois phases : une combustion en régime chimique à basses températures suivie de l'ignition puis d'une deuxième phase de combustion en régime chimique à hautes températures. La caractérisation, à l'aide des expériences de désorption à température programmée (DTP), de la fraction en cérium de la suie additivée collectée dans la ligne d'échappement d'un

moteur Diesel fonctionnant avec un gazole contenant 50 ppm en cérium et 350 ppm en soufre ont permis d'élucider l'impact du cérium sur la nature, réactivité et la stabilité des espèces oxygénées superficielles (C_xO_y) par comparaison à la suie sans cérium. Après DTP sur SACe et à $T > 1000K$, la formation de SO_2 (décomposition de $Ce_2(SO_4)_3$), ainsi que la production de CO_2 et CO ont été observées. Le bilan matière en soufre indique qu'une quantité significative de S reste incorporée dans les particules de suie sous forme d'espèces très stables Ce_2O_2S révélées par les expériences de DTP conformément aux données de la littérature. La décomposition de $Ce_2(SO_4)_3$ semble être une étape importante pour l'oxydation catalytique de la suie SACe.

Mots clés: Oxydation, suies Diesel, espèces oxygénées, cérium.

1. Introduction

La pollution automobile est un grand phénomène de société et de nombreux chercheurs travaillent à sa réduction. Dans les années 80, un grand pas a été franchi en équipant les voitures à essence d'un pot catalytique. Ainsi, les gaz d'échappement traversent des catalyseurs contenant des canaux de 1 mm^2 de section. Au contact de métaux précieux (Pt, Pd et Rh) sur les parois de ces canaux, près de 95 % des substances nocives (Hydrocarbures, CO, NO, NO_2) réagissent pour former des espèces inertes : CO_2 , N_2 et H_2O . Le plus grand problème des moteurs Diesel est la formation de suies appelées communément "particules". En effet, celles-ci étant composées notamment d'hydrocarbures adsorbés (cancérogènes et mutagènes) sont très nocives pour la santé humaine [1, 2]. La technologie industrielle utilisée pour collecter ces particules consiste à les piéger dans des filtres en céramiques de type carbure de silicium (SiC), suivie de régénérations par oxydation périodique pour éviter toute augmentation de la pression dans la ligne d'échappement automobile [3–5]. Les suies peuvent s'oxyder pour former du CO_2 , CO et H_2O à des températures élevées (600–700 °C) qui ne sont pas atteintes dans le pot d'échappement (400 °C). Pour diminuer de manière significative la température de la régénération et protéger le filtre, des composés organométalliques à base de cérium peuvent être ajoutés au carburant. Plus récemment, il a été montré que la phase de régénération dépend de plusieurs paramètres tels que la géométrie et la nature du filtre, du flux gazeux et de la vitesse de filtration [6]. Il y a eu de nombreuses études dans le passé concernant l'oxydation de suies [7–11], les premiers travaux ont commencé par l'oxydation des filaments de carbone [12], les tiges de carbone ou de graphite [13, 14], les chars de charbon [15] et les suies dans une flamme [16, 17]. La combustion de suies est une réaction catalytique très similaire aux réactions classiques en catalyse hétérogène de type gaz \leftrightarrow solide [18–21] et il y a une parfaite analogie dans le vocabulaire employé pour décrire les étapes élémentaires impliquées dans ces réactions, telles que les sites actifs et la vitesse d'adsorption de O_2 [18, 22]. Très peu d'études détaillées sur la cinétique d'oxydation des suies ont été réalisées [18, 23]. Il est important de corrélérer la vitesse formelle d'oxydation avec les paramètres cinétiques des étapes élémentaires impliquées dans le mécanisme d'oxydation, conformément à une approche micro cinétique en catalyse hétérogène [24]. Un mécanisme généralisé, pour l'oxydation catalytique et non catalytique des matériaux carbonés a été proposé [22, 24–26]. Pour adsorber l'oxygène, ce mécanisme fait apparaître le rôle essentiel des sites liés aux défauts de surface. En présence d'oxygène dans le mélange réactif, ces sites sont oxydés pour former des espèces oxygénées superficielles symbolisées par C_xO_y [22, 24–26]. La nature et la quantité de ces espèces à la surface dépendent des conditions expérimentales (pression partielle d' O_2 , température d'adsorption/réaction, rapport catalyseur/suie) [27]. La formation du CO_2 est envisagée comme produit d'une réaction séquentielle d'oxydation [22, 26]. Le rôle d'un catalyseur pendant l'oxydation de la suie est de favoriser l'adsorption d' O_2 et/ou la formation des espèces C_xO_y , sans changer considérablement le mécanisme cinétique : c.-à-d., l'énergie d'activation de la réaction est très peu affectée [22].

La présente étude représente la première partie d'une approche d'étude micro cinétique de cette oxydation catalytique de suies Diesel. Nous avons cherché à faire apparaître dans une première étape certains facteurs pouvant affecter la combustion des suies, comme par exemple le mode de combustion des suies à l'état brute lors d'une montée en température, la masse des suies brûlées, la pression partielle d'oxygène sur l'ignition lors de la combustion, l'effet de la masse de suie brute sur l'ignition et aussi la caractérisation des espèces oxygénées adsorbées à la surface des suies. Ces caractérisations ont été réalisées à l'aide des expériences de la désorption à température programmée (DTP) et de l'oxydation à température programmée (OTP) afin d'élucider l'impact du cérium sur la nature, la réactivité et la stabilité des espèces C_xO_y . Dans la présente étude, les expériences de DTP et OTP réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse comme détecteur, ont été employées comme principales méthodes analytiques.

2. Expérimentation

2.1. Préparation des suies Diesel

Les suies Diesel ont été obtenues sur un banc d'évaluation catalytique Diesel équipé d'un moteur Volkswagen ayant une chambre cylindrée de type 1,9 - L qui fonctionne avec une puissance de 81 kW (225 N m à 1700 tr/min). L'utilisation d'un carburant contenant 350 ppm de soufre et sans cérium comme additif, conduit à l'obtention d'une suie Diesel non additivée (SNACe). L'ajout de cérium sous forme de $Ce_2(SO_4)_3$ comme additif dans le carburant (fourni par la société Rhodia, 50 ppm en poids dans le carburant) permet d'obtenir une suie Diesel additivée au cérium (SACe). Les suies ont été collectées sur des filtres à particules à base de carbure de silicium (SiC) placés dans la ligne d'échappement de gaz. Un nouveau filtre (SiC) a été utilisé pour chaque suie formée avec une vitesse de moteur et une charge respectives de 2500 tr/min et 50 N m. Ces conditions limitent la quantité de composés organiques volatils (COVs) dans la suie (la température du filtre est d'environ 493 K) et augmentent la teneur de la suie en cérium [28]. Sakurai et coll [29] ont montré que la formation des espèces COVs dans la suie Diesel est principalement due à l'huile de graissage non brûlée.

