



HAL
open science

Evaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biocarburants

Anne-Flore Cosseron

► **To cite this version:**

Anne-Flore Cosseron. Evaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biocarburants. Alimentation et Nutrition. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2012. Français. NNT : 2012MULH4077 . tel-00860233

HAL Id: tel-00860233

<https://theses.hal.science/tel-00860233>

Submitted on 11 Sep 2013

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

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

Année 2012

THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

Spécialité : Génie des procédés

par

Anne-Flore COSSERON

Sujet

Évaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biodiesels

Soutenance le 29 Octobre 2012 devant la commission d'examen :

Pr. P. Da Costa

Pr. R. Denoyel

Dr. L. Starck

Dr. B. Coasne

Pr. J-F. Brillhac

Dr. J. Patarin

Pr. V. Tschamber

Dr. J. Daou

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Membre invité

Membre invité

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au sein du Laboratoire Gestion des Risques et Environnement (LGRE) et de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M), équipe des Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC). Je tiens tout d'abord à remercier Jean François Brillhac et Bénédicte Lebeau pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe durant ces trois années et m'avoir permis de mener ces travaux dans de bonnes conditions.

Un grand merci à Valérie Tschamber et Jean Daou qui ont encadré cette thèse. Merci pour tout ce temps que vous m'avez accordé, votre disponibilité, votre aide et votre soutien.

Merci à Habiba Nouali, Laure Michelin, Ludovic Josien, Gontrand Leysens, Cornélius Schönnenbeck, Damaris Kehrlé et Cécile Joyeux pour leur disponibilité et leur précieuse aide technique. Un grand merci à Irena Deroche pour les travaux de simulation. Je souhaite également remercier Olivier Allgaier pour la réalisation du banc d'essai, son écoute attentive et sa patience.

Je tiens à remercier les membres du jury, Pr. Patrick Da Costa et Pr. Renaud Denoyel pour avoir accepté de juger ce travail ainsi que Dr. Laurie Starck et Dr Benoit Coasne de l'avoir examiné. Merci également aux professeurs Joël Patarin et Jean-François Brillhac pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Enfin, je remercie chaleureusement les membres du LGRE, de l'IS2M et de l'ensemble de l'institut Jean Baptiste Donnet, pour leur aide et les agréables moments de détente qu'ils ont su créer. Un grand merci tout particulier à Lucie, Natacha, Guylaine, Jennifer et Mathieu pour leur soutien et leurs encouragements au quotidien au cours de ces trois années.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique	5
A) Les polluants Diesel : formation, traitement et influence du carburant	7
I. Les émissions Diesel et la formation des polluants	7
II. Le catalyseur quatre voies : Diesel particulate NOx reduction	14
III. Influence des biodiesels sur les polluants émis	18
B) Les zéolithes comme matériaux adsorbants	33
I. Les matériaux microporeux	33
II. Adsorption de molécules organiques dans les solides microporeux	48
Références	61
Chapitre II : Procédures et techniques expérimentales	69
I. Banc d'essai et analyseurs en ligne	71
II. Prélèvement, piégeage et analyse des composés organiques volatils	82
III. Analyses de la réactivité des suies	87
IV. Analyses et caractérisation des carburants	89
V. Techniques expérimentales de caractérisation des zéolithes	94
Références	102

Chapitre III : Synthèse, caractérisation et adsorption dans des zéolithes	105
A) Synthèse et caractérisation des zéolithes	107
I. Zéolithes aluminosiliciques	107
II. Zéosils (zéolithes purement siliciques)	114
B) Adsorption de molécules organiques	122
I. Adsorbants et adsorbables	122
II. Adsorption de molécules sondes dans les zéolithes hydrophiles	124
III. Adsorption de molécules sondes dans les zéosils	133
Références	147
Chapitre IV : Evaluation des émissions de polluants émis par différents carburants et leur impact sur un système de post-traitement	149
I. Etude préliminaire	150
II. Evaluation des polluants émis par les différents carburants	156
III. Impact du changement de carburant sur le système de post traitement	169
IV. Utilisation des zéolithes comme pièges pour les polluants	186
V. Conclusion	189
Références	191
Conclusion	193
Annexes	197

Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux efforts sont réalisés afin de réduire la pollution atmosphérique et de limiter les rejets de polluants. Pour atteindre ces objectifs, la promotion de sources énergétiques renouvelables est largement envisagée par les gouvernements de divers pays de l'Union Européenne. Parmi les énergies concernées, les carburants occupent une place particulière. Le secteur des transports est bien évidemment fortement concerné mais d'autres secteurs tels que le bâtiment et les travaux publics (BTP) le sont aussi. Les améliorations des performances environnementales à apporter au cours des prochaines décennies doivent se traduire non seulement par la maîtrise des émissions polluantes générées lors de la combustion des carburants mais également par une limitation de l'utilisation des carburants d'origine fossile ce qui entraîne la nécessité de développer de nouvelles sources d'énergie.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse réalisé en collaboration entre le laboratoire de Gestion des Risques et Environnement (LGRE) et l'équipe des matériaux à Porosité Contrôlée (MPC) de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M).

Dans un premier temps, le but de ce travail de thèse est d'évaluer les émissions de polluants lors de la combustion de biocarburant dans un moteur de groupe électrogène. Des biodiesels provenant de trois sources différentes ont été testés en mélange à 7%, 20% et 50% dans un gazole conventionnel et comparé à un gazole exempt de tout biocarburant. Les biocarburants testés sont des esters méthyliques d'huile de colza (EMC) et de soja (EMS) et des esters éthylique d'huile de friture usagée (EEHV). Les esters méthyliques issus des huiles de soja et de colza ont été choisis car il s'agit de deux sources de biocarburants très utilisées en France. Actuellement, ces esters sont incorporés à hauteur de 7% en volume dans les carburants commerciaux et cette part va certainement augmenter dans les années à venir. Il est donc important de connaître leur impact sur les émissions des polluants Diesel. Le troisième carburant testé, issu d'huile de fritures usagées, est encore un carburant « de laboratoire », mais il est très prometteur. Il s'agit du produit de réaction entre des huiles de friture usagées et de l'éthanol, ce qui rend ce carburant doublement intéressant : tout d'abord, il permet la valorisation énergétique d'un déchet de l'industrie agro-alimentaire émis en grande quantité en France. De plus, l'utilisation d'éthanol pour la réaction de transestérification (et non du méthanol comme pour les esters méthylique), permet d'obtenir un carburant 100% renouvelable.

Afin d'évaluer l'impact environnemental de ces carburants, différents polluants des gaz d'échappement ont été étudiés. Les polluants réglementés dans le domaine de l'automobile : le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote et les hydrocarbures ; et des polluants non réglementés : les particules fines ayant un diamètre compris entre 30 nm et 10 μm et les composés carbonylés.

Suite à cette évaluation, la question de l'impact de l'évolution des émissions polluantes lors de la présence de biodiesels sur l'efficacité des procédés de dépollution s'est posée. Au cours de ce travail de thèse des analyses en aval du système de dépollution « Diesel Particulate NO_x Reduction » (DPNR), commercialisé par Toyota, ont de ce fait été réalisées. Le DPNR étant un système de traitement des gaz d'échappement permettant de traiter simultanément les polluants gazeux (CO, NO_x et THC) et les particules.

Les réglementations sur les émissions de polluants Diesel étant de plus en plus strictes (Euro 6 en 2014), il est nécessaire de chercher de nouveaux matériaux pour le piégeage des polluants. Grâce à leur structure microporeuse organisée qui leurs confèrent de remarquables capacités d'adsorption, les zéolithes s'avèrent être des solides de choix pour minimiser les risques de pollution. Pour atteindre cet objectif des zéolithes hydrophiles (de type structural **FAU**, **EMT**) et des zéolithes hydrophobes connue sous le nom de zéosils (de type structural **MFI**, ***BEA**, **CHA**, **STT**) ont été synthétisées. Les produits obtenus ont fait l'objet de nombreuses caractérisations physico-chimiques (DRX, MEB, Adsorption d'azote,...). Ces zéolithes ont été choisies en fonction de leur diamètre d'ouverture de pores, de leur volume microporeux et de leur caractère hydrophobe/hydrophile. Les zéosils sont particulièrement intéressantes pour piéger les composés organiques volatils tels que les aldéhydes et éviter la co-adsorption de l'eau présente en quantité non négligeable dans les émissions des moteurs diesel. Les zéolithes hydrophiles quant à elles sont intéressantes pour le piégeage d'eau, mais aussi pour piéger les composés aromatiques par le jeu d'interactions π - π avec les cations présents dans les cavités de la charpente minérale.

Des tests d'adsorption par thermogravimétrie ont ensuite été réalisés au laboratoire avec différentes molécules sondes (le n-hexane, le p-xylène et l'acétone) représentatives des familles de polluants émis par les moteurs Diesel (les alcanes, les composés aromatiques et les carbonyles). Ces zéolithes étant testées en vue d'une utilisation dans la ligne d'échappement, leur capacité d'adsorption a été étudiée à différentes températures : 25°C, 75°C et 150°C. Ces zéolithes ont ensuite été testées pour l'adsorption des gaz directement dans la ligne d'échappement.

Dans le premier chapitre de cette thèse, une étude bibliographique en deux parties va être présentée. La première partie traite de la formation des polluants Diesel ainsi que de l'influence des biocarburants sur les émissions de différents polluants. La seconde partie permet de se familiariser

avec les zéolithes. Après avoir décrit les différents matériaux poreux utilisés lors de notre étude, les capacités d'adsorption des différentes zéolithes vis-à-vis des composés organiques volatils seront décrites.

Le second chapitre présente les méthodes expérimentales et les appareillages utilisés pour réaliser les expériences. Le banc d'essai ayant permis d'analyser les polluants des carburants Diesel ainsi que la balance thermogravimétrique, grâce à laquelle les capacités d'adsorption des zéolithes ont été déterminées, seront décrits.

Le troisième chapitre rassemble les protocoles de synthèses et les caractérisations des sept zéolithes étudiées. Les résultats des tests d'adsorption du n-hexane, de l'acétone et du p-xylène à trois températures (25°C, 75°C et 150°C) seront présentés et les capacités d'adsorption obtenues seront commentées.

Dans le quatrième chapitre de cette thèse, les émissions des différents carburants Diesel testés vont être étudiées. Les composés réglementés (oxydes d'azote, hydrocarbures, monoxyde de carbone) et non réglementés (les particules fines, les composés organiques volatils et les composés carbonylés) émis par les biocarburants seront analysés. Une attention toute particulière sera portée sur les émissions de particules fines. En effet, le 12 juin 2012, l'organisation mondiale de la santé a publié un communiqué de presse¹ indiquant qu'à partir de cette date, les gaz d'échappement des moteurs Diesel sont classés comme étant cancérogènes pour l'homme. L'exposition aux gaz d'échappement Diesel est associée à un risque accru de cancer du poumon. Les fines particules sont pointées du doigt.

Enfin, une conclusion générale, rappelant les points importants de ce travail, clôturera ce manuscrit.

(1) Organisation mondiale de la santé OMS | Organisation mondiale de la Santé. *WHO*.

Chapitre I : Etude bibliographique

A) Les polluants Diesel : formation, traitement et influence du carburant.....	7
I. Les émissions Diesel et la formation des polluants.....	7
1. Généralités.....	7
2. Formation des polluants.....	8
a) Les oxydes d'azote.....	8
b) Le monoxyde de carbone et les hydrocarbures.....	9
c) Les particules Diesel.....	9
d) Les composés organiques volatils.....	11
3. Les normes européenne d'émission Euro.....	13
II. Le catalyseur quatre voies : Diesel particulate NOx reduction.....	14
1. Généralités.....	15
2. Composition.....	15
3. Mode de fonctionnement.....	17
III. Influence des biodiesels sur les polluants émis.....	18
1. Généralités sur les biocarburants Diesel.....	19
a) Des huiles végétales aux Esters.....	19
b) La réaction de trans-estérification.....	20
2. Impact des biocarburants sur les émissions de polluants réglementés.....	21
a) Impact des biocarburants sur les émissions d'oxydes d'azote (NOx).....	21
b) Impact des biocarburants sur les émissions d'hydrocarbures et de monoxyde de carbone.....	24
c) Impact des biocarburants sur les émissions de particules.....	25
3. Impact des biocarburants sur les émissions de polluants non-réglés.....	28
a) Impact des biocarburants sur les émissions de composés organiques volatils et les hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	28
b) Impact des biocarburants sur les émissions de carbonyles.....	29
c) Résumé sur les émissions des biocarburants.....	30
4. Impact des biocarburants sur les procédés de post traitement.....	31

B) Les zéolithes comme matériaux adsorbants	33
I. Les matériaux microporeux	33
1. Généralités sur les zéolithes	33
a) Propriétés et applications	35
b) Synthèse par voie hydrothermale	36
2. Zéolithes hydrophiles	39
a) Zéolithe NaY et EMC-1 de type structural FAU	39
b) Zéolithe EMC-2 de type structural EMT	40
3. Zéolithes hydrophobes	42
a) Zéolithe Silicalite-1 de type structural MFI.....	42
b) Zéolithe bêta purement silicique de type structural *BEA	44
c) Zéolithe chabazite purement silicique de type structural CHA	45
d) Zéolithe SSZ-23 purement silicique de type structural STT.....	46
5. Récapitulatif des zéolithes présentées.....	47
II. Adsorption de molécules organiques dans les solides microporeux	48
1. Généralités sur les phénomènes d'adsorption.....	48
2. Adsorption de composés organiques volatils (COV) dans les zéolithes	50
a) Adsorption dans les zéolithes de type FAU	51
b) Adsorption dans la zéolithe EMC-2 de type EMT.....	53
c) Adsorption dans les zéolithes de type MFI.....	54
d) Adsorption dans la zéolithe bêta de type *BEA	56
e) Adsorption dans la chabazite de type CHA	57
f) Résumé sur l'adsorption dans les zéolithes.....	60
Références	61

Chapitre I : Etude bibliographique

A) Les polluants Diesel : formation, traitement et influence du carburant

Le moteur Diesel est un moteur à combustion interne à allumage par compression. Il a été imaginé par Rudolf Diesel dans les années 1890¹. Son invention se répand très rapidement sur les bateaux après la première guerre mondiale, puis sur les camions entre 1930 et 1939. La première voiture de tourisme à moteur diesel est présentée par *Mercedes* en 1936 (260 D). Après 1945, le moteur diesel se généralise sur le parc de véhicules utilitaires, mais sa diffusion sur les voitures particulières reste l'apanage de quelques constructeurs (*Peugeot, Mercedes*). A partir des années 1970, on assiste à une progression très rapide des ventes de véhicules diesel. En 2011, les véhicules Diesel représentaient 64% du parc automobile français².

Dans cette première partie, la nature et l'origine des polluants émis par les motorisations Diesel seront présentées ainsi que la réglementation mise en place au niveau européen et le système de dépollution étudié au cours de cette étude. Une synthèse bibliographique des études menées sur l'influence des biodiesels sur les émissions polluantes et l'efficacité des procédés de post-traitement sera ensuite présentée.

I. Les émissions Diesel et la formation des polluants

1. Généralités

La combustion partiellement incomplète du carburant Diesel dans la chambre de combustion entraîne la formation de différents polluants : le monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azote (NO et NO₂) regroupés sous l'appellation NO_x, des hydrocarbures imbrulés (HC) dont les composés organiques volatils (COV), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des particules et des composés métalliques. Il est possible de trouver également des composés soufrés dans le cas d'une utilisation de gazole non désulfuré. Cependant, l'utilisation de ce type de carburant est en baisse en Europe.

Les polluants émis par les moteurs Diesel représentent une part non négligeable des émissions polluantes émises dans l'atmosphère en France³. Le Tableau I-1 présente la composition des gaz d'échappement Diesel, sans système de post-traitement ainsi que la part des émissions atmosphériques imputables au transport routier en France en 2009.

		Emissions Diesel⁴	Pourcentage des émissions relatives aux transports routiers en France en 2009³
Composés non nocifs	N₂	70-75 % vol	-
	O₂	5-15 % vol	-
	CO₂	2-10 % vol	32%
	H₂O	2-10 % vol	-
Composés nocifs réglementés	CO	100-1000 ppm	-
	HC	50-500 ppm	-
	NOx	30-600 ppm	54%
	Particules	20-200 mg/m ³	PM10 : 10% PM2,5 : 11% PM1 : 16%
	SO₂	Proportionnel à la teneur en soufre du carburant	négligeable
Composés nocifs non réglementés	Benzène	6 mg/mile	-
	Toluène	2 mg/mile	-
	NH₃	2 mg/mile	1%
	Cyanure	1 mg/mile	-
	HAP	0,3 mg/mile	26%
	COV	-	14%

Tableau I-1: Composition des gaz d'échappement Diesel

2. Formation des polluants

a) Les oxydes d'azote

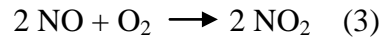
Le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote sont regroupés sous l'appellation NOx.

Au sein de la chambre de combustion, l'oxygène et l'azote, portés à plus de 2000°C, réagissent ensemble pour former du monoxyde d'azote : NO. Le mécanisme de cette réaction, décrit par Zeldovich⁵, est le suivant :



Il s'agit d'un mécanisme radicalaire. Le NO formé est appelé NO thermique car la formation de celui-ci augmente rapidement avec l'augmentation de la température.