2.2. Caractérisation des suies Diesel

Les teneurs des suies en carbone, oxygène et en soufre ont été déterminées par analyse élémentaire (table 1). Les quantités des composés organiques volatils (COVs) (masse de suie éliminée après traitement sous air à 473 K pendant 2 heures) et de cendre (quantité de matière qui reste après combustion totale sous air à 1173 K) ont été mesurées suivant une méthode gravimétrique (table 1). La surface BET des suies avant et après élimination des espèces COVs a été mesurée par une méthode conventionnelle: adsorption de N_2 à 77 K, selon une méthode volumétrique statique (table 1). Seule la suie SACe a fourni une quantité significative de cendres. La quantité de soufre associée à la suie SACe est plus élevée que celle obtenue sur la suie SNACe, montrant l'impact de l'additif cérium. Les teneurs, en soufre, des suies Diesel sont en bon accord avec les données de la littérature : 1,13% pour une suie non catalysée (sans additif cérium) [30] et 2,2% pour une suie Diesel contenant du cérium [31].

Table 1 : Caractérisations de base des suies

Propriétés	SNACe	SACe
Carbone (%)	82,6	64,1
Oxygène (%)	6,3	12,4
Soufre (%)	1,02	2,7
Cérium (%)	-	12,1
Composés organiques volatils (COVs) (%)	5	4
Cendres (%)	$\sim 2,10^{-2}$	18
Surface BET (m^2/g), avant élimination des VOC ^a	139	215
Surface BET (m^2/g), après élimination des VOC ^b	179	239

^aMise sous vide à 373 K pendant 2 h.

^bMise sous vide à 473 K pendant 2 h.

2.3. Systèmes analytiques et protocoles opératoires

Le système analytique, utilisé pour étudier les réactions d'adsorption/désorption, a été décrit en détail précédemment [32]. Il permet d'étudier l'adsorption des gaz tels que O_2 , CO et CO_2 à différentes températures d'adsorption T_a , l'oxydation isotherme, l'oxydation à température programmée (OTP) et les expériences de DTP. Des débitmètres massiques permettent de contrôler trois débits gazeux (gamme 100 – 1000 cm^3/min) de composition connue sous une pression totale égale à une atmosphère. Les permutations rapides et contrôlées entre différents gaz, à température constante du type : $He \rightarrow 1\% O_2/He$, pour étudier la combustion de la suie en isotherme ou à température variable sont assurées par des vannes spécifiques. Une masse de suie de l'ordre de 10 à 300 mg est déposée sur une couche de laine de quartz placée dans un microréacteur de quartz d'un volume d'environ 1 cm^3 . La température du réacteur est mesurée par un thermocouple capillaire de type K (diamètre de 0,25 mm) plongé dans le solide. Un four à résistance électrique, de faible inertie et contrôlé par un système de programmation et de régulation électroniques, permet des montées linéaires de température (1 à 5 K/s) entre 298 K et 1273 K ou de maintenir la température constante. La composition du mélange gazeux (en fractions molaires) à la sortie du réacteur est déterminée par un spectromètre de masse quadripolaire (avec une fréquence d'analyse de 0,66 Hz) après une étape de calibration à l'aide des mélanges de gaz de compositions connues. Les

gaz analysés au cours de cette étude sont : H_2 , He, CH_4 , H_2O , CO, O_2 et CO_2 . L'adsorption de O_2 et les expériences de désorption à température programmée (DTP) ont été réalisées comme suit : approximativement 0,3 g de suie qui a été légèrement comprimée pour diminuer son volume apparent est placée dans le microréacteur et chauffée sous hélium à une température $T \leq 523$ K (selon la suie) pendant 2 h afin d'enlever les composés organiques volatils. L'échantillon est ensuite refroidi sous hélium jusqu'à 300 K, une désorption à température programmée (30–50 K/min) est exécutée pour caractériser les espèces oxygénées stables de surface (C_xO_y). Après DTP, le solide est refroidi sous hélium jusqu'à la température ambiante et une permutation He \rightarrow 1% O_2 /1% Ar/He (débits gazeux dans la gamme 100 – 250 cm^3/min) est effectuée pour adsorber l'oxygène pendant une durée t_a . L'argon sert comme gaz traceur pour marquer le début de l'adsorption. Si une quantité significative de O_2 est adsorbée (décalage net entre les signaux de Ar et de O_2). Une DTP sous He est exécutée pour caractériser les espèces d'oxygène adsorbées.

3. Résultats et discussion

3.1. Combustion des suies brutes lors d'une augmentation de la température

Nous avons cherché à déterminer les processus mis en jeu lors de la combustion des suies: SACe et SNACe. Une masse de suie ($m \approx 10$ mg) est placée à 25°C dans un débit de 30% O_2 /He (500 cm^3/min) puis la température est linéairement augmentée (50°C/min) jusqu'à 700°C (OTP).

La figure 1 montre, pour la suie SACe (masse de 10,4 mg), l'évolution de la composition du mélange gazeux en sortie du réacteur et la température de la suie au cours de l'expérience. Deux pics de production de CO et de CO_2 et un pic de consommation d' O_2 sont observés indiquant la combustion brusque de la suie. Ces pics sont associés à un pic de température (ignition) légèrement décalé par rapport à la détection des gaz.

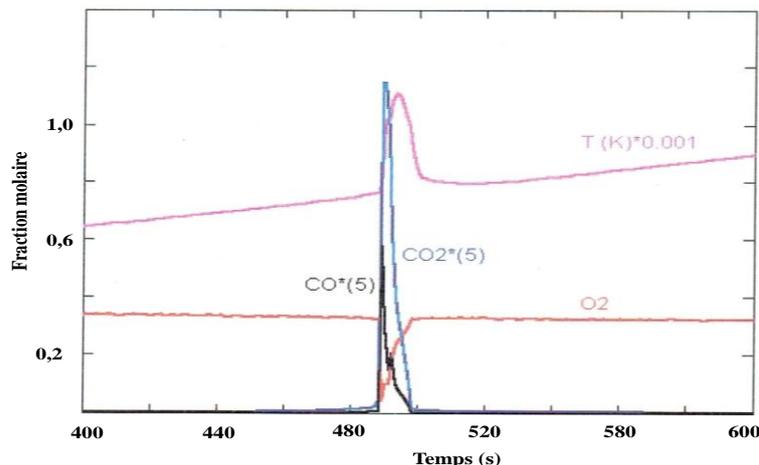


Figure 1: OTP de la suie SACe: décalage du pic de température par rapport aux pics de CO et CO_2 .