En présence d'oxygène, une faible quantité de NO (~10%) s'oxyde en NO₂ selon la réaction suivante :



Le dioxyde d'azote est un gaz irritant pour l'appareil respiratoire⁶ et il favorise l'hyperréactivité bronchique. Les oxydes d'azotes participent à la formation de polluants photochimiques comme l'ozone et concourent au phénomène des pluies acides.

b) Le monoxyde de carbone et les hydrocarbures

Le moteur Diesel fonctionne en mélange pauvre, c'est à dire avec un excès d'air. Le milieu est globalement oxydant. Mais il ne faut pas oublier que la combustion, dans un moteur Diesel, peut s'effectuer dans un milieu hétérogène. En effet, il est possible de trouver, dans la chambre de combustion, des zones riches en carburant (au cœur du jet de carburant) et des zones plus pauvres lorsque l'on s'éloigne de celui-ci. Ce phénomène tend à diminuer avec l'optimisation des moteurs et des systèmes d'injections, mais il reste existant. Cette hétérogénéité influe beaucoup sur la formation des polluants, notamment sur la formation des particules. Dans les zones où la quantité de carburant est plus importante que la quantité d'air par rapport à la stœchiométrie de la réaction carburant/air, des émissions de CO, HC et H₂ sont détectées. Une partie des HC s'oxyde partiellement en CO au lieu de CO₂. Quand la température est plus basse, les réactions d'oxydation des HC ne sont pas complètes, la formation de CO est alors contrôlée par la cinétique, quelle que soit la richesse du mélange. Dans ces cas de faibles températures, certains HC ne sont pas oxydés et du CO et des HC se retrouvent à l'échappement.

Le monoxyde de carbone est dangereux pour la santé car il se fixe sur l'hémoglobine⁶ et peut entraîner des troubles respiratoires, des effets asphyxiants, des maux de tête et des troubles cardiaques. Les hydrocarbures peuvent causer le même type d'effet sur l'organisme et sont malodorants.

c) Les particules Diesel

Les particules Diesel sont des agrégats de carbone élémentaire (~ 31%), et d'hydrocarbures imbrûlés (~ 7%). Elles contiennent également des sulfates, de l'eau (~ 14%), et du lubrifiant imbrûlé (~ 40%) ainsi que des traces de métaux⁷ comme le montre la Figure I-1.

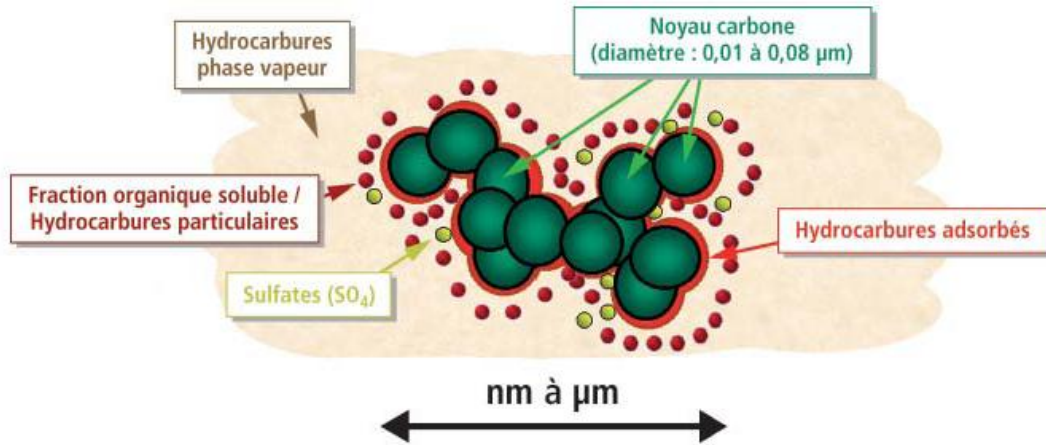


Figure I-1 : Structure élémentaire d'une particule de combustion Diesel⁸

Comme pour la formation du CO et des HC, l'hétérogénéité du mélange air/carburant est en grande partie responsable des émissions de particules de suies. Dans la chambre de combustion, les molécules d'hydrocarbures portées à haute température en présence de peu d'oxygène vont être craquées et déshydrogénées. Les molécules résultantes (oléfines, hydrocarbures aromatiques polycycliques...) se rassemblent en structures hexagonales de type graphite et forment des couches qui se superposent en s'enroulant sur elles-mêmes, donnant ainsi naissance à de petites sphères de 100 à 400 Å de diamètre. Ces sphères ne grossissent pas au-delà de cette taille car elles deviennent ensuite instables. Elles s'agglomèrent les unes aux autres sous formes de structures irrégulières (Figure I-2), dont la taille peut aller jusqu'à 0,1 µm⁹.

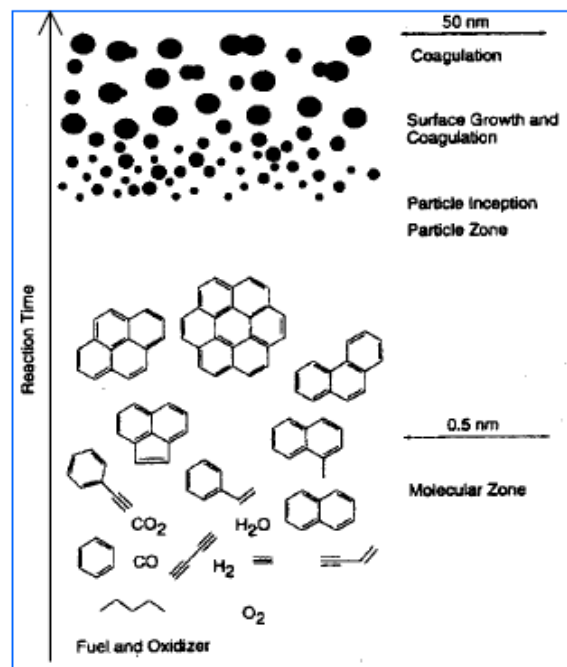


Figure I-2 : Mécanisme de formation des suies¹⁰

Dans la ligne d'échappement, lorsque la température devient inférieure à 500°C, les hydrocarbures imbrûlés gazeux vont se condenser à la surface de ces particules solides et former la fraction organique soluble (SOF) des suies. La toxicité des particules dépend de leur taille et de la nature de la SOF. Plus les particules sont de petites tailles, plus elles pourront pénétrer au plus profond des alvéoles pulmonaires (Figure I-3).

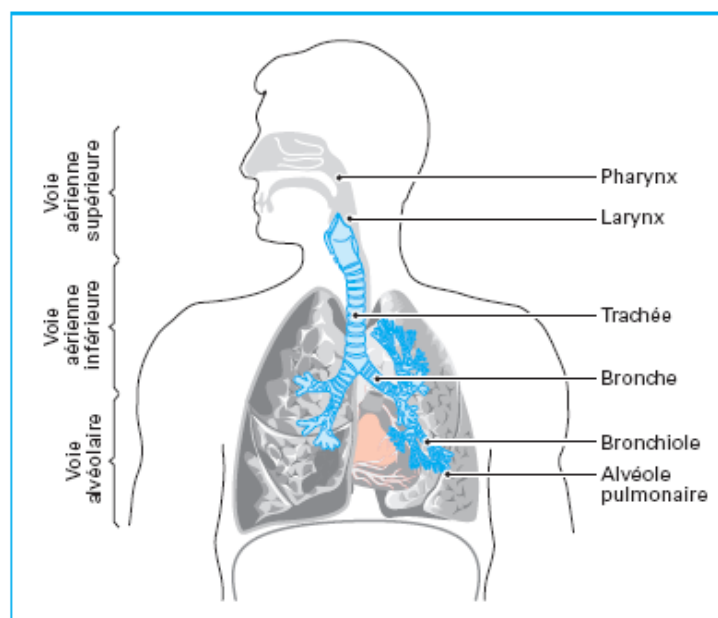


Figure I-3 : Appareil respiratoire et pénétration des particules¹¹

Les particules de diamètre inférieur à 10 μm sont dites « inhalables » car elles peuvent atteindre les poumons⁶. Les particules fines regroupent celles de diamètre inférieur à 2,5 μm . Une attention particulière doit donc être portée aux particules dites ultrafines, c'est-à-dire ayant un diamètre inférieur à 0,1 μm , qui peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires. Ces particules fines et ultrafines restent plus longtemps en suspension dans l'atmosphère que les plus grosses particules, leur transport est important ainsi que leur risque d'inhalation.

d) Les composés organiques volatils

D'après la directive n° 1999/13/CE du 11/03/99¹², un composé organique volatil (COV) est un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 KPa ou plus à une température de 293,15K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières.

Les COV rassemblent sous le même nom une grande quantité de molécules de familles différentes, présentées¹³ ici :

-
- des alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques
 - des alcènes linéaires ou ramifiés présentant une ou plusieurs insaturations
 - des alcynes linéaires ou ramifiés présentant une ou plusieurs triples liaisons
 - des composés aromatiques mono ou poly aromatiques
 - des composés carbonylés

Les composés aromatiques et les alcanes sont les principaux COV émis par un moteur Diesel. Le Tableau I-2 donne la répartition des COV en fonction de leur famille¹⁴ pour un moteur Diesel fonctionnant avec un carburant commercial.

Famille de composés	Pourcentage
Aromatiques	54-75%
Alcanes linéaires et ramifiés	18-31%
Alcènes	3-6%
Composés carbonylés	2-6.4%

Tableau I-2 : Les COV par famille de composés

En 2009, 878 kt³ de COV ont été émises en France dont 14% proviennent des émissions du transport routier. Ces composés proviennent de la combustion incomplète des hydrocarbures entrant dans la composition des carburants.

Les aromatiques, alcanes et alcènes

Dans la gamme des C₂-C₁₅, 75 composés principaux ont été identifiés¹⁴. Le cis-2-butène et le 1-pentène sont les alcènes émis en plus grande quantité par les véhicules. Dans la famille des aromatiques, les composés les plus abondants sont les 2-, 3- et 4- éthyltoluène et les m-, p-xylènes. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques présentant aux moins deux noyaux benzéniques. La plupart de ces composés sont dangereux pour la santé, certains sont même cancérogènes. Les HAP les plus volatils tels que le naphthalène, l'acénaphthylène, l'acénaphthène et le fluorène sont présents dans la phase gazeuse tandis que les autres plus lourds sont principalement adsorbés sur les particules¹³.

Les composés carbonylés

Les composés carbonylés présentent une fonction C=O que l'on retrouve dans les aldéhydes et les cétones. Treize composés carbonylés ont été mis en évidence dans les gaz d'échappements¹⁵ : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acroléine, l'acétone, le propionaldéhyde, le crotonaldéhyde, la méthacroleïne, le 2-butanone, le butyraldéhyde, le benzaldéhyde, le valéraldéhyde, la p-tolualdéhyde et l'hexanaldéhyde. Les aldéhydes proviennent de la combustion incomplète des hydrocarbures¹⁵ et sont présents dans les gaz d'échappement Diesel en plus grande quantité que les cétones¹³. Caplain et al.¹⁴, lors d'une étude sur différents véhicules Diesel euros 1, 2 et 3 alimentés par du gazole commercial, ont montré que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et les cétones représentent plus de 73% des émissions totales de carbonyles. Sawant et al.¹⁶ ont étudié les émissions des carbonyles émis par la combustion de gazole conventionnel dans différents groupes électrogènes. Ils ont observé que le formaldéhyde représente environ 50% des émissions totales de carbonyles.

Les composés carbonylés, comme les hydrocarbures sont des composés nocifs pour l'Homme. Ces molécules peuvent avoir différents effets sur la santé tels que l'altération des fonctions respiratoires ou des troubles nerveux⁶. Ces composés contribuent également à la formation de polluants photochimiques comme l'ozone.

Parmi ces différents polluants néfastes pour la santé de l'Homme et l'environnement, les composés gazeux CO, NOx et HC ainsi que les suies sont réglementés en France et en Europe par les normes Euros.

3. Les normes européenne d'émission Euro

Il s'agit d'un ensemble de normes s'appliquant aux véhicules neufs, qui fixent les limites maximales de rejets de polluants. L'objectif de la mise en place de ces normes est de réduire la pollution atmosphérique due au transport routier. Le Tableau I-3 rend compte de l'évolution au cours du temps des normes Euro en fonction des polluants réglementés pour les véhicules particuliers Diesel.

Normes	Année	THC+NOx mg/km	NOx mg/km	CO mg/km	PM mg/km
Euro 1	1992	970	-	2720	140
Euro 2	1996	700	-	1000	100
Euro 3	2000	560	500	640	50
Euro 4	2005	300	250	500	25
Euro 5	2009	230	180	500	5
Euro 6	2014	170	80	500	5

Tableau I-3 : Normes Euro pour les véhicules particuliers Diesel

Ce tableau montre que les normes sur les polluants automobiles sont en constante évolution et de plus en plus strictes. Il faut noter que la régulation du rejet de particules dans l'atmosphère se fait en masse or nous avons pu voir que les particules les plus fines sont les plus dangereuses. A partir de 2014, avec la norme Euro 6, les émissions de particules seront réglementées en nombre¹⁷. La valeur exacte sera connue au plus tard en 2014.

Afin de respecter ces différentes normes, un travail considérable a été réalisé sur les moteurs quant à leur géométrie et leur technologie, ainsi que sur les carburants. Mais ce n'est pas suffisant pour satisfaire ces normes. Les constructeurs ont donc été amenés à mettre en œuvre des techniques de post-traitement des échappements pour réduire les émissions de polluants.

II. Le catalyseur quatre voies : Diesel particulate NOx reduction

Dans ce paragraphe, seul le système catalytique « Diesel Particulate NOx Reduction » (DPNR) est présenté, ce dernier étant le système que nous avons étudié au cours de ce travail. Une présentation des différents procédés de post traitement des gaz d'échappement Diesel est disponible en annexe.

Le « Diesel Particulate NOx Reduction » (DPNR) est un système capable de réduire simultanément et en continu les émissions de particules de suies et d'oxydes d'azote présents dans les gaz d'échappement. Ce système, permettant également d'oxyder le monoxyde de carbone et les hydrocarbures, est appelé « catalyseur quatre voies ». L'intérêt est d'obtenir un système qui permet de traiter l'ensemble des polluants réglementés sur un même monolithe. Cela permet de diminuer les contre-pressions engendrées par la juxtaposition des procédés et de diminuer l'espace utilisé par les catalyseurs sur la ligne d'échappement.

1. Généralités

À partir de septembre 2003, Toyota a adapté le DPNR sur ses véhicules selon plusieurs types de montage. En effet, les premiers véhicules Toyota commercialisés avec cette technique étaient équipés du DPNR seul ou couplé avec un catalyseur d'oxydation placé en aval. Un nouveau système a été développé en 2004 par Toyota afin d'optimiser l'abattement des polluants, couplant un bloc DPNR moins volumineux à un système de stockage et de réduction des NOx (NSR) placé en amont. Ce système est destiné à équiper les modèles Avensis de Toyota du marché européen (Figure I-4).

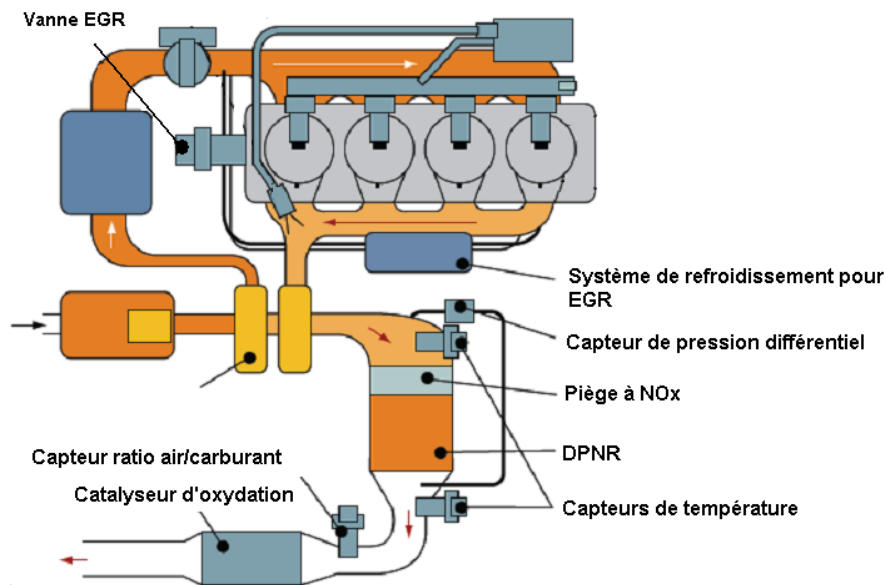


Figure I-4 : Schéma du système Toyota D-CAT comprenant le DPNR¹⁸

Le piège à NOx en amont du DPNR permet de diminuer la quantité de NOx émise et d'uniformiser la température et le ratio oxydant/réducteur des gaz d'échappement au sein du DPNR. Cela permet également d'améliorer l'oxydation des suies dans le DPNR, grâce à la libération « d'oxygène actif » lors du stockage des NOx sur le matériau à base de baryum¹⁹. Dans le système présenté Figure I-4, le catalyseur d'oxydation, placé en aval du DPNR, permet d'oxyder les hydrocarbures et le monoxyde de carbone qui n'auraient pas réagi lors de la réduction des NOx.

2. Composition

Le DPNR est constitué d'un monolithe, de type filtre à particules (FAP), imprégné d'un washcoat contenant un catalyseur NSR. Le FAP utilisé comme support de DPNR a été amélioré par rapport à un FAP conventionnel, afin d'augmenter la capacité de filtration de celui-ci et de permettre une imprégnation optimale du catalyseur tout en ayant une contre-pression minimale²⁰. Ainsi, la taille et la répartition en taille des pores du filtre à particules ont été étudiées par Mizuno et Suzuki²⁰.

Le nombre de pores plus grands (40 μm et plus) a été diminué au profit des pores de plus petites tailles (autour de 25 μm). L'imprégnation du catalyseur a également été optimisée par ces chercheurs. Un meilleur taux de conversion des NOx a été obtenu en diminuant la taille des particules du catalyseur et en améliorant la procédure de séchage du catalyseur sur le monolithe.

Le catalyseur NSR est du type Pt/(Ba + K)/(Al₂O₃ + TiO₂ + Rh/ZrO₂)²¹. D'après Millet et al.²², le catalyseur est imprégné sur un washcoat composé d'alumine (Al₂O₃), d'oxyde de zirconium (ZrO₂), de dioxyde de titane (TiO₂) et de cérine. Les métaux nobles utilisés sont le Pt et le Rh (Tableau I-4).

Eléments	Teneur
Al ₂ O ₃	41%
ZrO ₂	36%
TiO ₂	8,0%
BaCO ₃	5,5%
CeO ₂	4,5%
Pt	2,2%
LaO ₃	0,82%
K ₂ CO ₃	0,65%
Hf	0,55%
Ca	0,30%
Rh	0,15%
Fe	0,13%

Tableau I-4 : Composition massique du washcoat²³

L'oxyde de zirconium permet d'apporter une stabilité thermique à la phase active. Le platine est l'espèce active pour les réactions d'oxydation et le rhodium est l'espèce active pour les réactions de réduction. Le baryum est le matériau principal de stockage des NOx et le potassium, présent en plus petite quantité permet de stocker les oxydes d'azote sous forme de nitrate à plus basse température. Enfin, l'oxyde de cérium joue le rôle de « réservoir » d'oxygène.

Il a été montré par Amberntsson et al.²⁴ que le platine et le rhodium sont essentiels pour apporter de bonnes performances de stockage des NOx. Le platine a une activité forte lors de la phase pauvre pour oxyder le monoxyde d'azote (NO) et le rhodium présente une activité plus forte en phase riche pour réduire le NO.

3. Mode de fonctionnement

La Figure I-5 montre le mode de fonctionnement global du DPNR. Celui-ci fonctionne en deux temps. En phase pauvre, c'est-à-dire en mode de fonctionnement normal du véhicule présentant un excès d'oxygène dans le gaz d'échappement, le NO est oxydé en NO₂ qui s'adsorbe sous forme de nitrate sur le matériau de stockage à base de baryum. Lors de l'oxydation du NO sur les sites de platine, de l'oxygène, dit « actif », est libéré et participe à l'oxydation des particules de suies. Une partie du NO₂ va réagir avec le carbone des particules de suies Diesel et il se forme du CO₂.

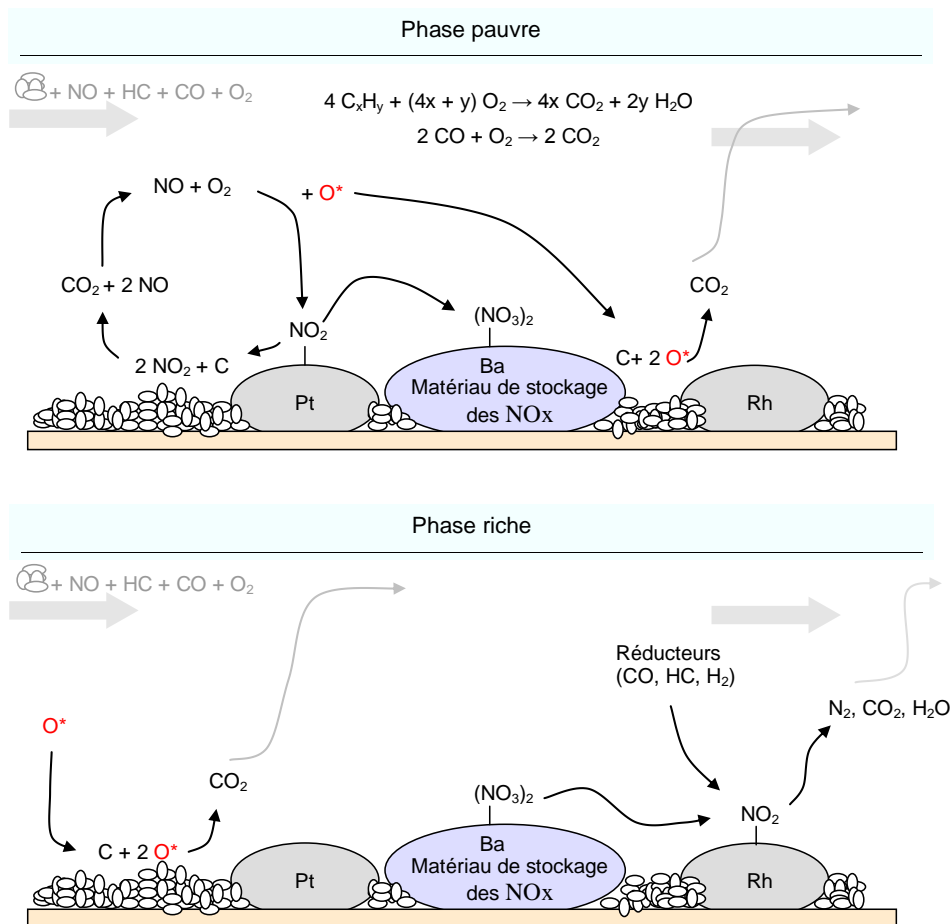


Figure I-5: Schéma sur le fonctionnement du DNPR

Afin de ne pas diminuer la capacité d'adsorption des NO_x par saturation du matériau adsorbant, une injection de HC dans la ligne d'échappement durant un temps très court (~2 secondes) est régulièrement réalisée. Le milieu est alors riche en composés réducteurs (d'où le nom de phase riche) ce qui entraîne une désorption des nitrates sous forme de NO_x qui sont réduits en N₂ sur les sites de rhodium par les réducteurs (HC, CO, H₂) présents dans le mélange gazeux²⁵. Au cours de cette phase riche, la réaction d'oxydation des suies s'opère grâce à l'oxygène « actif » libéré lors de la réaction de réduction des NO_x.

III. Influence des biodiesels sur les polluants émis

Le marché français des carburants, essence et Diesel, représente environ 30 millions de tonnes par an. Les spécifications du gazole et de l'essence sont définies par le CPDP (Comité Professionnel Du Pétrole). Depuis plusieurs années, des biocarburants sont incorporés aux carburants classiques issus du pétrole (Figure I-6).

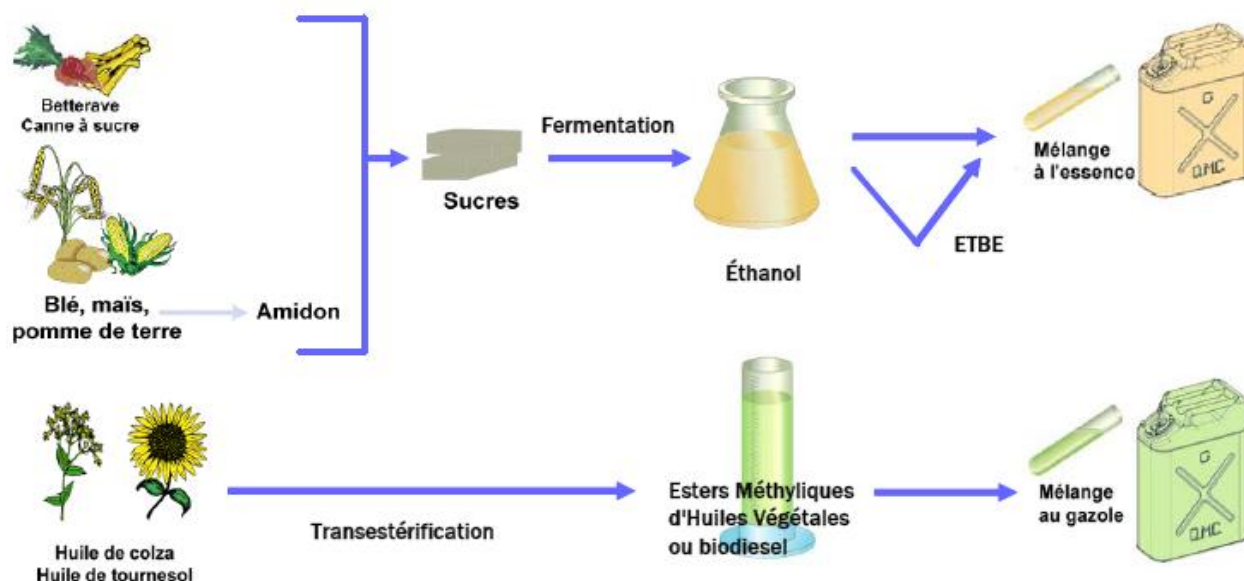


Figure I-6 : Fabrication des biocarburants²⁶

Pour les carburants de type essences, de l'éthanol ou de l'éther éthyle tertio-butyle (ETBE) est incorporé à hauteur de 2,7% d'oxygène. L'ETBE est un produit de synthèse issu de la réaction entre l'éthanol et l'isobutène. Depuis le 1^{er} Avril 2009, on peut trouver de l'E10, essence contenant 10% d'éthanol ou ETBE, dans les stations-services françaises.

Pour les gazoles, les biocarburants incorporés aux Diesel sont des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV). L'introduction d'EMHV dans les gazoles s'est fait progressivement. Depuis le 1^{er} janvier 2010, tous les gazoles vendus en France en contiennent 5,75% (pourcentage calculé sur une base énergétique), d'après la directive 2003/30/CE du parlement européen.

Dans un premier temps, les huiles végétales étaient issues des plantes oléifères (colza, tournesol...) mais la concurrence avec l'industrie alimentaire a freiné le développement de leur production. Aujourd'hui, de nombreuses recherches sont en cours pour pouvoir abandonner cette première génération de biocarburant au profit de la filière de deuxième génération qui consiste à produire des huiles végétales à partir des résidus de végétaux. D'autres filières existent également afin de

diversifier les matières premières comme les biocarburants à partir d'algues, cependant ces filières sont encore à l'état de recherches.

Dans tous les cas, l'ajout de ces nouvelles bases dans les carburants entraîne des changements de propriétés des carburants, il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ces nouveaux carburants sur les polluants émis.

1. Généralités sur les biocarburants Diesel

a) Des huiles végétales aux Esters

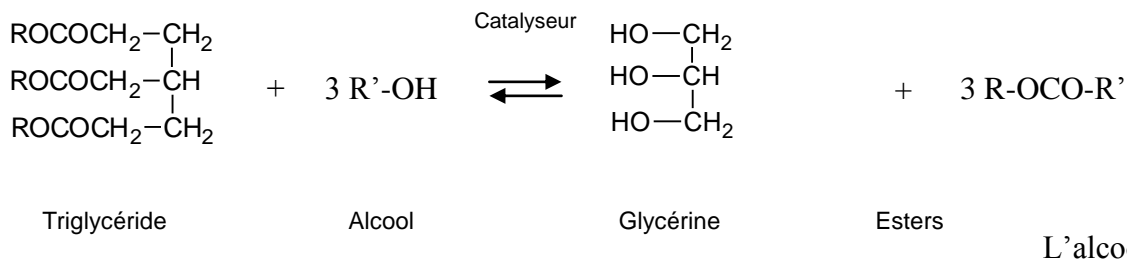
Les premiers développements des huiles végétales comme carburant visaient à les utiliser directement après une purification plus ou moins poussée, en mélange avec du gazole. Les premières expériences réalisées avec ces huiles ont mis en évidence les limites de cette mise en œuvre. Ces limites se sont accentuées avec l'évolution des technologies moteur²⁷. En effet, les caractéristiques des huiles végétales diffèrent sensiblement de celle du gazole.

Les huiles les plus couramment produites en Europe, le colza et le tournesol, sont composées d'acides gras ayant des chaînes carbonées plus longues que celle des hydrocarbures rencontrés dans le gazole. Ces huiles ont des masses moléculaires élevées, de l'ordre de 0,88 kg/mol, une masse volumique supérieure⁹ à 910 kg/m³, et sont peu volatiles. Ces différentes caractéristiques conduisent, durant le processus de vaporisation et de combustion du carburant, au craquage des molécules, provoquant ainsi la formation de dépôts dans le moteur et notamment au niveau des injecteurs. Les technologies d'injecteur évoluant vers la réduction de la taille des trous pour une meilleure pulvérisation, rendent l'utilisation des huiles végétales critique. De plus, la viscosité élevée des huiles modifie profondément des phénomènes associés à la pulvérisation du carburant et donc le calage de la combustion, déjà perturbé par le faible indice de cétane de ces huiles. Cela va modifier la combustion du carburant en retardant l'initiation et la fin avec pour conséquence l'accroissement des émissions de polluants.

Les caractéristiques des huiles végétales ne permettent donc pas d'envisager leur utilisation à grande échelle compte tenue des évolutions technologiques importantes des moteurs et de la sévèrisation des normes antipollution. Ainsi, au début des années 1980, Clark et al.²⁸ a montré que la trans-estérification des huiles végétales permet de pallier à différents inconvénients rencontrés lors de l'utilisation des huiles végétales pures.

b) La réaction de trans-estérification

Les biodiesels sont issus de la réaction entre une huile végétale et un alcool. Il s'agit d'une réaction catalysée de trans-estérification des triglycérides²⁹.



utilisé le plus couramment est le méthanol. Les esters ainsi produits sont des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV). Le méthanol est utilisé du fait de son faible coût, de ses bonnes propriétés physiques et chimiques (polarité, chaîne carbonée courte), et de sa réaction rapide avec les triglycérides³⁰. La fabrication du méthanol se fait essentiellement à partir du gaz de synthèse $\text{CO} + \text{H}_2$ lui-même obtenu par l'oxydation partielle du méthane ou la gazéification des hydrocarbures plus lourds, issus du pétrole. Ainsi, bien que l'intérêt de l'utilisation des EMHV soit d'avoir une alternative « verte » aux carburants issus du pétrole, l'utilisation de méthanol minimise cet aspect. Pour augmenter la part « renouvelable » des biodiesels, la réaction de trans-estérification des huiles végétales peut être faite avec de l'éthanol, issu de la fermentation des plantes. Lorsque la réaction de trans-estérification des huiles végétales est réalisée avec de l'éthanol, on obtient des esters éthyliques d'huiles végétales (EEHV). Le Tableau I-5 présente certaines caractéristiques physico-chimiques du gazole, des esters méthyliques de colza (EMC) et des esters éthyliques de colza (EEC).

	Gazole	Esters méthyliques de colza	Esters éthyliques de colza
Indice de cétane	> 51	52,9	59,7-64,9
Point éclair (°C)	> 55	170	185
Densité	0,820-0,845	0,883	0,876
PCS/PCI (MJ/kg)	45,5/42,6	40,7/37,3	40,5/-
Viscosité à 40°C	2-4,5	4,83	6,17
Indice d'iode	-	113	108

Tableau I-5 : Caractéristiques physico-chimiques du gazole, EMC et EEC²⁷

Les caractéristiques physico-chimiques du gazole, des EMHV et des EEHV étant différentes, nous allons maintenant nous intéresser à leur impact sur les émissions de polluant.

2. Impact des biocarburants sur les émissions de polluants réglementés

De nombreuses études ont été réalisées au cours des 10 dernières années dans le but de définir l'impact de l'utilisation des biocarburants sur les émissions polluantes. Pour la majorité de ces études, des bancs moteurs ou des bancs à rouleaux ont été utilisés. Rares sont les travaux menés sur des moteurs stationnaires tels que les groupes électrogènes. Bon nombre d'auteurs ont étudié l'influence des conditions de fonctionnement du moteur (notamment les différents cycles de conduite réglementaires définis par l'union européenne) et/ou la nature du biocarburant (l'origine de l'huile végétale essentiellement) sur les émissions de polluants. Les émissions étant très sensibles à ces paramètres auxquels s'ajoutent le type de moteur utilisé et les caractéristiques physiques et chimiques du biodiesel rend extrêmement difficile la synthèse des résultats obtenus. Les publications les plus récentes dans ce domaine soulignent le fait que l'influence des biodiesels sur les émissions polluantes n'est, à ce jour, pas clairement définie.

Dans ce paragraphe, nous expliciterons les tendances majoritairement observées pour les émissions des polluants réglementés (NO_x, HC, CO et suies) ainsi que pour les espèces carbonylées, les COV et les particules fines. Dans chacun des cas, nous tenterons de dégager des relations liant les concentrations en polluants mesurées à l'échappement et les caractéristiques des biodiesels. Les quelques rares travaux ayant étudié l'influence de l'utilisation des biodiesels sur l'efficacité des systèmes de post-traitement et, par conséquent, sur les émissions mesurées en aval de ces systèmes, seront présentés dans le quatrième paragraphe de cette partie.

a) Impact des biocarburants sur les émissions d'oxydes d'azote (NO_x)

Plusieurs études ont été réalisées sur l'impact des biocarburants sur les émissions de NO_x et ces différentes études n'aboutissent pas aux mêmes conclusions.

Dans une review, Lapuerta et al.¹⁸ indique que globalement, une augmentation de la quantité de NO_x émise par les biocarburants peut être observée par rapport à la quantité de NO_x émise par le gazole. Différentes explications à ce phénomène sont proposées dans la littérature.

McCormick et al.³¹ ont analysé les émissions de NO_x de 21 carburants Diesel différents sur un moteur de 1991, six cylindres, quatre temps, turbo à injection directe. La Figure I-7 présente les émissions de NO_x en fonction de la densité, de l'indice de cétane et de l'indice d'iode.