La figure 2 montre que les pics de CO et de CO_2 sont précédés et suivis d'une combustion plus progressive de la suie. La combustion comprend donc trois phases: (a) une combustion contrôlée à partir de 400°C associée à une augmentation progressive de CO et de CO_2 (combustion en régime chimique), (b) l'ignition de la combustion vers 480-500°C et (c) une deuxième phase de combustion en régime chimique après l'ignition/inflammation. Les quantités de CO et de CO_2 formés et d' O_2 consommé sont données dans la table 2. Il peut être observé un rapport $CO_2/CO = 3,4$. La température d'ignition T_1 correspond à celle associée à un saut brusque de la fraction molaire de CO_2 .

Le bilan massique en C est en bon accord avec la masse initiale de la suie et la formation des cendres qui représentent environ 0,8 mg. La quantité de O_2 consommée pendant l'ignition est similaire à celle ayant réagi pour former CO et CO_2 et environ 85% de la suie brûle dans la phase d'ignition.

Les processus de combustion pour 11 mg de suie SNACe sont analogues à ceux de la suie SACe (présence des trois phases) (figure 3). Toutefois, l'ignition est observée pour une température nettement plus haute 888 K. Le bilan en C est en accord avec la masse de la suie. Le rapport $CO_2/CO = 0,86$ est nettement différent de celui de la SACe. La production de CO est plus importante pour la suie SNACe et la quantité de O_2 consommée lors de l'ignition (341 μmol d' O_2) est similaire à celle ayant réagi pour former CO et CO_2 . Il peut être noté la présence de deux pics de CO_2 et CO pendant l'ignition associés à deux pics de consommation d' O_2 . Environ 80% de la suie brûle pendant l'ignition.

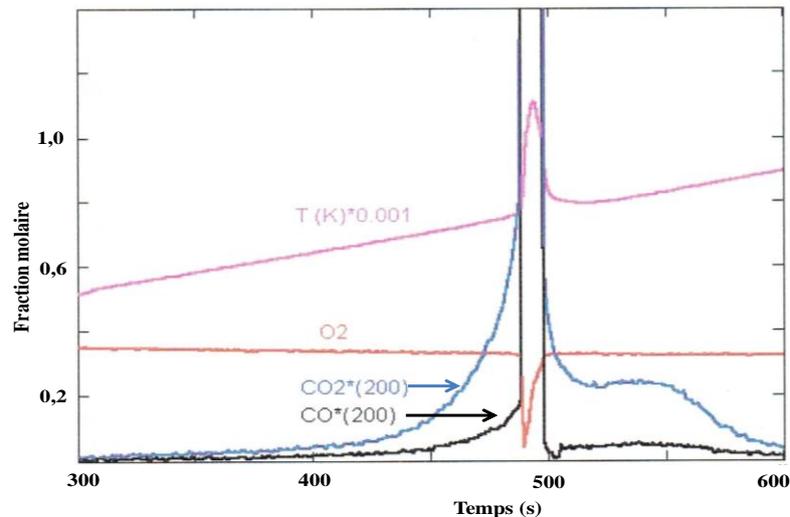


Figure 2: OTP de la suie SACe: zone de consommation d'oxygène.

Table 2: Bilan pour la combustion des suies avec 30% O₂/He.

Suie	Masse (mg)	CO (μmol/g)	CO ₂ (μmol/g)	Bilan en C (mg)	O ₂ (μmol), pic à l'ignition	T _i (K)	ΔT _i (K)
SACe	10,4	180	622	9,6	544	765	344
SNACe	11,0	405	339	9,0	341	888	94

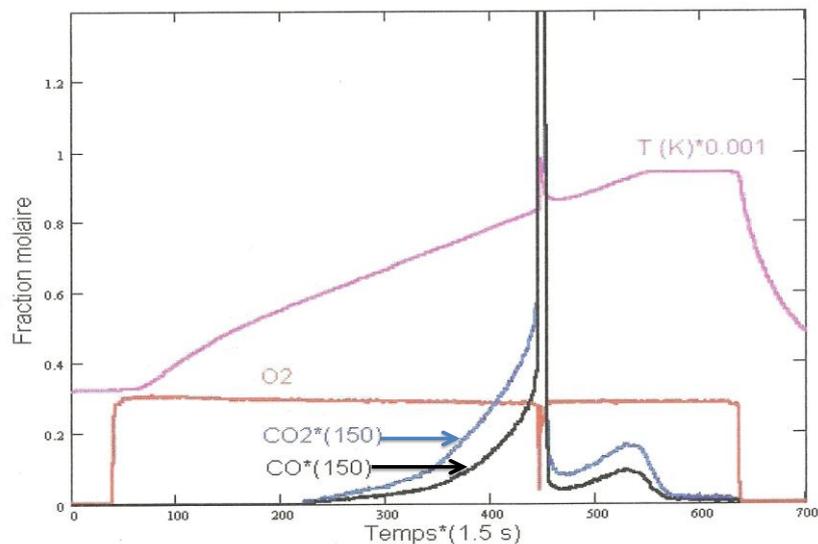


Figure 3: OTP de la suie non additivéeSNACe: présence de trois phases de combustion.

3.2. Effet de la pression partielle d'O₂ sur l'ignition

L'objectif est de déterminer, pour un débit de gaz donné, la pression partielle d'O₂ conduisant à une disparition du phénomène d'ignition. Ceci permettrait de comparer plus facilement la réactivité des suies. Une masse de suie est placée sous un débit de 500 cm³/min d'un mélange x%O₂/He (x < 30) puis une OTP est réalisée.

La figure 4 donne les fractions molaires de CO et de CO₂ en fonction du temps ainsi que la température pour des combustions de SACe avec x = 6 et x = 30. On constate que l'ignition est encore présente (vers 800 K) pour x=6. La quantité de CO₂ formée lors de la troisième phase de combustion (pic de CO₂ vers 700 K) augmente lorsque la pression d'O₂ diminue. En comparant la production de CO₂ en régime chimique pour les deux mélanges, il peut être observé qu'à une température donnée, les fractions molaires de CO₂ (rapport ≅ 1,5 à 750 K) ne sont pas dans le rapport des pressions partielles d'O₂. Une OTP avec un mélange à 2%O₂ a montré que la combustion présente encore une faible ignition vers 810 K. La table 3 regroupe les bilans pour la suie SACe en présence des mélanges 2%, 6% et 30%O₂/He.