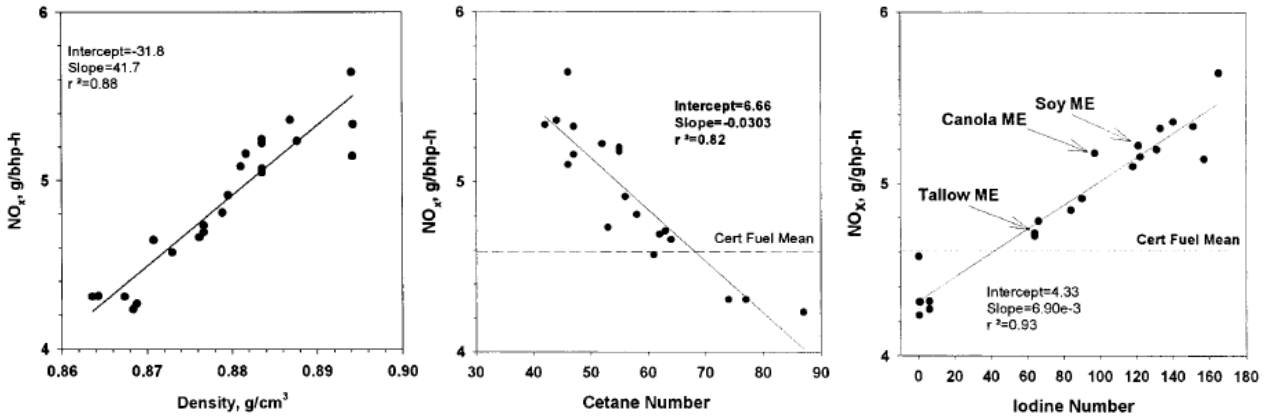


Figure I-7 : Influence de la densité, de l'indice de cétane et de l'indice d'iode sur les émissions de NO_x³¹

Les résultats montrent que la densité, l'indice de cétane (paramètre utilisé pour déterminer le délai d'auto-inflammation des carburants Diesel) et l'indice d'iode (qui reflète le nombre d'insaturations) influencent fortement les émissions de NO_x. Il ne faut pas oublier que ces trois propriétés sont interdépendantes. Un ester plus saturé (indice d'iode plus petit) aura souvent un indice de cétane plus grand et une densité plus faible qu'un ester moins saturé. McCormick et al.³¹ proposent que les émissions de NO_x augmentent proportionnellement au nombre d'insaturations présentes dans les biocarburants. Ils attribuent ce phénomène au fait que l'augmentation de l'indice d'iode (et donc la diminution de l'indice de cétane), augmente le délai d'ignition ce qui a pour conséquence de diminuer les performances de combustion. Ce comportement est en accord avec les résultats de Bakeas et al.³²

Pour Fontaras et al.³³, l'augmentation des émissions de NO_x avec l'utilisation de biocarburants s'explique par une modification des réactions de combustion associée à la présence de glycérol dans le carburant. Selon ces auteurs qui ont comparé les émissions de polluants générés par des biodiesels composés d'esters méthyliques d'huiles végétales de diverses origines (colza, soja, tournesol, huiles de friture usagées...), les biocarburants contenant les plus hauts taux de glycérol (huile de palme et de tournesol), génèrent les émissions de NO_x les plus importantes.

D'autres auteurs proposent également que la présence d'une plus grande teneur en oxygène dans les biocarburants est à l'origine de la formation de NO_x^{34,35}. L'oxygène du carburant fournirait des oxygènes supplémentaires pour la formation d'oxydes d'azote³⁶.

Une autre explication proposée dans la littérature est la suivante : l'augmentation des émissions de NO_x vient d'une modification de l'injection entraînée par le changement de carburant. Différentes études ont été réalisées sur l'influence de l'ajout de biocarburant sur l'injection³⁷⁻⁴⁰ et elles arrivent à la même conclusion : les biocarburants entraînent un début d'injection plus rapide dans la chambre de combustion (Figure I-8)

Crank Angle (ATDC)	Baseline	B20	B100
-2.6			
-2.2			
-1.6			

Figure I-8 : Images du spray de carburant au début de l'injection en fonction de l'angle du vilebrequin³⁸

Szybist et al.³⁸ ont étudié l'ajout d'esters méthyliques d'huile de soja (EMS), à 20% dans un gazole de référence ou pur, sur l'injection dans un moteur Diesel Yanmar à injection directe. Ils ont observé que l'ajout d'EMS entraîne un début d'injection du carburant avancé par rapport à l'utilisation de gazole. Ils ont également observé que la fin de l'injection n'est pas impactée par l'ajout d'EMS. Ainsi, l'ajout de biocarburant entraîne une injection plus longue ce qui a pour conséquence une augmentation de la température et de la pression dans la chambre de combustion. La formation de NOx étant dépendante de la température, on assiste à une augmentation des émissions de NOx.

La tendance à l'augmentation des émissions de NOx en présence des biodiesels n'est cependant pas unanime. Certains auteurs⁴¹⁻⁴³ n'observent pas de différences significatives entre les émissions de NOx émises par un moteur fonctionnant au biodiesel ou au gazole.

Dorado et al.⁴⁴, ont observé un abattement de la quantité de NOx émise jusqu'à 20% avec l'utilisation d'ester méthylique d'huile d'olive usagée pure. Lors d'une étude sur un véhicule euro 2 VW Golf 1,9 TDI turbo diesel, Fontaras et al.⁴⁵ ont observé une augmentation de 6 à 9% des émissions de NOx lors de l'utilisation de biodiesels bruts dérivés d'huile de soja (B100) et une légère diminution des émissions de NOx lors de l'utilisation d'un mélange gazole/biodiesel 50/50 (B50). Ces tendances opposées entre le B50 et le B100 suggèrent qu'il y a différents mécanismes de formation des NOx qui entrent en jeu lors de la combustion de ces deux carburants. Des études complémentaires seront nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Enfin, plusieurs auteurs⁴⁶ concluent que les résultats dépendent du type de moteur utilisé et des procédures suivies. En effet, les études menées sur banc à rouleaux avec la réalisation de différents cycles de conduite montrent des variations des émissions en fonction des cycles utilisés (urbain, extra urbain, démarrage à froid ou non). Selon Bakeas et al.³², l'impact des biodiesels sur les émissions de NOx est plus important en régime transitoire, lorsque les charges sont importantes et qu'il y a présence d'accélération fortes.

Pour terminer, les essais réalisés par McCorminck et al.³¹ ont également permis de comparer les émissions d'esters méthyliques et éthyliques d'huile de soja utilisés purs dans un moteur Diesel. Ils n'ont pas observé de différences significatives sur les émissions de NOx entre ces deux carburants. De la même manière, Lapuerta et al.⁴⁷ ont comparé les émissions de NOx générées par la combustion de gazole de référence contenant 30%, 70% et 100% d'esters méthyliques ou éthyliques issus de la transformation d'huile de friture usagée. Ces auteurs observent une légère diminution des émissions de NOx avec les esters éthyliques qu'ils attribuent à la différence de concentration en oxygène et d'indice de cétane.

b) Impact des biocarburants sur les émissions d'hydrocarbures et de monoxyde de carbone

La majorité des études réalisées sur les émissions d'hydrocarbures (HC) et de monoxyde de carbone (CO) indique que les biocarburants ont une action bénéfique sur les émissions de ces polluants^{15,36,37,48,49,50,51}. Les explications proposées communément dans la littérature sont les suivantes : La teneur en oxygène des biocarburants permet une combustion plus complète du mélange air-carburant et le nombre de cétane plus élevé (associé à une capacité d'auto-inflammation plus élevée) entraîne une meilleure combustion ce qui réduit la quantité d'hydrocarbures émise. Lapuerta et al.⁴⁷ montrent que la diminution des émissions de HC n'est pas linéaire avec l'augmentation du taux d'oxygène. Ils proposent que l'indice de cétane et la teneur en oxygène des biodiesels jouent simultanément un rôle dans la diminution des HC.

Toutefois, certains auteurs comme Fontaras et al.⁴⁵ ont observé jusqu'à 95% d'augmentation des émissions de CO et jusqu'à 58% d'augmentation des émissions de HC avec l'utilisation de B100 soja par rapport à l'utilisation de gazole lors d'une étude faisant appel à différents cycles de conduite. Les hausses des émissions les plus importantes ont été observées pour le cycle urbain réglementé (UDC) avec démarrage à froid. Les résultats obtenus conduisent ces auteurs à conclure que l'impact des biodiesels est d'autant plus important que la puissance moyenne du cycle est faible et que la teneur en biodiesel est élevée.

Il faut toutefois noter une différence majeure entre les études présentées dans la littérature. Les travaux effectués sur banc moteur ou à rouleaux avec des véhicules dépourvus de système de post-traitement concluent à un effet positif des biodiesels sur les émissions de CO et de HC. Inversement, les études menées sur des véhicules équipés de système de dépollution montrent une augmentation des émissions de CO et de HC en présence des biodiesels. Ce point sera approfondi dans le paragraphe 4 de cette partie.

Quelques études ont été menées dans l'objectif d'évaluer l'impact des biodiesels sur les émissions de CO et de HC lors d'une utilisation dans un moteur de groupe électrogène^{52,53}. Ces études, réalisées avec des esters méthyliques issues d'huiles de soja ou de ricin, révèlent une augmentation des émissions de CO pouvant atteindre un taux de 80% en présence de 35% d'ester méthyliques de soja. Ce résultat a été attribué à une augmentation de la viscosité du carburant lors de l'ajout de biodiesel. L'impact sur les émissions de HC est par contre variable en fonction de la nature du biodiesel, de sa teneur dans le carburant et de la charge imposée au moteur.

c) Impact des biocarburants sur les émissions de particules

L'étude de l'impact des biodiesels sur les émissions particulaires est un point particulièrement complexe. Il convient en effet de distinguer trois « catégories » de particules en fonction des moyens de mesure utilisés : Les suies (agglomérats de carbone macroscopique sur lesquels des composés organiques sont adsorbés), les particules solides (agglomérats de carbone microscopique sur lesquels des composés organiques sont adsorbés) et les particules volatiles et semi-volatiles (condensats de composés volatils et semi-volatils). L'une des méthodes de mesure couramment rencontrée est la gravimétrie. Celle-ci consiste à déterminer la masse de particules de suies émises par le moteur dans les conditions de fonctionnement utilisées, en dirigeant les gaz d'échappement à travers un filtre en fibre de verre présentant une section de séparation définie.

Parce que dans le domaine de l'automobile, l'évolution des normes Euro conduira les constructeurs à mesurer les émissions particulaires en nombre en 2014, plusieurs auteurs ont cherché à évaluer l'influence des biodiesels sur le nombre de particules. Pour ces évaluations, trois techniques sont couramment utilisées : le compteur de noyaux de condensation (CPC) qui analyse en temps réel le nombre de particules émises. Le spectromètre de mobilité électrique (SMPS) et l'impacteur électrique basse pression (ELPI) qui non seulement analysent en temps réel le nombre de particules émises mais permettent également l'obtention de la répartition granulométrique en fonction respectivement du diamètre de mobilité ou du diamètre aérodynamique des particules. Ces trois méthodes permettent d'analyser l'aérosol présent dans l'échappement. En d'autres termes, ces appareils conduisent à une mesure des particules dites **totales** (solides, volatiles et semi-volatiles). Il est cependant possible de mesurer uniquement la fraction solide de l'aérosol en plaçant en amont de l'appareillage un système de chauffage.

Des différentes études menées sur l'impact des biodiesels sur les émissions en masse de particules, il ressort que ces dernières varient fortement avec le taux de biodiesel présent dans le carburant et le régime imposé au moteur^{32,33,47}. Ainsi, bien que la tendance générale conduise à une diminution de la masse de suies émise en présence des biodiesels, quelques études^{32,45} observent pour certains

carburants et régimes moteurs un effet contraire. Ainsi, Fontaras et al.⁴⁵ observent une augmentation importante des émissions massiques de suies lors de l'utilisation d'un biodiesel pur (B100) dérivé d'huile de soja sur un cycle présentant un démarrage à froid. Lors d'une étude sur l'influence de la nature du biodiesel sur des carburants contenant 10% de biodiesel, ces mêmes auteurs³³ concluent que les mélanges dont le degré de saturation est plus important émettent moins de suies. Selon Bakeas et al.³², l'augmentation des émissions des suies observées avec certains biodiesels par rapport aux émissions mesurées en présence de gazole pourrait être le résultat de réactions particulières des produits de combustion sur le catalyseur d'oxydation ou d'une diminution de l'efficacité du catalyseur vis-à-vis de certains produits de combustion.

Comme Karavalakis et al.⁵⁴, l'ensemble des auteurs observant dans leurs conditions d'études une diminution significative des émissions de suies attribuent ce phénomène à la présence d'oxygène au sein du biodiesel. Cela a pour conséquence d'une part de diminuer la probabilité de formation des suies localement dans les zones riches de la chambre de combustion et d'autre part d'augmenter la teneur en oxygène des particules de suies formées, facilitant ainsi l'oxydation. Plusieurs études^{55,56} ont mis en évidence une corrélation entre la teneur en oxygène des biocarburants et la quantité de particules émises (Figure I-9).

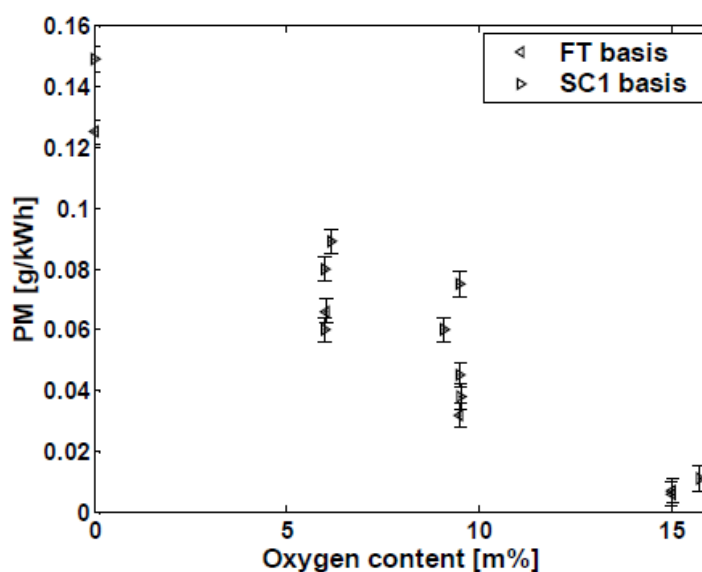


Figure I-9 : Influence de la teneur en oxygène sur la masse de particules émises⁵⁵

La réactivité plus importante de suies générées par du B30 d'ester méthylique de colza par rapport à des suies générées par du gazole désulfuré a été observée par Lamharess et al.⁵⁷ lors d'une étude comparative des cinétiques d'oxydation sur banc gaz synthétiques.

La faible teneur des biodiesels en composés aromatiques est également un facteur avancé pour expliquer la diminution des émissions de suies.

Les résultats des différents travaux menés dans l'objectif d'évaluer l'influence des biodiesels sur le nombre total de particules émises rejoignent les conclusions établies pour les mesures en masse. En effet, la majorité des études réalisées avec des carburants dont la teneur en biodiesel varie de 10% à 30% concluent que l'ajout de biodiesels dans du gazole permet de diminuer le nombre total de particules émises. Ainsi, Fontaras et al.³³ observent avec des carburants contenant 10% de biodiesel, des réductions de 10% à 25% des émissions de particules en fonction de la nature du biocarburant utilisé. Ces mêmes auteurs⁴⁵ constatent cependant une augmentation importante du nombre de particules émises lorsque la teneur en biodiesel (issu d'huile de soja) atteint 50% ou plus.

L'analyse de la répartition granulométrique (Figure I-10) révèle que l'utilisation de B100 favorise la formation de nanoparticules pour une charge donnée, en régime stationnaire. Le diamètre de mobilité moyen des particules diminue en effet de 60nm avec du gazole à 28 nm avec du B100.

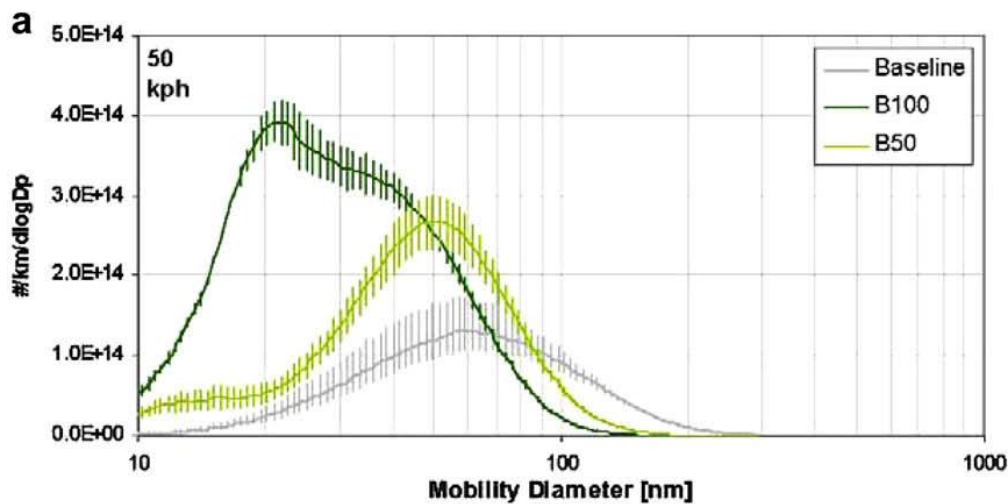


Figure I-10 : Distribution des particules en fonction de leur diamètre⁴⁵

Cette modification de la répartition granulométrique des particules vers les nanoparticules est synonyme d'une augmentation du mode de nucléation et par conséquent d'une modification de la nature chimique des particules. De plus, ces auteurs ont montré que la fraction solide des particules, mesurée à l'aide d'un ELPI placé en aval d'un système de chauffage, diminue graduellement avec la teneur en biodiesel. En d'autres termes, l'augmentation du nombre total de particules et la diminution du diamètre moyen observé en présence de biodiesel est la conséquence d'une augmentation de la SOF. Des résultats similaires ont également été obtenus lors de l'utilisation de mélanges à plus faible teneur en biodiesel (B10, B20 ou B30)^{47,58}. Dwivedi et al.⁵⁸ ont étudié la fraction organique soluble dans le benzène (BSOF) des particules émises par un carburant Diesel contenant 20% d'esters méthyliques d'huile de son de riz. Ils ont observé une augmentation de 15% de la BSOF des particules issues de la combustion du B20 par rapport à la combustion de B0.