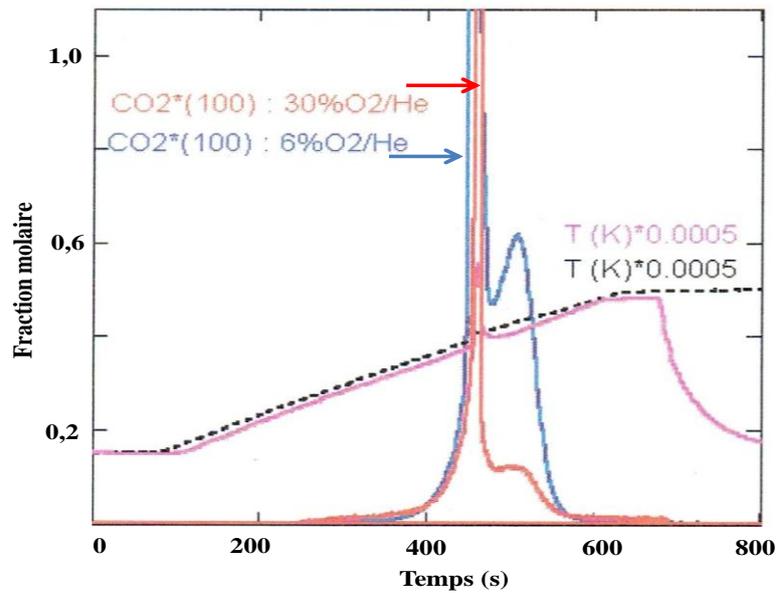


Figure 4: OTP en présence des mélanges 6 et 30% O₂/He de la suie SACe.

Table 3: Bilan pour la combustion de la suie SACe avec des mélanges x% O₂/He.

Suie	Masse (mg)	CO (μmol/g)	CO ₂ (μmol/g)	CO ₂ /CO	O ₂ (μmol)	T _i (K)	ΔT _i (K)
30% O ₂ /He	10,4	180	622	3,4	544	765	344
6% O ₂ /He	11,3	125	442	3,5	535	800	85
2% O ₂ /He	11,0	136	495	3,6	520	810	66
1% O ₂ /He	10,0	117	454	3,9	498	Pas d'ignition	0

La figure 5 montre qu'une combustion de suie avec un mélange 1% O₂/He conduit à la suppression du phénomène de l'ignition. Toute la suie est brûlée très progressivement en régime chimique sans pic de température. L'oxygène est presque entièrement consommé. Le profil du pic de CO₂ est caractérisé par une plus grande quantité de CO₂ produite dans la phase ascendante du pic, que dans la phase descendante.

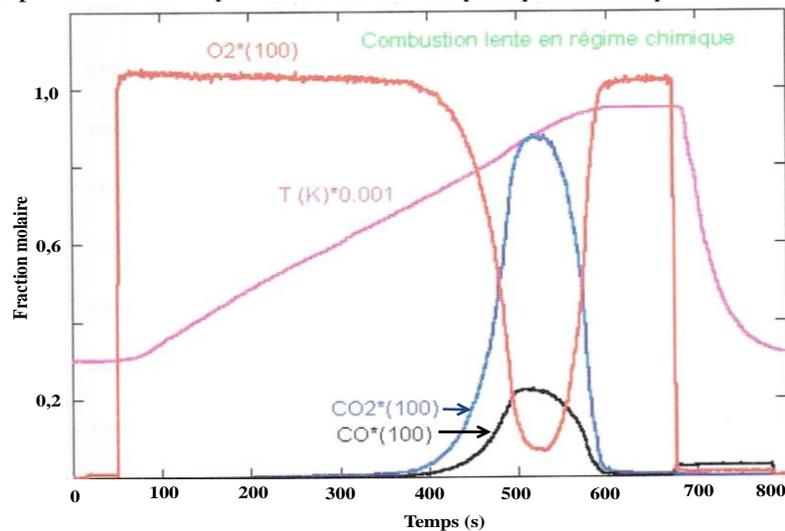


Figure 5: OTP de la suie SACe en présence de 1% O₂/He (combustion lente en régime chimique).

Pour la combustion de la suie SNACe avec x=6, les courbes de productions de CO₂ et de CO présentent un profil complexe composé de deux pics associés à deux pics de consommation d'O₂ (figure 6). Les pics de température sont très faibles. Une diminution de la teneur en O₂ (x=2) conduit à un pic de CO₂ bien défini vers T = 700 K. Les quantités de chaque composé sont données dans la table 4.

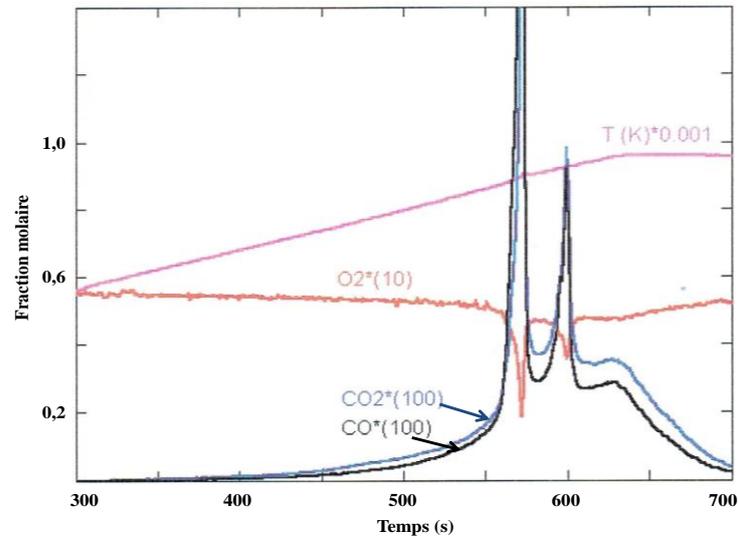


Figure 6: OTP de la suie SNACe en présence du mélange 6%O₂/He.

Table 4: Bilan pour la combustion de la suie SNACe avec des mélanges x% O₂/He.