Fontaras et al.³³ lors d'une étude de l'influence de la nature du biodiesel sur les émissions de particules observent que l'augmentation de la SOF est d'autant plus importante que le biodiesel est composé de molécules insaturées. Cette augmentation de la SOF est associée par les différents auteurs à la diminution de la fraction solide. En effet, cette diminution de la fraction solide conduit à la diminution de la surface spécifique des particules solides disponible pour la condensation des composés volatils et semi volatils ce qui favorise la formation de nanoparticules liquides par condensation. Cette augmentation de la SOF est expliquée par la volatilité plus faible des biocarburants par rapport à un carburant Diesel conventionnel.

Pour finir, Lapuerta et al.⁴⁷, lors d'une étude comparative des émissions polluantes générées par des esters éthyliques et méthyliques (B30, B70 et B100) produits à partir d'une même huile usagée, concluent que la nature de l'alcool utilisé lors de la synthèse du biodiesel n'influe pas sur le nombre et la taille des particules.

3. Impact des biocarburants sur les émissions de polluants non-réglementés

Certains polluants émis par les moteurs Diesel présentent un risque pour la santé humaine et l'environnement. C'est le cas des composés organiques volatils et notamment des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des carbonyles. Ces familles de molécules ne sont pas encore réglementées, il est toutefois intéressant de suivre leurs émissions lors de l'introduction de biocarburants.

a) Impact des biocarburants sur les émissions de composés organiques volatils et les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Ils existent peu d'études sur l'impact des biocarburants sur les émissions de polluants non réglementés, cependant, il semblerait que les biocarburants aient un impact sur ces émissions⁵⁹.

Peng et al.⁶⁰ ont étudié les émissions de composés organiques volatils (COV) émis par la combustion d'un mélange contenant 20% d'ester méthylique de soja dans le moteur 4 cylindres, turbo chargé, à injection indirecte d'une Mitsubishi montée sur un banc à rouleau. Ils ont mis en évidence une diminution de 61% en moyenne de la quantité de COV émise, ainsi qu'une diminution du nombre d'espèces chimiques présentes. Les composés émis en plus grande quantité par ce B20 sont le benzène, l'heptane, le toluène et le phénol.

Les résultats de différentes études ont montré une diminution de la quantité d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) émise par les biocarburants^{7,41,61}. Cependant, les résultats

semblent très dépendants des conditions expérimentales. Pinto et al.⁴⁸ indiquent que cette diminution est la conséquence de l'absence de HAP dans les biocarburants.

b) Impact des biocarburants sur les émissions de carbonyles

Les composés carbonylés présents dans les gaz d'échappement Diesel (Tableau I-6)¹⁵ sont les suivants:

Formaldéhyde	Crotonaldéhyde	Benzaldéhyde
Acétaldéhyde	Méthacroléine	Valéraldéhyde
Acroléine/ Acétone	2-Butanone	p-Tolualdéhyde
Propionaldéhyde	Butyraldéhyde	Hexanaldéhyde

Tableau I-6 : Composés carbonylés présents dans les gaz d'échappement Diesel

Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le butyraldéhyde sont les composés émis en plus grande quantité^{15,45}.

Certains auteurs¹⁵ ont observé une diminution de la quantité de carbonyles émis avec l'augmentation de la quantité de biodiesel introduite. D'autres auteurs ont observé une nette augmentation des émissions de carbonyles avec l'utilisation de biocarburant. Il est donc difficile d'extraire une tendance sur l'influence des biocarburants sur les émissions de carbonyles.

Les émissions de carbonyles des esters méthyliques de soja à différentes concentrations dans du gazole (B5, B10, B20) ont été étudiées par Karavalakis et al.¹⁵ grâce à un véhicule Toyota de 1998 équipé d'un moteur à injection indirecte suivant la norme Euro 2 placé sur un banc à rouleaux. Ils ont observé une diminution de la quantité de carbonyles émis par les biocarburants de l'ordre de 70% avec l'utilisation du B20 par rapport à l'utilisation de B0. Le formaldéhyde présent dans les gaz d'échappement venant principalement de la combustion incomplète des hydrocarbures aliphatiques saturés, la plus faible concentration en hydrocarbures aliphatiques saturés des esters méthyliques de soja, par rapport au BO, peut expliquer la diminution des émissions de formaldéhyde. Une seconde explication est donnée à cette diminution par les auteurs¹⁵ : bien que le taux d'oxygène soit plus important dans les biocarburants, la décomposition des esters par décarboxylation pourrait diminuer la probabilité de former des intermédiaires de combustion oxygénés par rapport à un carburant conventionnel.

A l'inverse, Machado Corrêa et al.⁶² ont observé une nette augmentation de la quantité de carbonyles avec l'introduction d'huile de ricin dans le réservoir d'un moteur de poids lourd six cylindres à injection directe (Figure I-11).

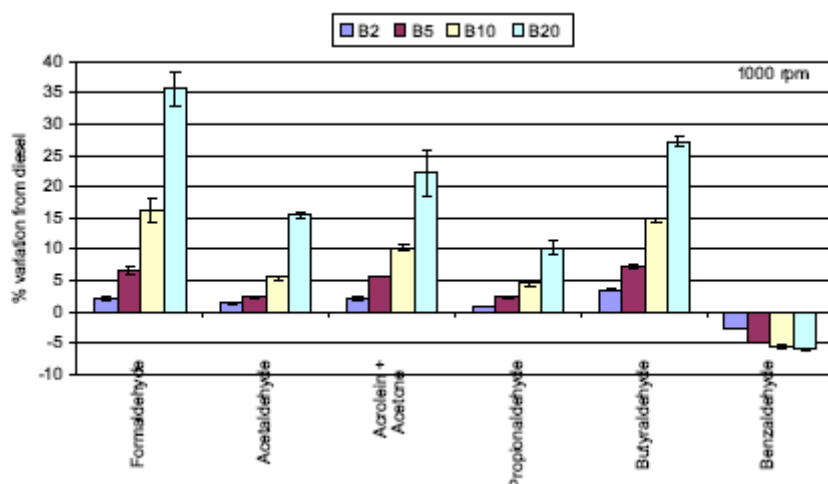


Figure I-11 : Emissions de carbonyles en fonction de la teneur en biocarburant ⁶²

La forte relation entre la teneur en biocarburant dans le carburant et la variation des émissions de carbonyles, permet aux auteurs d'attribuer cette augmentation à la présence des atomes d'oxygène dans le biocarburant. Ils expliquent également la diminution des émissions de benzaldéhyde par l'absence de composés aromatiques dans les biocarburants. Fontaras et al.⁴⁵, en accord avec ces résultats, ajoutent que les émissions de carbonyles sont également influencées par le cycle de conduite suivi lors des tests.

c) Résumé sur les émissions des biocarburants

D'une manière générale, une légère augmentation de la quantité de NO_x émise est observée avec l'utilisation de biocarburant.

A propos des émissions de particules, la majorité des études montre une diminution de la quantité de particules émises et une diminution de la taille des particules émises.

Les émissions de THC, CO et COV diminuent avec l'ajout de biocarburant.

Aucune conclusion ne peut être tirée de la littérature sur l'impact des biocarburants sur les carbonyles car les résultats des différentes études ne s'accordent pas.

Les différentes études montrent que les émissions ne varient pas seulement selon la nature du biocarburant utilisé et sa teneur mais également en fonction du moteur utilisé et du cycle de conduite adopté pour les tests.

4. Impact des biocarburants sur les procédés de post traitement.

Très peu d'études ont été menées dans le but d'appréhender l'impact de l'utilisation des biodiesels sur l'efficacité des procédés de post-traitement. Ballesteros et al.⁶³ ont montré que l'utilisation d'un catalyseur d'oxydation permet de réduire considérablement les émissions des composés carbonylés. Cette efficacité est identique pour la combustion du gazole ou d'un mélange composé de 30% de biodiesel issu de graisses animales bien que ce dernier émette plus d'aldéhyde (de l'ordre d'un facteur 2). Seules de faibles émissions de formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone ont été mesurées en aval du catalyseur d'oxydation. De manière surprenante, les auteurs ont observé une augmentation des émissions de ces carbonyles lorsque la mesure est réalisée en aval groupe « catalyseur d'oxydation+filtre à particules ».

Young et al.⁶⁴ se sont intéressés à l'impact de l'utilisation d'un biodiesel produit à partir d'huiles usagées (B2, B10, B20) sur l'efficacité de filtration d'un filtre à particules non catalysé. Seule la fraction solide des particules de suie a été étudiée. Pour tous les mélanges étudiés, une filtration importante (> 99,84%) a été observée. Ces auteurs ont également montré que le filtre à particules ne modifie pas la distribution granulométrique de la fraction solide des particules de suies.

Concernant les émissions des polluants gazeux CO, NOx et THC, seules quelques études menées sur banc à rouleaux avec un véhicule équipé d'un système de post-traitement ont été réalisées. Elles émettent l'hypothèse que les augmentations de CO et de THC observées avec l'utilisation de biodiesels sont dues à une sélectivité différente du catalyseur d'oxydation pour certains HC émis par les biodiesels. Fontaras et al.³³, lors de l'étude de la combustion de différents B10 (issus d'huiles de palme, soja, tournesol) souligne que le fonctionnement du catalyseur d'oxydation est différent en présence de biodiesels. Leurs résultats indiquent que l'efficacité du catalyseur d'oxydation est plus importante pour la conversion des HC et moins importante pour celle du CO comparée à celle mesurée avec l'utilisation de gazole.

Nous avons vu dans cette partie les polluants émis par les moteurs Diesel, le système de post-traitements DPNR ainsi que l'influence des biocarburants sur les polluants Diesel.

Les systèmes de traitement des polluants actuels permettent de réduire les émissions de manière importante. Cependant, avec le durcissement des normes anti-pollution, il est important de chercher de nouveaux matériaux pour le piégeage et le traitement des polluants, notamment les polluants non réglementés. Les matériaux que nous avons choisi d'étudier sont les zéolithes.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à la synthèse et aux capacités d'adsorption des COV de différentes zéolithes hydrophiles et hydrophobes. Les zéolithes hydrophiles ont été choisies

pour leurs grandes tailles de pores et leur volume microporeux important et les zéolithes hydrophobes sont intéressantes pour éviter la co-adsorption d'eau.

B) Les zéolithes comme matériaux adsorbants

I. Les matériaux microporeux

1. Généralités sur les zéolithes

Les matériaux poreux sont classés, selon l'IUPAC⁶⁵ (International Union of Pure and Applied Chemistry), en trois catégories distinctes :

- Les solides microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm,
- Les solides mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 2 nm et 50 nm,
- Les solides macroporeux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

Des exemples des matériaux de ces différentes catégories sont présentés sur la Figure I-12.

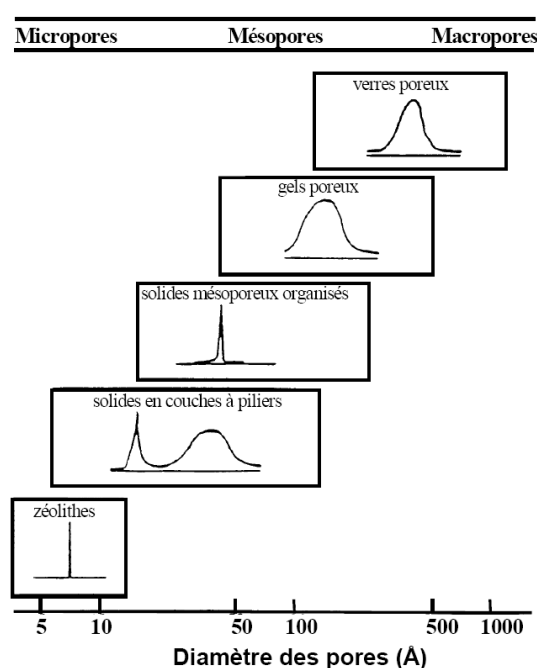


Figure I-12 : Distribution en taille de pores des principales familles de solides poreux.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser aux zéolithes. Les zéolithes sont des minéraux microporeux cristallins. Ce sont généralement des aluminosilicates que l'on trouve dans les bassins sédimentaires et dans des régions volcaniques et qui ont été découverts par Cronstedt, minéralogiste suédois. Il observa que, chauffée, la stilbite (une roche ou pierre) semblait bouillir, il proposa alors l'appellation « zéolithe » qui provient du grec « zéo : bouillir » et « lithos : pierre ».

Depuis, plus de 60 zéolithes naturelles ont été découvertes et 194 types de zéolithes ont été synthétisés.

La charpente des zéolithes résulte de l'assemblage tridimensionnel et régulier de tétraèdres TO_4 , l'élément T étant généralement Si^{IV} ou Al^{III} , chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres. L'assemblage de ces tétraèdres peut être réalisé de différentes manières (Figure I-13), ce qui est à l'origine de la grande diversité de topologies de charpente qui sont actuellement recensées. Le réseau cristallin forme un système de canaux et de cavités de dimensions moléculaires.

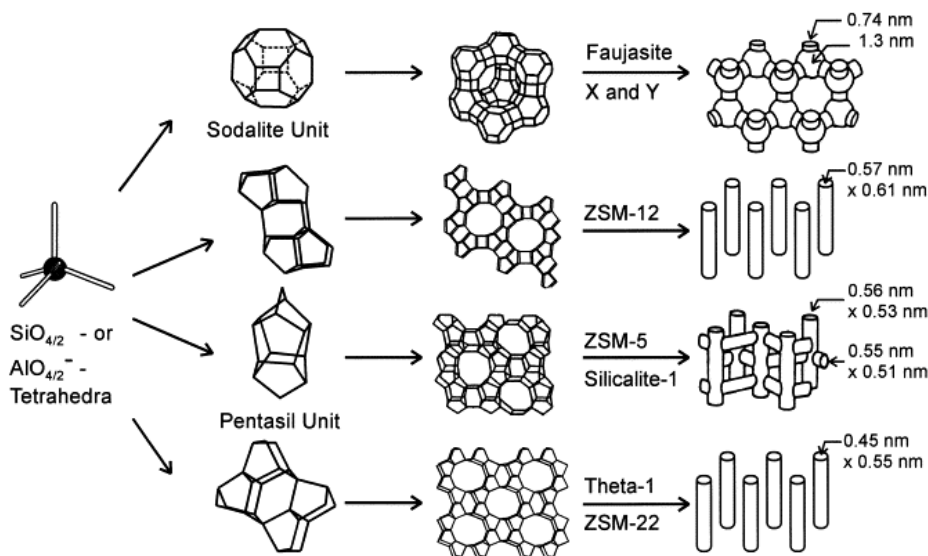


Figure I-13 : Exemple de quatre types d'assemblages⁶⁶

Le rapport Si/Al des zéolithes peut varier de 1 jusqu'à l'infini. Dans les matériaux purement siliciques ($Si/Al = \infty$), la charpente minérale est neutre. La substitution partielle du silicium (tétravalent) par l'aluminium (trivalent) crée une charge négative au sein de la charpente minérale qui implique la présence de cations dans les cavités de celle-ci. Typiquement, les cations de compensation sont des métaux alcalins (Na^+ , K^+ ...) ou alcalino-terreux (Ca^{2+} , Ba^{2+} ...) auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques, des cations ammonium (NH_4^+), alkyl- ou aryl-ammonium (R_4N^+) par exemple.

Aujourd'hui, le terme « zéolithe » n'est pas restreint aux aluminosilicates mais désigne tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substituée par d'autres éléments tels que des éléments trivalents ($T = Al, Ga^{67}, B^{68}, Fe^{69}...$), tétravalents ($T = Ge^{70}, Ti^{71}...$). Il existe, jusqu'à présent, 194 types structuraux⁷² dont le nom est désigné, selon la « commission structure » de l'IZA (International Zeolite Association), par un code de trois lettres capitales.

a) Propriétés et applications

Les propriétés des zéolithes viennent de leur structure poreuse particulière. Elles présentent un système de canaux et de cavités aux dimensions moléculaires, communiquant avec le milieu extérieur et une très grande surface spécifique pouvant atteindre plusieurs centaines de m^2/g . La plupart de ces matériaux possèdent une stabilité thermique et mécanique intéressante compatible avec des applications industrielles dans divers domaines. Les zéolithes sont donc utilisées dans de nombreuses applications classées essentiellement en trois groupes.

○ Echange ionique

Les cations de compensation des charges négatives induites par la présence de l'aluminium dans la charpente zéolithique, peuvent être échangés par d'autres cations. La capacité d'échange d'une zéolithe peut être définie comme étant la quantité de cations que celle-ci peut retenir par gramme de zéolithe. Plus la zéolithe est riche en aluminium, plus sa capacité d'échange est grande. Les zéolithes sont alors largement utilisées comme échangeurs de cations dans plusieurs applications telles que :

- la détergence en tant qu'adoucisseurs d'eau (remplacement, dans les solutions aqueuses, des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par des ions Na^+ de la zéolithe)⁷³. Les zéolithes remplacent également les polyphosphates qui étaient utilisés dans les lessives et qui s'avéraient néfastes pour l'environnement,
- le traitement d'effluents radioactifs par rétention du césium (Cs^+) ou du strontium (Sr^{2+})⁷⁴
- l'élimination des ions NH_4^+ dans les eaux usées.