	Masse (mg)	CO (μmol)	CO ₂ (μmol)	CO ₂ /CO	O ₂ (μmol O ₂)
6% O ₂	10,3	307	309	1	862
2% O ₂	10,7	265	344	1,3	604

3.3. Impact de l'additif cérium sur l'oxydation des suies Diesel

Après traitement sous hélium à 523 K, pour éliminer les composés organiques volatils (COVs), une OTP est conduite en présence d'un mélange 28% O₂/He (débit du flux gazeux : 500 cm³/min, vitesse de montée en température sous une vitesse de montée en température de 50 K/min et une masse de la suie SACe égale à 10,4 mg. La figure 7 montre les courbes de formation de CO₂, CO, SO₂ et la consommation d'O₂ pendant l'OTP. Il peut être observé que les productions de CO₂ et de CO augmentent progressivement au fur et à mesure que la température d'oxydation T₀ augmente jusqu'à ce qu'un saut brusque de température se produise à 753 K. Ce saut brusque de température est défini comme étant la température d'ignition (T_i) de la suie [18]. Ce processus d'ignition est associé :

- (i) aux pics étroits de production de CO et de CO₂ et à la consommation de O₂ (figure 7, courbes (a–c))
- (ii) une grande exothermicité de la combustion : ΔT = 269 K (figure 7, courbe e)
- (iii) une production significative de SO₂ : 548 μmol de SO₂/g de suie (figure 7, courbe d).

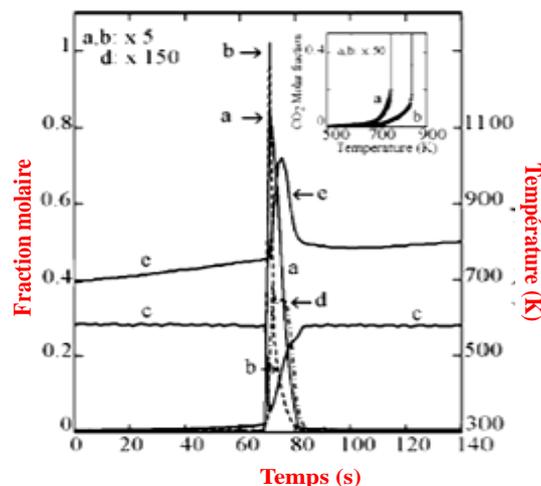


Figure 7 : Oxydation de la suie SACe pendant une augmentation de température (50 K/min) avec le mélange 28% O₂/He : CO₂ (courbe a), CO (courbe b), O₂ (courbe c), SO₂ (courbe d) et température (courbe e). Zone agrandie : Comparaison de la production de CO₂ durant OTP pour T₀ ≤ T_i sur les suies SACe (courbe a) et SNACe (courbe b).

Le rapport de CO_2/CO pendant l'oxydation de la suie est de 3,4. La combustion de la suie SNACe (10,3 mg), réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour la suie SACe, conduit aux mêmes observations expérimentales sans production de SO_2 . Cependant, pour une température inférieure à celle de l'ignition, la vitesse d'oxydation de la suie est lente pour SNACe que pour SACe (spectre a pour SACe et spectre b pour SNACe, figure insérée dans la figure 7) et l'ignition est détectée à haute température ($T_i=839$ K). Le rapport CO_2/CO pour SNACe est de 0,84, ce qui montre que l'additif cérium favorise la production du CO_2 . Les observations expérimentales de la figure 7 dépendent fortement des conditions expérimentales (la pression partielle d' O_2 , le débit du flux gazeux, la vitesse de montée en température). Cependant, ces résultats montrent clairement que la présence du cérium favorise l'oxydation de la suie et fait diminuer la température d'ignition (T_i) d'environ 90 K. Ces différences au niveau de la combustion des deux suies sont attribuées aussi bien à la présence de l'additif cérium qu'à la nature et à la réactivité des espèces oxygénées de surface (C_xO_y) présentes dans les deux suies.

3.4. DTP de SACe après traitement sous He à 500 K

La figure 8 donne le spectre de DTP obtenu sur la suie SACe après désorption à 500 K sous hélium des composés organiques volatils. Un pic de production de SO_2 , associé à un épaulement large situé vers les plus basses températures (~ 688 K) (quantité totale = $205 \mu\text{mol}$ de SO_2/g), est observé à $T_m = 843$ K (figure 8, courbe c). La courbe b de la figure 8 montre que CO est formé dans deux régions : un premier pic de CO ($327 \mu\text{mol}$ de CO/g) observé à $T_m = 864$ K est détecté en même temps que le pic de SO_2 et deux autres pics non résolus de CO, sont observés à $T_m = 1100$ K et à $T_m = 1244$ K qui représentent $2107 \mu\text{mol}$ de CO/g . Un pic bien défini de production de CO_2 apparaît à $T_m = 905$ K, associé à un pic de faible intensité sous forme d'épaulement situé aux plus hautes températures (~ 985 K) ($2174 \mu\text{mol}$ de CO_2/g). A $T_d > 1100$ K, une faible production d'hydrogène ($53 \mu\text{mol}$ de H_2/g) est détectée (figure 8, courbe d). Le bilan de la quantité de matière de l'oxygène représente $\sim 11,5$ % en poids de la masse de la suie, en bon accord avec les résultats de l'analyse élémentaire (table 1). Ces résultats montrent que la fraction des espèces oxygénées superficielles, provenant de la préparation de la suie, est essentiellement éliminée sous He et/ou décomposée pendant la DTP et que l'oxygène en excès est lié à la décomposition des composés à base de cérium.

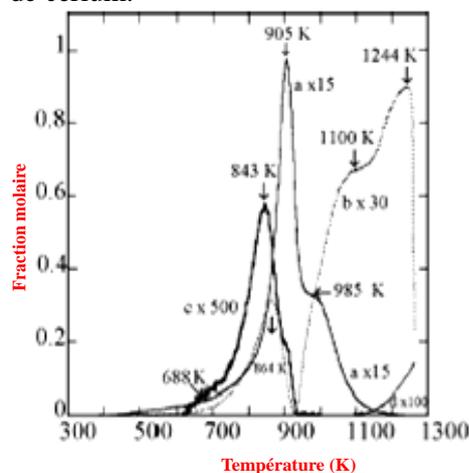


Figure 8 : Spectre de DTP pour la suie SACe : CO_2 (courbe a), CO (courbe b), SO_2 (courbe c) et H_2 (courbe d).

3.5. DTP de la suie SNACe

Le spectre DTP obtenu, après traitement de la suie SNACe sous hélium à 423 K (figure 9), est plus complexe que celui enregistré pour la suie SACe. Un pic de SO_2 ($132 \mu\text{mol}/\text{g}$) est détecté à $T_m = 585$ K (courbe c, figure 9) accompagné d'au moins quatre pics de CO_2 fortement superposés et observés à 680, 840, 935 et 1010 K (figure 9, courbe a) (quantité totale: $1100 \mu\text{mol}/\text{g}$). La courbe b de la figure 9 montre la production de CO sous forme d'un pic large ayant un maximum à 990 K, accompagné de deux épaulements de faibles intensités, situés à ~ 750 et ~ 850 K (quantité totale: $1438 \mu\text{mol}/\text{g}$). Il peut être noté que le pic de CO, qui apparaît aux plus hautes températures, est détecté à une température inférieure à celle du pic de CO formé sur la suie SACe et que la formation d'hydrogène ($127 \mu\text{mol}/\text{g}$) est observée à une température de désorption $T_d > 940$ K (figure 9, courbe d). Le bilan de la quantité de matière de l'oxygène est de 5,9 % en poids de la masse de la suie, en bon accord

avec les résultats de l'analyse élémentaire (table 1). Le taux de recouvrement de la surface de la suie par les espèces oxygénées superficielles (C_xO_y) a été évalué à $\sim 0,9$.

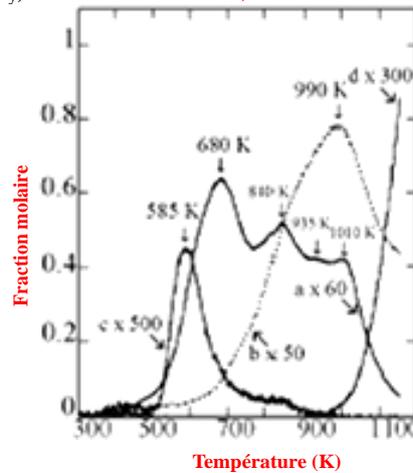


Figure 9 : Spectre de DTP (50 K/min) pour la suie SNACe : CO_2 (courbe a), CO (courbe b), SO_2 (courbe c) et H_2 (courbe d).

Les profils des pics de CO et de CO_2 , obtenus par DTP sur la suie SNACe (figure 9), sont en bon accord avec les données de la littérature, obtenus sur des solides à base de carbone. En général, plusieurs pics superposés de CO_2 sont détectés entre 400 K et 900 K et CO est produit sous forme d'un pic large situé entre 400 K et $T > 1100K$ avec des épaulements distincts situés de part et d'autres [33–39]. Ces pics sont essentiellement attribués à des différentes espèces C_xO_y produisant CO_2 (carboxyliques et lactones) et CO à basses températures (carbonyles, cétones, esters), alors qu'à $T_d > 600$ K, des espèces carboxyliques, anhydrides, quinone, semi-quinone et pyrone ont été considérées [33–41]. Haydar et coll [33] ont montré sur plusieurs solides à base de carbone que les valeurs de l'énergie d'activation de désorption E_d de sept espèces C_xO_y se décomposant en CO_2 sont dans la gamme : 28–77 kcal/mol et sept autres espèces C_xO_y se décomposant en CO sont dans la gamme : 34–90 kcal/mol. Les observations obtenues sur la suie SNACe (figure 9) sont en bon accord avec ces données de la littérature [33–41]. Il existe des espèces oxygénées superficielles moins stables produisant CO_2 (lactones) et CO (carbonyles) associées aux plus petites valeurs de T_d et des espèces fortement stables produisant CO à hautes températures (quinones, semiquinones, et pyrone). Pour la suie SACe (figure 8), il y a aussi une grande analogie avec les données de la littérature, notamment l'existence de plusieurs pics de désorption de CO et de CO_2 (pics de CO_2 à $T_d < 700$ K et pic large de CO à hautes températures). Les particularités du profil du spectre DTP de la suie SACe, en raison de la présence de l'additif de cérium, sont :

- (i) pic étroit de CO_2 détecté à $T_d = 905$ K et situé entre les deux pics de CO à $T_d = 864K$ et $T_d = 1100K$
- (ii) la production de SO_2 (pic à $T_d = 843$ K) simultanée au pic de CO à 864 K.

Ceci peut être interprété par la formation d'espèces C_xO_y en raison de la présence du cérium et leur transformation en CO_2 par désorption et/ou par oxydation [33–41] par des espèces oxygénées liées aux particules à base de cérium. L'hypothèse de l'oxydation de la suie est appuyée par le fait que le pic de CO_2 est observé à une température légèrement plus élevée que celle du maximum du pic de SO_2 issu de la décomposition de $Ce_2(SO_4)_3$ qui doit produire O_2 , selon la réaction (9), alors qu'aucune formation de O_2 n'a été observée pendant la DTP. La formation de CO_2 semble se produire selon la réaction :



Ceci est probablement dû à l'impact de l'additif de cérium pour favoriser la sélectivité de la combustion des suies en CO_2 .

3.6 Adsorption d'oxygène à 300 K sur les suies ayant subi des DTP

Après DTP jusqu'à $T_d = 1100$ K, l'échantillon est refroidi sous hélium à $T_a = 300$ K et un mélange 1% $O_2/1\%$ Ar/He ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$ à la pression atmosphérique) est introduit dans le réacteur pour adsorber l'oxygène (figure 10A). Il y a un décalage entre les courbes d'argon et d'oxygène, ce qui indique que l'oxygène est adsorbé sur la suie (la fraction molaire de O_2 reste nulle pour plusieurs secondes). Cette adsorption est exothermique car un saut brusque de température est enregistré au cours de l'adsorption ($\Delta T_{max} = 27$ K). La quantité de O_2 consommée est $Q(O_2) = 156 \text{ } \mu\text{mol/g}$ et la mise en contact de la suie avec le mélange 1% O_2/He entraîne une

faible production de CO (3 $\mu\text{mol/g}$) pendant les premières secondes d'adsorption. Une permutation 1% O₂/1% Ar/He \rightarrow He conduit à une désorption d'une faible quantité de O₂ (\sim 3 $\mu\text{mol/g}$) (figure 10B) qui correspond probablement à l'oxygène réversiblement adsorbé dans les micropores de la suie. La quantité de O₂, irréversiblement consommée par la suie, est de 153 $\mu\text{mol/g}$; cette quantité est de 248 $\mu\text{mol/g}$ pour la suie SACe ayant subi une DTP jusqu'à 1300 K.