○ Séparation par adsorption sélective

Les propriétés d'adsorption des zéolithes sont très intéressantes. En effet, la présence de pores de taille fixe induit une certaine sélectivité et la présence de cations de compensation peut conduire à la rétention de certaines molécules. Les propriétés d'adsorption sont utilisées pour la déshydratation ou la purification de gaz ou de liquide par exemple. La régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, l'élimination du H_2S dans les fumées d'usine et l'élimination de produits sulfurés dans certaines fractions pétrolières sont quelques exemples des applications industrielles des zéolithes. Les propriétés de séparation sont également exploitées en pétrochimie, notamment pour séparer différentes fractions pétrolières. Un des procédés les plus connus est la séparation des n-paraffines

dans un mélange d'iso- et de n-paraffines, grâce à la zéolithe de type **LTA**⁷⁵. Un autre exemple est la séparation d'un mélange d'isomères para et méta du xylène grâce à la zéolithe ZSM-5 (**MFI**)⁷⁶.

- La catalyse hétérogène

L'utilisation de zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans la charpente : la présence d'atomes d'aluminium dans la structure induit des charges négatives compensées par des cations, ou des protons. Les propriétés acides des zéolithes sont essentiellement utilisées en pétrochimie. Par exemple, la zéolithe Y (de type structural **FAU**) est très employée dans le craquage d'hydrocarbures⁷⁷ et la zéolithe ZSM-5 (de type structural **MFI**) est utilisée pour la dépollution automobile (déNOx)⁷⁸. La taille des pores est également un facteur important car elle induit une sélectivité stérique⁷⁹. Le pouvoir catalytique peut être modifié par l'ajout de métaux nobles (palladium ou platine) au sein des pores, conduisant à des catalyseurs bifonctionnels.

Les zéolithes naturelles étant très rarement pures, elles sont exclues de nombreuses applications industrielles où la pureté est essentielle et sont remplacées par des zéolithes synthétiques. La voie de synthèse la plus répandue pour la synthèse de zéolithes est la voie hydrothermale. Cette dernière méthode sera utilisée au cours de cette thèse et sera présentée dans le paragraphe suivant.

- b) Synthèse par voie hydrothermale

La première synthèse hydrothermale (de la lévynite) a été réalisée en 1862 par Sainte Claire Deville. Dans les années 1940, Barrer⁸⁰ reproduisit la synthèse d'une grande partie des zéolithes naturelles, à haute température et haute pression (200 °C et 100 bars). Ce n'est qu'en 1953 que Milton⁸¹, travaillant à la « Linde Division of Union Carbide Corporation » breveta la synthèse de la première phase zéolithique sans équivalent naturel : la zéolithe A de type structural **LTA**, qu'il nomma « Linde type A ». La synthèse de cette zéolithe a été effectuée à faible température (100°C). Une avancée importante fut réalisée par Barrer et Denny⁸² lorsqu'ils introduisirent dans le milieu de synthèse des bases organiques azotées comme les amines ou les cations ammonium quaternaires. Ces derniers agissent comme de véritables empreintes (agents structurants) autour desquelles se construit l'édifice minéral. Cela a eu pour conséquence, d'une part, l'obtention de zéolithes existantes ayant des rapports Si/Al plus élevés (par exemple : la zéolithe beta $6 < \text{Si}/\text{Al} < \infty$)⁸³, et, d'autre part, la découverte de nouvelles structures zéolithiques. Par la suite, de nombreux autres solides microporeux purement siliciques furent découverts, le premier étant « la silicalite-1 », type structural **MFI**, comme la ZSM-5, obtenue par Flanigen et al.⁸⁴. A l'époque, les synthèses hydrothermales étaient exclusivement réalisées en milieu fortement basique (en présence d'ions

OH^- comme agents minéralisants). En 1978, Flanigen et al.⁸⁵ rapportèrent la première synthèse en milieu fluoré (remplacement des ions OH^- par des ions F^-). Cette voie fut, par la suite, développée par Kessler et al.⁸⁶.

Les synthèses par voie hydrothermale se font à une température généralement inférieure à 220°C et à une pression autogène inférieure à 20 bars, pendant une durée allant de quelques heures à quelques jours. Le mélange réactionnel appelé communément « gel », doit contenir :

- une source d'élément T (Si, Al...) formant la charpente zéolithique,
- un agent minéralisant (ions OH^- ou F^-),
- un agent structurant qui peut être un cation alcalin, alcalino-terreux, un cation ou une molécule organique (ex cations alkyl- ou aryl-ammonium, amines, alcools...)
- un solvant (le plus souvent l'eau).

La Figure I-14 illustre la synthèse de zéolithe.

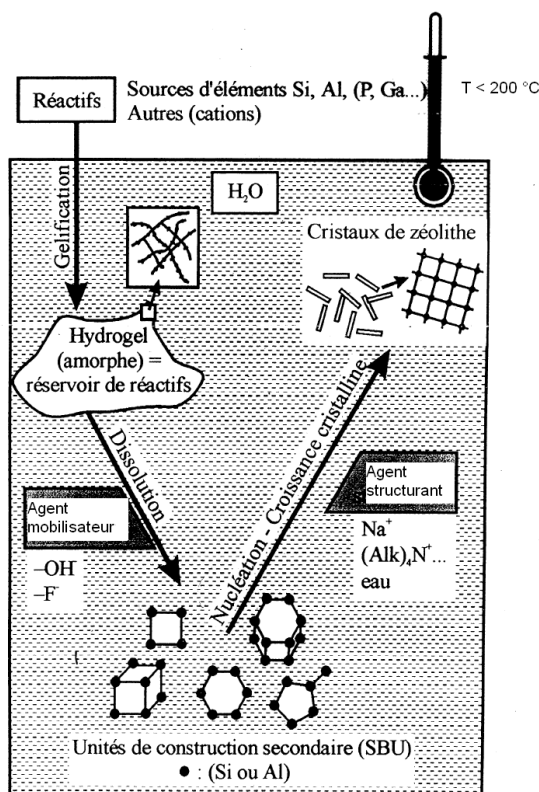
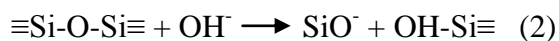


Figure I-14 : Représentation graphique du mécanisme réactionnel durant la synthèse hydrothermale

○ Rôle de l'agent minéralisant

D'une manière générale, le rôle de l'agent minéralisant est de solubiliser les espèces aluminosiliciques. En milieu hydroxyde, les éléments Si et Al se trouvent sous forme d'anions

silicates et aluminosilicates^{87,88}. Les ions OH⁻ augmentent la solubilité des espèces siliciques en ionisant les groupes silanols (équation 1) et en rompant les liaisons siloxanes (équation 2) :



Ces anions sont généralement en équilibre avec des anions plus complexes (oligomères) avec des cycles à 4, 5, 6 et 8 tétraèdres de Si. Par contre, l'aluminium reste sous forme Al(OH)₄⁻ monomérique, la fonction Al-OH étant très difficilement ionisée. Lorsque les réactifs sont mélangés, un processus de polymérisation conduit à la formation d'un réseau d'espèces aluminosiliciques. Sous l'action des ions OH⁻ et des cations (organiques ou alcalins), et surtout lorsque la concentration des ions OH⁻ augmente, l'habilité des silicates à se condenser diminue (le rapport SiO⁻/SiOH augmente) tandis que celle des aluminates reste constante. Par conséquent, des zéolithes riches en aluminium se forment à pH élevé alors qu'à faible pH la formation de zéolithes riches en silicium est favorisée. De plus, quand la concentration en ions OH⁻ est très élevée, des défauts de type (≡SiO⁻ M⁺) peuvent être présents dans la charpente. En milieu fluorure, l'aluminium et le silicium se trouvent sous forme de complexes fluorés. La stabilité de ces complexes augmente selon l'ordre suivant : Al³⁺ > Fe³⁺ > Ga³⁺ > Si⁴⁺^{89,90}. La synthèse en milieu fluorure présente les particularités suivantes :

- la formation de zéolithes riches en silicium,
- la possibilité d'incorporation d'éléments peu ou pas stables ou peu solubles à pH élevé,
- l'utilisation de plusieurs structurants organiques moins stables en milieu fortement basique,
- des cinétiques de nucléation et de cristallisation plus lentes ; la sursaturation de la solution est atteinte plus rapidement en milieu OH⁻,
- la formation de cristaux avec moins de défauts (ex absence de défauts de type ≡SiO⁻ M⁺).

○ Rôle de l'agent structurant

Les agents structurants interviennent comme de véritables empreintes moléculaires autour desquelles vient cristalliser ou polycondenser la matière minérale. Ils prédéfinissent la taille et la forme des pores zéolithiques en imposant une organisation des espèces minérales autour de ces structurants et/ou une orientation de la cristallisation par adaptation à la forme et la symétrie de ces

derniers. Après synthèse, les agents structurants se retrouvent occlus dans la porosité qui se libère après leur extraction ou leur élimination par calcination (pour les agents structurants de nature organique). Les cations alcalins ou alcalino-terreux restent par ailleurs dans les pores de la charpente zéolithique et agissent, la plupart du temps, comme cations de compensation de la charge négative de la charpente minérale.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à sept zéolithes différentes qui vont être présentées dans la partie suivante. Ces zéolithes ont été choisies pour la taille de leurs pores, leur volume poreux et leur caractère hydrophile/hydrophobe. Les zéolithes hydrophiles possèdent une excellente capacité d'échange ionique, utile pour la catalyse in situ, ce qui permet d'envisager la destruction des composés organiques volatils au sein même des pores par exemple. Les zéolithes hydrophobes, quant à elle, permettent d'éviter la co-adsorption d'eau présente dans les gaz d'échappement Diesel.

2. Zéolithes hydrophiles

a) Zéolithe NaY et EMC-1 de type structural FAU

Les zéolithes NaY et EMC-1 font partie de la famille des faujasites, de type structural **FAU**. La formule d'une maille de **FAU** se présente sous la forme : $[M_{x/m}yH_2O][Al_xSi_{192-x}O_{384}]$ avec $0 \leq x \leq 96$; M^{m+} étant des cations de compensation, généralement le sodium. La structure de la faujasite a été résolue par Bergerhoff et al.⁹¹ sur un monocristal naturel en provenance de Sasbach (Allemagne).

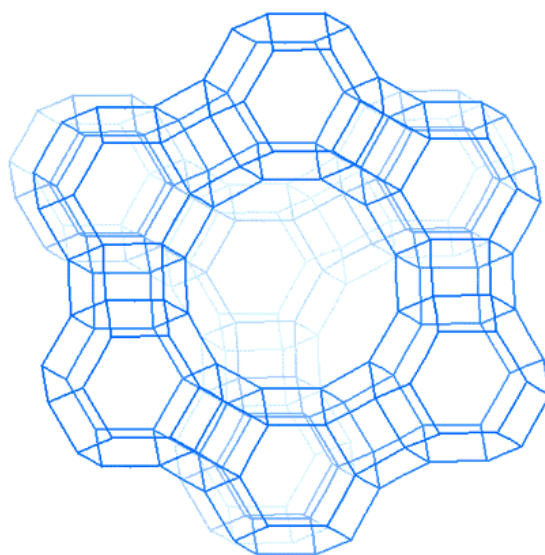


Figure I-15 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural **FAU** selon l'axe [111]

Comme le montre la Figure I-15, la structure de la faujasite consiste en un assemblage d'octaèdres tronqués réguliers (24 tétraèdres TO_4) appelés cages sodalites ou β (Figure I-16). Chacune de ces cages est reliée à 4 cages sodalites voisines par l'intermédiaire de doubles cycles à 6 tétraèdres (prismes droits à base hexagonale, $D6R$). Cet agencement délimite un système de canaux dont les ouvertures sont délimitées par des cycles à 12 atomes T. La porosité de la **FAU** est tridimensionnelle.

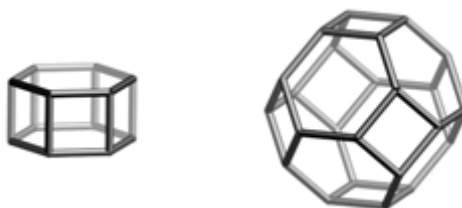


Figure I-16 : Représentation d'un double cycle $D6R$ et d'une cage sodalite

A l'intersection entre plusieurs canaux est formée une cavité plus grande, appelée supercage ou cage α . Ce polyèdre est constitué de 18 cycles à 4 tétraèdres TO_4 (single four ring ou $S4R$), de 4 cycles à 6 tétraèdres ($S6R$) et de 4 cycles de 12 tétraèdres ($S12R$). La supercage constitue l'unité de base de la microporosité de la charpente de type faujasite. Elle peut s'inscrire dans une sphère d'environ 13 Å de diamètre et communique avec ses voisines par l'intermédiaire de fenêtres circulaires, formées de cycles à 12 tétraèdres ($S12R$) de 7,4 Å de diamètre.

La faujasite ainsi décrite présente une structure cubique à faces centrées (groupe d'espace $Fd3m$), dont la maille élémentaire, contenant huit supercages, comprend 192 tétraèdres TO_4 . Son paramètre de maille, a , augmente avec le nombre d'atomes d'aluminium de la charpente et est généralement compris entre 24 et 26 Å.

Pour les faujasites de type Y, dans notre cas NaY car les cations de compensation sont des ions sodium Na^+ , le rapport Si/Al est compris entre 1,5 et 3. Pour les faujasites de type EMC-1, le rapport Si/Al est compris entre 3 et 4.

b) Zéolithe EMC-2 de type structural **EMT**

Comme pour les faujasites, le type structural **EMT** consiste en un agencement tridimensionnel de cages sodalites. La différence entre les structures **FAU** et **EMT** se trouve dans la relation de symétrie que présentent deux cavités sodalites de part et d'autre d'un double cycle à six tétraèdres⁹² (Figure I-17).

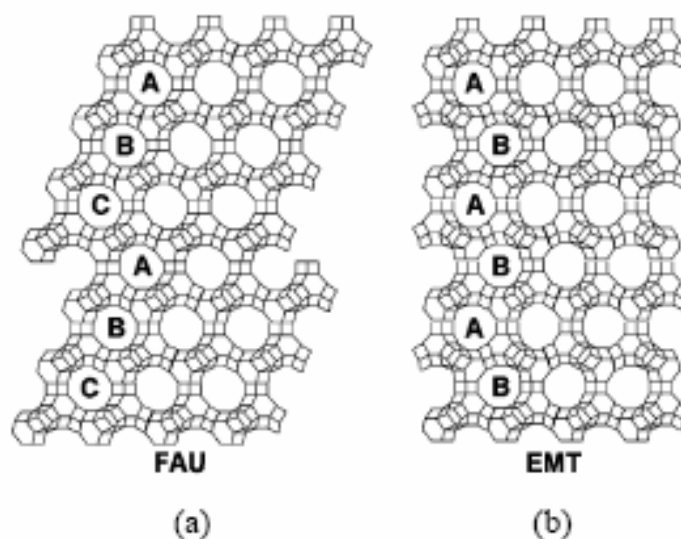


Figure I-17 : Comparaison des structures des zéolithes **FAU** (a) et **EMT** (b)

Dans la structure **EMT**, le centre d'inversion au milieu du prisme droit de base hexagonale et le miroir plan coupant le prisme au milieu de sa hauteur alternent régulièrement. La structure **EMT** décrit un empilement ABAB alors que la structure **FAU** décrit un empilement ABCABC.

Dans la charpente de type **EMT**, l'agencement hexagonal des cavités sodalites fait apparaître deux types de cages, appelées hypercages et hypocages. L'hypercage correspond à un polyèdre constitué de 21 S4R, de 6 S6R et de 5 S12R. Ce polyèdre peut s'inscrire dans un cylindre de 13 Å de diamètre et de 14 Å de hauteur. Chacune de ces hypercages est reliée à deux autres par l'intermédiaire d'ouvertures circulaires à 12 tétraèdres TO₄ (S12R) de 7,4 Å de diamètre, formant ainsi un canal droit selon la direction [001]. Les trois autres grandes fenêtres de l'hypercage, de forme elliptique (6,5 Å x 7,4 Å) communiquent avec trois hypocages. Ces hypocages occupent un volume ellipsoïdal de 7,4 Å x 13 Å délimité par 15 S4R, 2 S6R et 3 S12R.

La formule générale de la maille de zéolithe EMC-2 est $|M_{x/m}yH_2O| [Al_xSi_{96-x}O_{192}]$, M^{m+} étant des cations de compensation. La maille, de symétrie hexagonale (groupe d'espace P6₃/mmc), est constituée de 96 tétraèdres TO₄ et contient 2 hypercages et 2 hypocages. Les paramètres de maille sont respectivement proches de 17,3 Å (a et b) et 28,4 Å (c). Une représentation de la structure cristalline de la zéolithe EMC-2 est présentée Figure I-18.

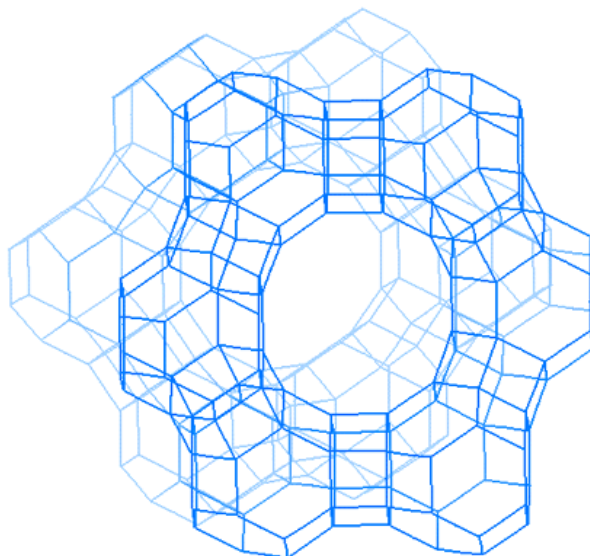


Figure I-18 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural **EMT** selon l'axe [001]

3. Zéolithes hydrophobes

a) Zéolithe Silicalite-1 de type structural MFI

La Silicalite-1, de type structural **MFI** (Mobile FIve), a été synthétisée pour la première fois par des chercheurs de l'Union Carbide Corporation⁹³ en 1977. Il s'agit d'une zéolithe purement silicique de formule $[\text{Si}_{96}\text{O}_{192}]$, synthétisée soit en milieu hydroxyde, soit en milieu fluorure.