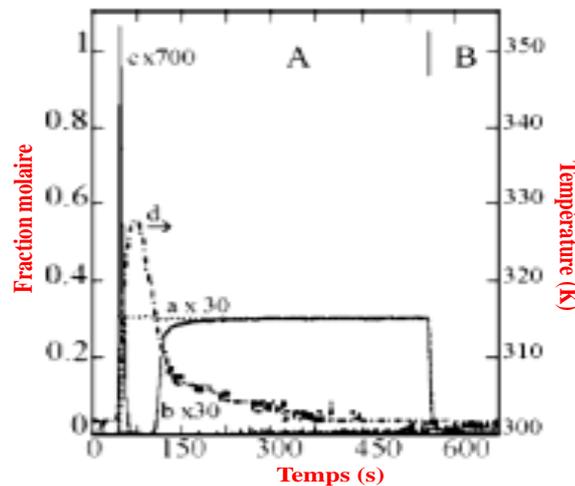


Figure 10 : Adsorption de 1% O₂/1% Ar/He sur la suie SACe à 300 K après DTP : argon (courbe a), O₂ (courbe b), CO (courbe c) et température (courbe d).

Pour la suie SNACe ayant subi une DTP jusqu'à 1200 K, aucune adsorption de O₂ à 300 K n'a été observée et les spectres de DTP ne peuvent pas être différenciés de ceux obtenus sur des échantillons ayant subi uniquement des DTP. Contrairement à la suie SACe, les spectres DTP après adsorption et/ou réaction d'O₂ sur la suie SNACe à $T > 300$ K ne montrent aucun pic de formation de SO₂, ce qui indique que les espèces soufrées liées à la suie SNACe ont été totalement éliminés lors de la première DTP. Il paraît donc très probable que l'adsorption d'O₂ sur SACe après DTP soit due à la présence du cérium dans la suie. L'adsorption d'O₂ sur des matériaux de carbone sans additif de cérium a été entreprise lors d'une étude précédente [42 et références citées]. Pour une espèce C_xO_y donnée, il y a une distribution uniforme de l'énergie d'activation d'adsorption: E_a augmente linéairement en fonction du taux de recouvrement (de 4 kJ/mol à 120 kJ/mol) [43]. Ceci explique pourquoi les quantités d'O₂ adsorbé sur des matériaux de carbone augmentent avec:

- (i) la durée t_a de l'adsorption à T_a constante ;
- (ii) l'augmentation de T_a pour une valeur donnée de t_a [44].

C'est le cas pour l'adsorption de O₂ sur la suie SNACe : E_a ne permet pas une adsorption d'O₂ à $T_a = 300$ K, des valeurs plus élevées de T_a doivent être considérées. En revanche, l'adsorption d'O₂ sur la suie SACe à 300 K est un processus très rapide et exothermique. Ceci montre clairement le rôle de l'additif cérium sur le phénomène d'activation d'adsorption d'O₂ sur la suie SACe. Conformément aux données de la littérature, l'analyse par diffraction des rayons X a révélé la présence de grosses particules de CeO₂ (\sim 23 nm en diamètre) [30, 31, 45]. Cette adsorption peut être attribuée aux sites spécifiques des particules de CeO₂ ou à une adsorption sur la surface de carbone activée par les particules de CeO₂ (pas d'adsorption d'O₂ sur la suie SNACe). La dernière interprétation s'avère la plus probable. La désorption de O₂ des particules de CeO₂ a été particulièrement étudiée par Gorte et coll[46, 47]. Les spectres de DTP de films de CeO₂ déposés sur α -Al₂O₃ (0001) révèlent la formation d'espèces oxygénées adsorbées (O_{ads}) dans la gamme de température de désorption : 900–1100 K ($E_d = 280$ kJ/mol [46]) avant la décomposition du solide. La quantité d'espèces O_{ads} est estimée à 5% de la teneur en oxygène de CeO₂[47]. Utilisant l'isotope ¹⁸O₂, il a été montré que ces espèces sont dissociées et n'échangent pas facilement l'oxygène restant dans le film CeO₂ [42]. Mamontov et Egami ont suggéré que ces espèces sont liées aux défauts interstitiels de l'oxygène dans les sites octaédriques de la cérite et sont associées à la capacité de stockage de l'oxygène (OSC) de CeO₂ [42]. Herman a montré l'importance des sites liés aux défauts de surface pour l'adsorption d'O₂ sur CeO₂ [48]. La désorption des espèces O_{ads} provenant des particules de CeO₂ [44, 46, 47] est dans la gamme de température utilisée dans la présente étude sur SACe. Il peut être considéré que l'adsorption de O₂ aux basses températures ($T_a \leq 300$ K) correspond à une réadsorption de ces espèces.

L'absence d'adsorption d'O₂ à 300 K sur la suie SNACe montre clairement que la fraction de cérium de SACe favorise la formation d'espèces C_xO_y, même à basses températures. D'ailleurs, après adsorption d'O₂ à 300 K sur SACe, le spectre de DTP montre que les espèces C_xO_y produisent principalement CO₂ (65 µmol/g) à T < 1000 K (résultats non présentés). Il peut être noté que cette quantité, aussi bien que celle correspondant au CO (42 µmol/g), sont nettement supérieures à la quantité de O₂ adsorbé à 300 K (47 µmol/g). Ceci indique que ces quantités sont dues à la désorption d'espèces C_xO_y formées à 300 K et à l'oxydation de la suie par des espèces oxygénées provenant de CeO₂ de manière analogue à une réaction d'oxydation catalytique [22, 26].

Conclusion

Les deux suies étudiées sont oxydées suivant des processus très semblables constitués de trois phases : régime chimique à basses températures, ignition et régime chimique à hautes températures. L'ignition se produit à une température plus haute sur la suie SNACe par comparaison à la suie SACe et le rapport CO₂/CO < 1. La diminution de la pression partielle d'O₂ pour un débit de 500 cm³/min permet de consommer les suies entièrement en régime chimique. Cependant cette situation ne se produit pas pour la même valeur de la pression partielle d'O₂ sur les deux suies. La production de CO₂ se fait sous la forme d'un pic ayant un profil bien défini (pic asymétrique). La température au maximum du pic est plus faible pour la suie contenant du cérium (SACe). Les expériences de DTP ont montré que la nature des espèces adsorbées C_xO_y sont différentes sur les deux suies. La suie SACe se distingue fortement de la suie SNACe (pics bien définis). Les différences des spectres DTP sont probablement liées à la présence du cérium et les quantités de gaz émis sont compatibles avec des espèces C_xO_y de surface.