La structure de la **MFI** est basée sur une unité structurale appelée unité pentasil (Figure I-19). L'association de ces unités pentasil conduit à la formation de chaînes, qui, disposées symétriquement par rapport à un plan, génèrent des feuillets. Si l'opération qui relie ces différents feuillets entre eux est un centre d'inversion, la structure **MFI** est alors obtenue.



Figure I-19 : Représentation d'une unité pentasil

La structure de type **MFI** est caractérisée par l'existence d'un réseau de canaux interconnectés formé de deux types de canaux, tous délimités par des cycles à 10 tétraèdres. Il y a des canaux droits, parallèles à l'axe [010], dont l'ouverture est quasi-circulaire ($5,3 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$) et des canaux en zig-zag ou sinusoïdaux, disposés dans le plan [110] (Figure I-20). Ces canaux décagonaux présentent une section elliptique dont les dimensions sont égales à $5,1 \text{ \AA}$ et $5,5 \text{ \AA}$.

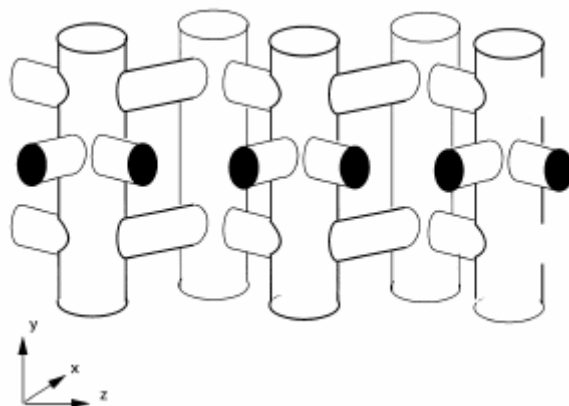


Figure I-20 : Représentation schématique du système de canaux droit et zig-zag de la structure MFI

L'intersection entre ces deux types de canaux donne naissance à une cavité quasi-sphérique dont le diamètre est de l'ordre de 8 à 9 Å. Il y a quatre cavités de ce type par maille élémentaire.

Les zéolithes de type structural **MFI**, dans leur forme brute de synthèse (contenant le structurant organique), cristallisent dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pnma). La maille élémentaire de cette structure contient 96 tétraèdres TO_4 répartis sur 12 sites cristallographiques non équivalents, chaque site ayant une multiplicité de 8. Après calcination et pour un rapport Si/Al supérieur à 70,⁹⁴ la zéolithe adopte la symétrie monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) et contient 96 tétraèdres TO_4 répartis sur 24 sites cristallographiques non équivalents, chaque site ayant une multiplicité de 4. La structure cristalline d'une zéolithe de type structural **MFI** est présentée Figure I-21.

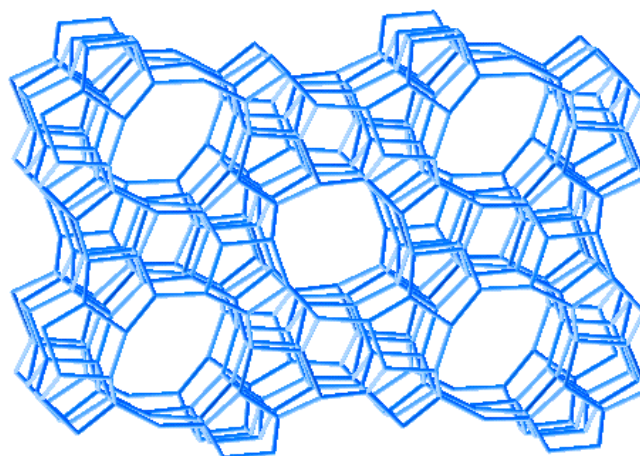


Figure I-21 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural **MFI** selon l'axe [010]

b) Zéolithe bêta purement silicique de type structural *BEA

La zéolithe bêta purement silicique a été obtenue pour la première fois par van der Waal et al.⁹⁵ en 1994 en milieu hydroxyde. Elle a ensuite été synthétisée en milieu fluorure par Camblor et al.⁹⁶ en 1996.

Le diffractogramme de cette zéolithe apparaissait tout à fait particulier, dans la mesure où il présente une combinaison de raies fines et de raies larges. La structure de la zéolithe bêta a été étudiée par Newsam et al.⁹⁷. Ils ont rapporté que dans cette structure zéolithique co-existent des zones ordonnées et des zones désordonnées. La structure consiste en une intercroissance de deux polymorphes principaux structurellement très proches : le polymorphe A (Figure I-22) de symétrie quadratique (groupe d'espace $P4_122$) et le polymorphe B de symétrie monoclinique (groupe d'espace $P4_2/mmc$). La présence d'un troisième polymorphe hypothétique C (de groupe d'espace $P4_2/mmc$) a été suggérée par Slater et al.⁹⁸.

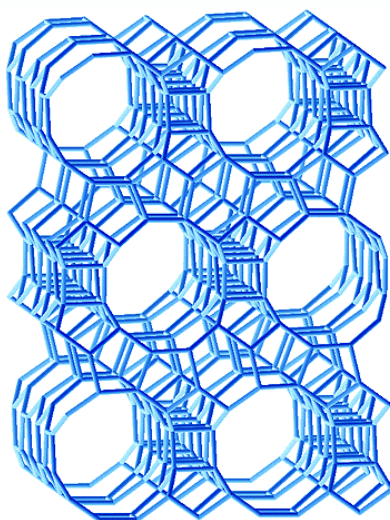


Figure I-22 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural *BEA, polymorphe A, selon l'axe [100]

L'édification de la charpente de la zéolithe bêta, aussi bien du polymorphe A que du polymorphe B, peut être décrite à partir d'une unité structurale centrosymétrique (Figure I-23 (a)). Cette unité structurale est composée d'un double cycle à 6 tétraèdres, reliés entre eux par 2 cycles à 4 tétraèdres et 4 cycles à 5 tétraèdres. Ces unités s'assemblent pour former une hélice ((Figure I-23 (b)), par rotation de 90° et translation. Selon que cette rotation s'effectue toujours dans le même sens (droite ou gauche) ou bien alternativement dans un sens puis dans l'autre, la structure obtenue par assemblage de ces hélices sera celle du polymorphe A ou du polymorphe B (Figure I-23 (c)).

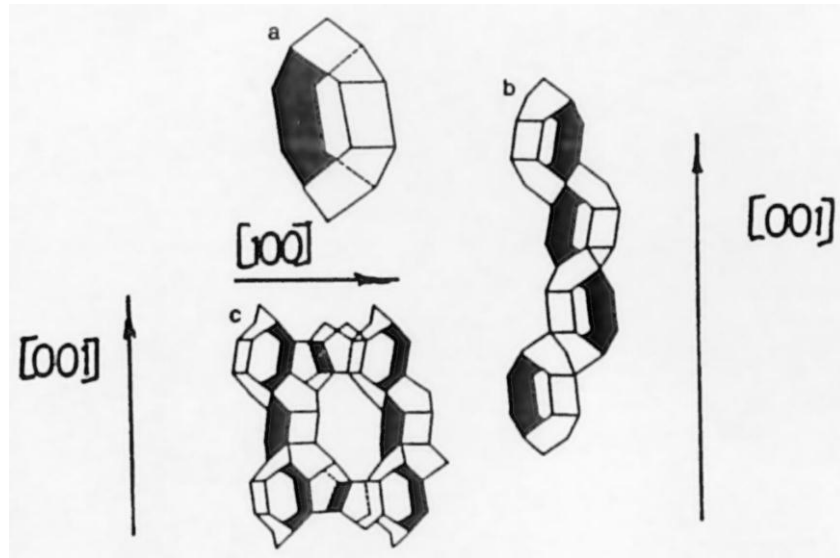


Figure I-23 : Construction de la charpente du polymorphe A.

(a) Unité structurale centrosymétrique (b) Hélice parallèle à [001] (c) Deux hélices connectées par des cycles à 4 tétraèdres.

La zéolithe bêta, possède un système tridimensionnel de canaux avec une ouverture de canaux à douze atomes T. Deux types de canaux sont interconnectés. Le premier type est constitué par deux systèmes de canaux linéaires et perpendiculaires à l'axe [001], d'ouverture ellipsoïdale de taille $6,4 \text{ \AA} \times 7,6 \text{ \AA}$ ⁹⁹. Le deuxième type correspond à un système de canaux tortueux, suivant l'axe [001], d'ouverture $5,5 \text{ \AA} \times 5,5 \text{ \AA}$.

c) Zéolithe chabazite purement silicique de type structural **CHA**

La formule de la maille de la chabazite purement silicique, de type structural **CHA**, se présente sous la forme $[\text{Si}_{36}\text{O}_{72}]$. La structure cristalline de cette zéolithe est présentée sur la Figure I-24.

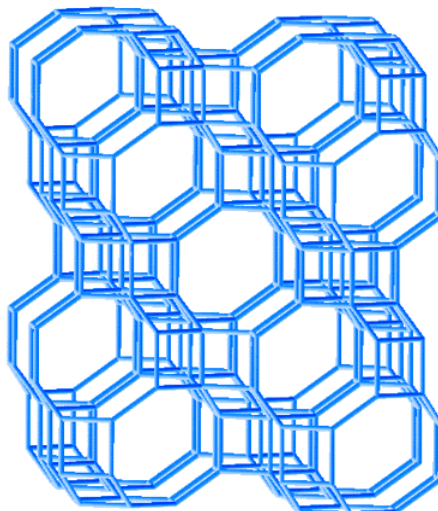


Figure I-24 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural **CHA** selon l'axe [010]

La structure de la chabazite consiste en un assemblage de cages à 36 tétraèdres TO_4 reliée entre elles par l'intermédiaire de doubles cycles à 6 tétraèdres (D6R) (Figure I-25).

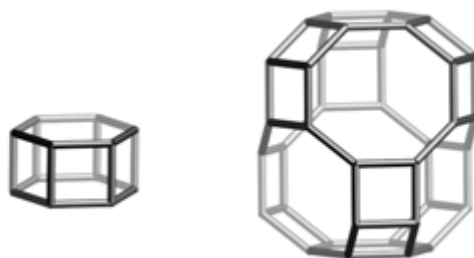


Figure I-25 : Représentation d'un double cycle D6R et d'une cage

Sa structure présente un système tridimensionnel de canaux parallèles au plan [001], délimité par des ouvertures sphériques composées de cycles à huit tétraèdres présentant un diamètre de 3,8 Å. Le système de canaux relie de grandes cavités (cages) quasiment cylindriques de 8 Å de diamètre et de 12 Å de hauteur. Chaque maille contient 4 cages de ce type.

d) Zéolithe SSZ-23 purement silicique de type structural **STT**

La zéolithe SSZ-23, dont la formule de la maille est $[Si_{64}O_{128}]$, a été synthétisée pour la première fois en 1987 par Zones¹⁰⁰. En 1998, Cambor et al.¹⁰¹ propose la synthèse de la SSZ-23 avec l'utilisation d'un structurant organique, le N,N,N-triméthyl-1-adamantammonium (TMAda⁺).

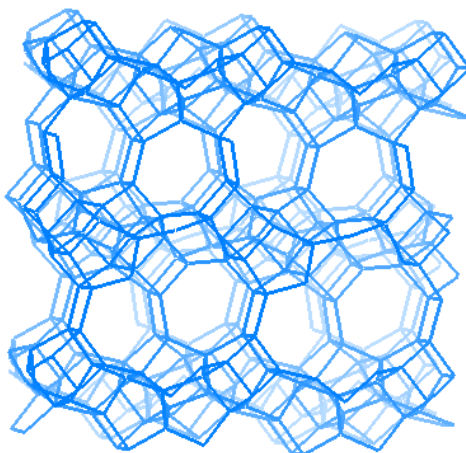


Figure I-26 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural **STT** selon l'axe [001]

Comme les zéolithes de type **CHA**, les zéolithes de type **STT** présentent des cages (Figure I-26). Sa structure présente un système bidimensionnel de canaux. L'un, parallèle à la direction [001], avec des ouvertures délimitées par des cycles à sept tétraèdres de dimension 2,4 x 3,5 Å et l'autre, parallèle à la direction [101] avec des ouvertures délimitées par des cycles à neuf tétraèdres de dimensions 3,7 x 5,3 Å.

5. Récapitulatif des zéolithes présentées

Le Tableau I-7 présente les caractéristiques principales des zéolithes utilisées lors de cette étude.

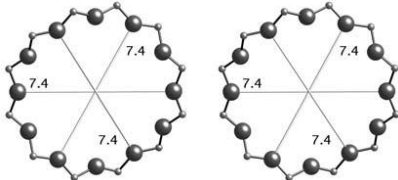
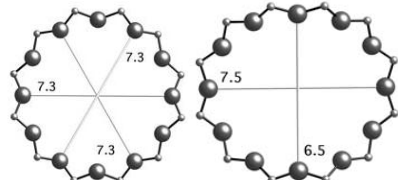
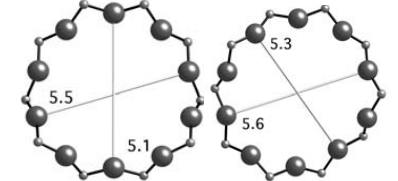
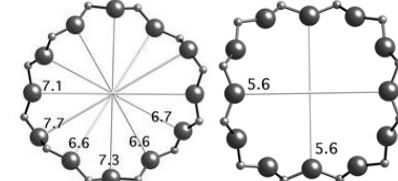
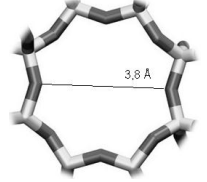
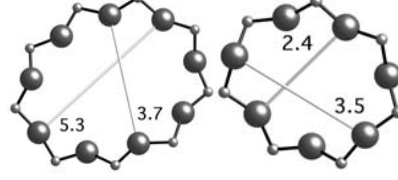
Nom	Type structural	Symétrie	Hydrophile/ hydrophobe	Ouverture des pores
NaY	FAU	Cubique	Hydrophile $1,5 \leq \text{Si/Al} \leq 3$	 $\langle 111 \rangle 12 \text{ } 7,4 \times 7,4$
EMC 1			Hydrophile $3 \leq \text{Si/Al} \leq 4$	
EMC 2	EMT	Hexagonale	Hydrophile $\text{Si/Al} \approx 4^{102}$	 $[001] 12 \text{ } 7,3 \times 7,3 \leftrightarrow \perp [001] 12 \text{ } 6,5 \times 7,5$
Silicalite 1	MFI	Orthorhombique	Hydrophobe $\text{Si/Al} = \infty$	 $[100] 10 \text{ } 5,1 \times 5,5 \leftrightarrow [010] 10 \text{ } 5,3 \times 5,6$
Zéolithe β	*BEA	Quadratique / monoclinique	Hydrophobe $\text{Si/Al} = \infty$	 $[100] 12 \text{ } 6,6 \times 6,7 \leftrightarrow [001] 12 \text{ } 5,6 \times 5,6$
Chabazite	CHA	Trigonal	Hydrophobe $\text{Si/Al} = \infty$	 $[001] 8 \text{ } 3,8 \times 3,8$
SSZ-23	STT	Monoclinique	Hydrophobe $\text{Si/Al} = \infty$	 $[101] 9 \text{ } 3,7 \times 5,3 \leftrightarrow [001] 7 \text{ } 2,4 \times 3,5$

Tableau I-7 : Caractéristiques des zéolithes étudiées

II. Adsorption de molécules organiques dans les solides microporeux

1. Généralités sur les phénomènes d'adsorption

L'adsorption est l'enrichissement d'un ou plusieurs constituants sur une interface. Elle se traduit par l'augmentation de la quantité de matière à l'interface entre le solide (adsorbant) et le gaz ou le liquide (adsorbat). Les phénomènes d'adsorption sont divisés en deux grandes familles :

- La chimisorption, où les énergies d'interaction sont élevées (de 40 à 400 kJ/mol) et qui fait intervenir des forces de nature chimique, c'est-à-dire des liaisons covalentes ou ioniques. Ce phénomène intervient par exemple dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée de fortes liaisons avec la phase adsorbée.
- La physisorption, où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu'à 50 kJ/mol). Dans ce cas, les forces intermoléculaires de type Van der Waals, ainsi que les forces électrostatiques entrent en jeu. L'espèce adsorbée est chimiquement identique à celle qui existait avant l'adsorption et on la retrouve inchangée après désorption.

Dans le cas de notre étude, nous assimilerons adsorption et physisorption.

Pour caractériser l'adsorption elle-même, il est nécessaire de connaître une loi décrivant la quantité de matière adsorbée en fonction de la température et de la concentration des corps en présence. Cette loi peut prendre plusieurs formes. A pression constante, il peut s'agir d'un réseau d'isobares indiquant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la température. A température constante, la quantité adsorbée ($V_{\text{adsorbé}}/m_{\text{solide}}$) ne dépend que de la pression d'équilibre de l'adsorbat à la température considérée. Cette dernière loi est la plus utilisée. L'équation générale s'écrit sous la forme suivante :

$$V_{\text{adsorbé}}/m_{\text{solide}} = f(P/P^{\circ})_{T, \text{gaz}, \text{solide}}$$

La quantité $V_{\text{adsorbé}}/m_{\text{solide}}$ est exprimée en cm^3/g d'adsorbant. Le volume de gaz ($V_{\text{adsorbé}}$) est ramené aux conditions normales (STP) de température (0°C) et de pression (1bar).