Références

1. Otto. K., Sieg. M. H., Zinbo. M., Bartosiewics.L., *S.A.E Paper*, 800336 (1980).
2. Hunter. G., Scholl. J., Hilbert. F., Bagley.S., Leddy.D., *S.A.E Paper* 811192 (1981).
3. Choi. S. M., Seo. J. M., Han. H. S., Kim. E. S., Lee. J. B., *Patent Application Publication*, N° US 2016/0008760 A1, JAN. 14, 2016.
4. Ooi. J. B., Ismail. H. M., Swamy. V., Wang.X., Swain. A. K., Rajanren. J. R., *Energy Fuels*, Accepted Manuscript DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02162 Publication Date (Web): 19 Jan 2016.
5. Aslan Resitoglu. I., Altinisik. K., Keskin. A., *Clean Tech. Env.Policy*, 17 (2015) 15.
6. Seher. S. I., Ess. M. N., Bladt. H., Niessner. R., Eigenberger. G., Nieken. U., *J. Aer. Sci.*, 91 (2016) 94.
7. Gross. M. S., Ulla. M. A., Querini. C. A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 352 (2012) 86.
8. Guillén-Hurtado. N., García-García. A., Bueno-López. A., *J. Catal.*, 299 (2013) 181
9. Hernández-Giménez. A., Castelló. D., Bueno-López. A., *Chem. Pap.*.68 (2014) 1154.
10. Aneggi. E., De Leitenburg. C., Llorca. J., Trovarelli. A., *Catal.Tod*, 197 (2012) 119.
11. Liu. S., Wu. X. D., Weng. D., Ran. R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 2271.
12. Strickland-Constable. R. F., *Trans. Faraday. Soc.*, 40 (1944) 333.
13. Nagle. J., Strickland-Constable. R. F., *Fifth Carbon Conference, Permagon : Oxford*, 1 (1962) 154.
14. Walls. J. R., Strickland-Constable. R. F., *Carbon*, 1 (1964) 333.
15. Smith. I. W., *Nineteenth International Symposium on Combustion, The Combustion Institute: Pittsburgh, PA*, (1982) 1045.
16. Lee. K. B., Thring. M. W., Beer. J. M., *Combust. Flame*, 6 (1962) 137.
17. Fenimore. C. P., Jones. G. W., *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 593.
18. Stanmore. B. R., Brilhac. J. F., Gillot. P., *Carbon*, 39 (2001) 2247.
19. Knop. V., Kircher. H., Jay. S., Béard. Ph., Pires da Cruz. A., Colin. O., *Oil&Sci. Tech.*, 63 (2008) 495.
20. Iojoiu. E. E., Bassou. B., Guilhaume. N., Farrusseng. D., Desmartin-Chomel. A., Lambert. K., Bianchi. D., Mirodatos. C., *Catal.Tod*, 137 (2008) 103.
21. Dhakad. M., Rayalu.S., Subrt. J., Bakardjieva. S., Mitsuhashi.T., Haneda. H., Devotta. S., Labhsetwar.N., *Res. Comm.*, vol 92 N°8, 25 April 2007.
22. Dai. F., Zhang.Y., Meng.M., Zhang. J., Zheng. L., Hu. T., *J. Mol. Catal A: Chem.*, 393 (2014), 68.
23. Fino. D., Bensaid. S., Piumetti.M., Russo. N., *J.Appl. Catal A*, 2015 accepted. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcata.2015.10.016>.
24. Dumesic. J. A., and al. *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*, *Amer. Chem. Soc., Washington, DC*, 1993.
25. Salinas. D., Pecchi. G., Rodríguez. V., García Fierro. J. L., *Mod.Res. Catal.*, 4 (2015), 68.

26. Chen. S. G., Yang. R. T., Kapteijn. F., Moulijn. J. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 2835.
27. Valeria Di Sarli Gianluca Landi Luciana Lisi Anna Saliva Almerinda Di Benedetto, *J. Appl. Catal. B*, 2016 Accepted. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcatb.2016.01.073>.
28. Stratakis. G. A., Stamatelos. A. M., *Combust. Flame*, 132 (2003) 157.
29. Sakurai. H., Tobias. H. J., Park. K., Zarling. D., Docherty. K. S., Kittelson. D. B., McMurry. P. H., Ziemann. P. J., *Atmos. Environ.*, 37 (2003) 1199.
30. Jelles. S. J., Krul. R. R., Makkee. M., Moulijn. J. A., *Catal. Tod*, 53 (1999) 623.
31. Jelles. S. J., *Ph.D. Thesis, Delft University, Delft, The Netherlands*, 1999.
32. Bourane. A., Bianchi. D., *J. Catal.*, 209 (2002) 126.
33. Haydar. S., Moreno-Castilla. C., Ferro-Garcia. M. A., Carrasco-Marin. F., Rivera-Utrilla. J., Perrard. A., Joly. J. P., *Carbon*, 38 (2000) 1297.
34. Marchon. B., Tysoe. W. T., Carrazza. J., Heinemann. H., Somorjai. G. A., *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 5744.
35. Kyotani. T., Zhang-Guo. Z., Hayashi. S., Tomota. A., *Energy Fuels*, 2 (1988) 136.
36. Huttinger. K. J., Nill. J. S., *Carbon*, 28 (1990) 457.
37. Brown. T. C., Haynes. B. S., *Energy Fuels*, 6 (1992) 154.
38. Pan. Z., Yang. R. T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 2675.
39. Szymanski. G. S., Karpinski. Z., Biniak. S., Swiatkowski. A., *Carbon*, 40 (2002) 2627.
40. Fanning. P. E., Vannice. M. A., *Carbon*, 31 (1993) 721.
41. Dandkar. A., Baker. R. T. K., Vannice. M. A., *Carbon*, 36 (1998) 1821.
42. Mamontov. E., Egami. T., *J. Phys. Chem. Solids*, 61 (2000) 1345.
43. Feng. B., Bhatia. S. K., *Chem. Eng. Sci.*, 55 (2000) 6187.
44. Ismail. I. M. K., Walker. P. L., Jr., *Carbon*, 27(1989) 549.
45. Lahaye. J., Boehm. S., Chambrion. P., Ehrburger. P., *Combust. Flame*, 104 (1996) 199.
46. Cordatos. H., Bunluesin. T., Stubenrauch. J., Vohs. J. M., Gorte. R. J., *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 785.
47. Putna. E. S., Vohs. J. M., Gorte. R. J., *Catal. Lett.*, 45 (1997) 143.
48. Herman. G. S., *Surf. Sci.*, 437 (1999) 207.

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosnci.com/>