Cette équation représente l'isotherme d'adsorption. Selon le couple adsorbat-adsorbant, l'allure de l'isotherme d'adsorption et de désorption peut être différente. Six types d'isothermes sont répertoriés par l'IUPAC⁶⁵ (Figure I-27). La plupart des isothermes étudiées dans la littérature sont regroupées dans cette classification, même si des variantes peuvent exister. Les cinq premières

isothermes de cette classification avaient été proposées par Brunauer, Demming, Demming et Teller¹⁰³ dans la classification BDDT en 1940.

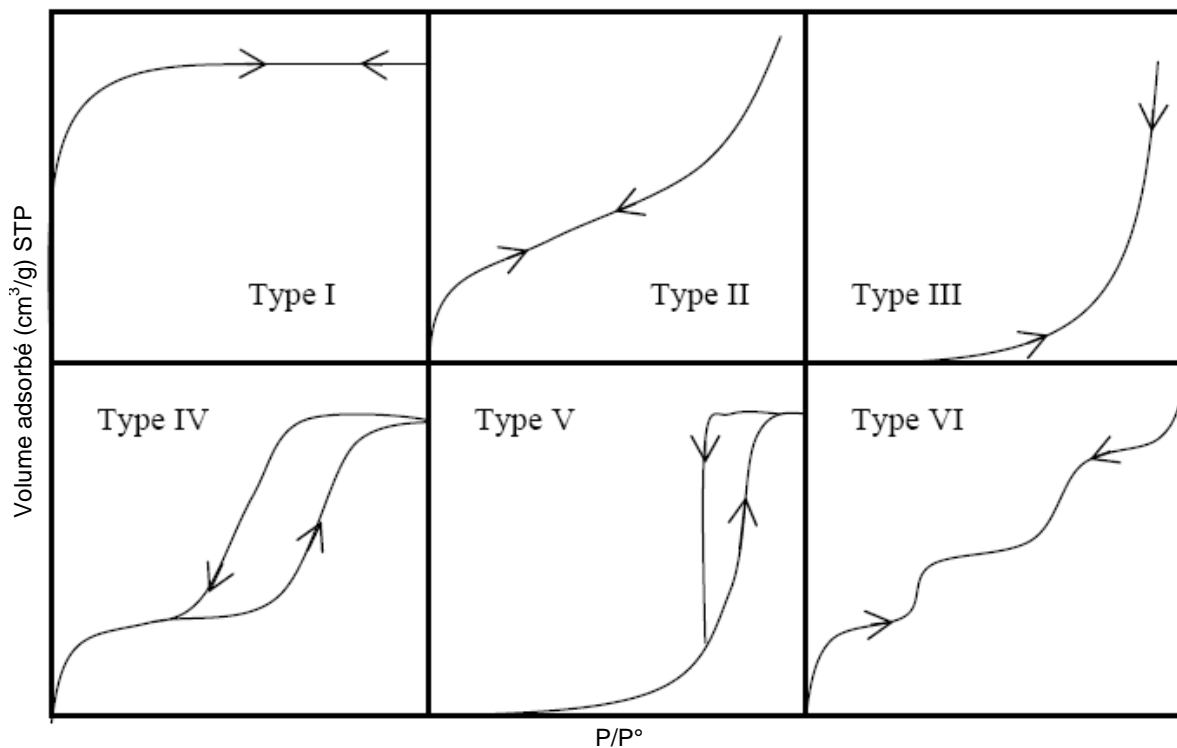


Figure I-27 : Représentation de l'allure des isothermes d'adsorption telles qu'elles sont répertoriées dans la classification IUPAC⁶⁵

- **Les isothermes de type I** sont caractéristiques des matériaux microporeux tel que les zéolithes ou les charbons actifs. Elles sont typiques de l'adsorption monocouche avec saturation lorsque la couche est totalement remplie. Elles traduisent une interaction relativement forte entre l'adsorbant et l'adsorbat et est totalement réversible sur tout le domaine de pression. La courbe présente un saut d'adsorption élevé dans un domaine de faible pression, suivi d'un plateau de faible pente sur un grand domaine de pression. Le domaine étroit de pression relative nécessaire pour atteindre le plateau est une indication de la répartition étroite en taille de pore et le plateau indique que la surface externe du matériau est très faible. Dans ce type d'isotherme, on peut distinguer des isothermes de type Ia, caractérisées par un saut très brusque de la quantité adsorbée à faible valeurs P/P° . Elles correspondent à des matériaux possédant une distribution étroite de petits micropores. Les isothermes de type Ib présentent une courbure plus arrondie avant d'atteindre le palier. Elles correspondent à des matériaux ayant de plus grands micropores.
- **Les isothermes de type II** résultent d'une adsorption multicouche sur une surface ouverte et sont caractéristiques des matériaux non poreux et macroporeux.

-
- **Les isothermes de type III** sont caractéristiques des interactions adsorbat-adsorbant très faibles. Ces isothermes sont rares, les exemples typiques sont l'adsorption d'eau sur le graphite.
 - **Les isothermes de type IV** sont caractéristiques des matériaux mésoporeux et présentent généralement un phénomène d'hystérèse en désorption. Cette hystérèse indique la présence de mésopores où l'adsorbat se retrouve sous forme condensée. Ces isothermes sont caractéristiques de condensation capillaire.
 - **Les isothermes de type V** sont assez rares. Comme pour les isothermes de type III, elles indiquent une interaction adsorbat-adsorbant plus faible. L'apparition d'un palier avec hystérèse est reliée à la présence de mésopores.
 - **Les isothermes de type VI**, caractérisées par plusieurs marches, sont dues à un processus d'adsorption multicouche sur des matériaux présentant une orientation selon une face cristalline particulière.

Une isotherme présentant une ou plusieurs marches plus ou moins prononcées peut être la conséquence d'une transition de phase de l'adsorbat, d'un changement de structure du matériau ou d'une localisation énergétique particulière due à la nature de la molécule adsorbée associée à un changement de structure du réseau zéolithique.

2. Adsorption de composés organiques volatils (COV) dans les zéolithes

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'adsorption de molécules organiques volatiles dans les zéolithes. L'étude des phénomènes d'adsorption permet d'obtenir des données telles que des isothermes d'adsorption, des capacités d'adsorption, des enthalpies d'adsorption, des variations d'entropie de l'adsorbat par exemple. L'adsorption de molécules sondes dans les zéolithes a été étudiée par de nombreuses techniques : gravimétrie, manométrie, calorimétrie et chromatographie par exemple.

Dans le cadre de notre étude, nous allons nous focaliser sur l'étude des capacités d'adsorption d'alcane, de xylènes et de carbonyles de différents matériaux microporeux. Les résultats trouvés dans la littérature, sur les capacités d'adsorption de ces molécules dans les zéolithes qui nous intéressent, ont été regroupés dans des tableaux.

a) Adsorption dans les zéolithes de type FAU

De nombreuses études ont été réalisées sur l'adsorption de molécules organiques dans les zéolithes de type faujasite. Plusieurs paramètres influencent l'adsorption dans les zéolithes¹⁰⁴ : Le rapport Si/Al, la structure cristalline, le degré de cristallinité, la taille moyenne des cristallites et le diamètre moyen des particules cristallines.

Les isothermes d'adsorption d'alcane sur les zéolithes de type FAU sont de type I. À des températures inférieures à 373K, les alcanes s'adsorbent plutôt sur les sites acides de Brønsted (groupes pontants Si-OH-Alcane) via des liaisons hydrogènes entre le dipôle induit de l'alcane et le groupe hydroxyle de la zéolithe. Dans le cadre de notre étude, nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'adsorption de n-hexane dans les faujasites (Tableau I-8).

Zéolithe	Molécule sonde	Adsorption à saturation (molécules par maille)	Conditions	Technique	Réf.
NaY (Si/Al=3,4)	n-hexane	23,12	25°C	Thermobalance	Le Van Mao et al. ¹⁰⁴
NaY (Si/Al=2,7)	n-hexane	24,72	22°C	Thermobalance	H.Kirsch ¹⁰⁵
EMC-1 (Si/Al=3,17)	n-hexane	20,92	22°C	Thermobalance	H.Kirsch ¹⁰⁵

Tableau I-8 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de n-hexane dans les zéolithes de type FAU

Les capacités d'adsorption obtenue pour les zéolithes de type faujasite sont comprises entre 20,92 et 24,72 molécules par maille.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'adsorption de xylène, plus particulièrement de p-xylène (Tableau I-9).

Zéolithe	Molécule sonde	Adsorption à saturation (molécules par maille)	Conditions	Technique	Réf.
NaY (Si/Al=3,4)	p-xylène	26,54	50°C	Thermobalance	Le Van Mao et al. ¹⁰⁴
NaY (Si/Al=2,7)	p-xylène	28,59	22°C	Thermobalance	H.Kirsch ¹⁰⁵
NaY (Si/Al=2,43)	p-xylène	21,79	150°C	Thermobalance	J.-P. Bellat et al. ¹⁰⁶
EMC-1 (Si/Al=3,17)	p-xylène	28,34	22°C	Thermobalance	H.Kirsch ¹⁰⁵

Tableau I-9 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de p-xylène dans les zéolithes de type FAU

Ces hydrocarbures sont très importants dans l'industrie : le para-xylène constitue un intermédiaire de synthèse du polyéthylène téréphtalate (PET), utilisé dans l'industrie textile et comme emballage notamment. L'ortho-xylène est transformé en anhydride phtalique puis en résines ou en plastifiants pour des utilisations dans l'industrie des peintures par exemple. Le méta-xylène sert à la synthèse de l'acide isophtalique. De plus, les xylènes font partie des polluants émis par les moteurs Diesel.

Les molécules aromatiques de type xylène sont trop volumineuses (diamètre cinétique de 6,7Å) pour être adsorbées dans les cages β ¹⁰⁶. Les sites d'adsorption accessibles se trouvent à proximité des cations échangeables situés dans les cages α ou à la surface externe des cristallites. Il existe des interactions favorables entre les cations et les électrons π des molécules aromatiques, ce qui explique les grandes capacités d'adsorption de ces matériaux^{107,108}. Ces interactions conduisent à une adsorption préférentielle des aromatiques par rapport à l'adsorption des alcanes et des alcènes¹⁰⁹.

Pires et al.¹¹⁰ ont réalisé une étude sur l'adsorption de COV sur la zéolithe NaY ainsi que sur une zéolithe Y partiellement échangée avec du cérium (CeNaY) et une zéolithe Y partiellement protonnée (HNaY). Ils ont observé qu'à volume microporeux équivalent, les cations de compensations ont une influence sur les capacités d'adsorption observées. Plus le moment dipolaire de la molécule adsorbée est grand, plus elle sera sensible au cation de compensation. Ils ont réalisé des tests avec de la propanone et ont observé que la capacité d'adsorption est plus grande dans la zéolithe HNaY que dans les zéolithes CeNaY et NaY.

Influence de la température sur la capacité d'adsorption

L'influence de la température sur la capacité d'adsorption de la zéolithe NaY a été étudiée par Bellat et al.¹⁰⁶ (Figure I-28).

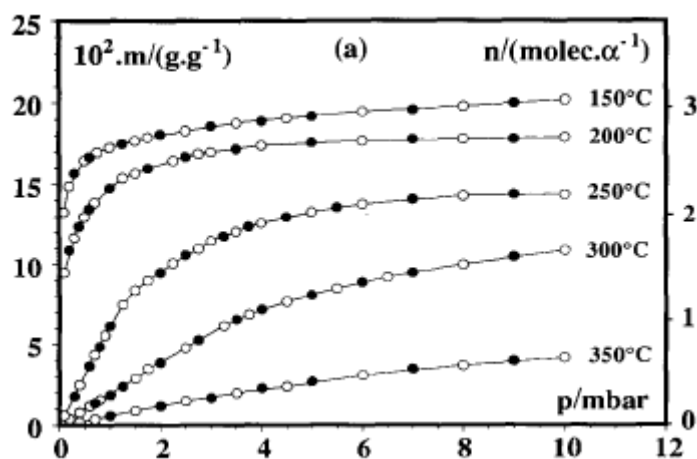


Figure I-28 : Isothermes d'adsorption du p-xylène dans la zéolithe NaY (○ : adsorption ; ● : désorption)¹⁰⁶

Les isothermes obtenues sont de type I jusqu'à 200°C et sont parfaitement réversibles entre 150°C et 400°C. Les résultats montrent une forte diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température. En effet, la capacité d'adsorption diminue de 75% en passant de 150°C à 350°C.

b) Adsorption dans la zéolithe EMC-2 de type EMT

Le Tableau 1-10 rassemble les résultats obtenus dans la littérature sur l'adsorption de COV dans la zéolithe de type EMT.

Zéolithe	Molécule sonde	Adsorption à saturation (molécules par maille)	Conditions	Technique	Réf.
EMT (Si/Al=4,05)	n-hexane	7,86	22°C	Thermobalance	H.Kirsch ¹⁰⁵
EMT (Si/Al=3,8)	n-hexane	12,85	25°C	Thermobalance	Chatelain et al. ¹⁰²
EMT (Si/Al=3,8)	n-hexane	11,99	50°C	Thermobalance	Eder et al. ¹¹¹
EMT (Si/Al=4,05)	p-xylène	11,73	22°C	Thermobalance	H.Kirsch ¹⁰⁵

Tableau 1-10 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de COV dans les zéolithes de type EMT

Chatelain et al.¹⁰² ont déterminé la capacité d'adsorption d'hexane dans une zéolithe de type EMT par thermogravimétrie à 295 K et à une pression relative de 0,5. Ils ont obtenu une capacité d'adsorption d'environ 19,2 g/100 g de zéolithe activée.

Une étude réalisée par Eder et al.¹¹¹ sur l'adsorption de n-hexane dans des zéolithes H-FAU fortement silicique (Si/Al=300) et de la H-EMT (Si/Al=3,8) (Figure I-29) a montré que les faibles différences structurales entre ces deux zéolithes ne semblent pas influencer de manière significative le processus d'adsorption.

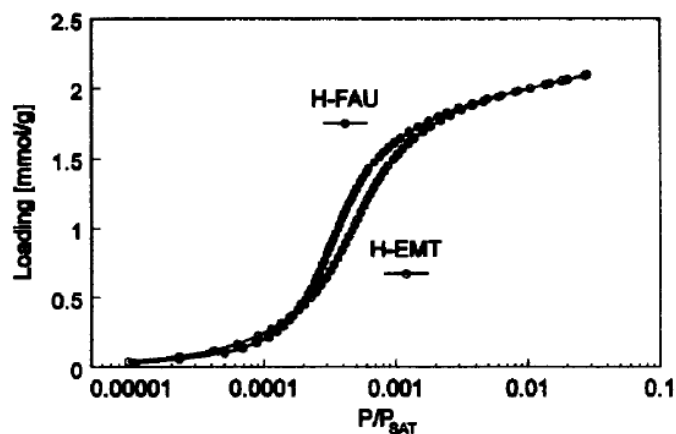


Figure I-29 : Isothermes d'adsorption du n-hexane dans les zéolithes H-EMT et H-FAU

c) Adsorption dans les zéolithes de type MFI

De nombreuses études ont été réalisées sur l'adsorption de molécules dans les zéolithes de type **MFI**. Le Tableau I-11 présente les résultats des capacités d'adsorption de la zéolithe silicalite-1 pour les molécules de n-hexane, p-xylène et acétone.

Zéolithe	Molécule sonde	Adsorption à saturation (molécules par maille)	Conditions	Technique	Réf.
Silicalite-1	n-hexane	8,20	20°C	Thermobalance	Wu et al. ¹¹²
Silicalite-1	n-hexane	7,02	100°C	Thermobalance	Eder et al. ¹¹¹
Silicalite-1	n-hexane	7,20	25°C	Thermobalance	Beschmann et al. ¹¹³
Silicalite-1	n-hexane	7,75	22°C	Thermobalance	H.Kirsch ¹⁰⁵
Silicalite-1	n-hexane	8,5	Température ambiante	Thermobalance	Long et al. ¹¹⁴
Silicalite-1	p-xylène	6,1	20°C	Thermobalance	Wu et al. ¹¹²
Silicalite-1	p-xylène	7,23	20°C	Thermobalance	Talu et al. ¹¹⁵
Silicalite-1	p-xylène	9,12	22°C	Thermobalance	H.Kirsch ¹⁰⁵
Silicalite-1	p-xylène	7,8	Température ambiante	Thermobalance	Long et al. ¹¹⁴
Silicalite-1	acétone	12,5	Température ambiante	Thermobalance	Long et al. ¹¹⁴

Tableau I-11 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de COV dans la zéolithe silicalite-1 de type **MFI**

La plupart des isothermes d'adsorption d'alcanes dans les zéolithes de type **MFI** sont de type I selon la classification de l'IUPAC. Cependant, une marche a été observée sur l'isotherme d'adsorption¹¹⁶ d'hexane lorsque la quantité adsorbée atteint environ la moitié de la capacité d'adsorption totale, c'est-à-dire 3,7 molécules d'hexane par maille. Ce nombre, proche de 4, correspond au nombre d'intersections entre les canaux droits et les canaux sinusoïdaux dans une maille de zéolithe **MFI**. À faible taux de remplissage, il est généralement admis que les molécules d'hexane s'adsorbent dans les canaux sinusoïdaux, mais à fort remplissage, la localisation des molécules est déterminée par le remplissage complet de pores (Figure I-30). Cette marche a également été observée par Sun et al.¹¹⁷, Van Well et al.¹¹⁸ et Eder et al.¹¹¹. Ce comportement a été prédit par une étude menée par simulation par Smit et al.¹¹⁹. Cette simulation indique que la déviation par rapport à une isotherme de type I se produit lorsque la longueur de l'hydrocarbure considéré est de la même taille que les canaux sinusoïdaux.

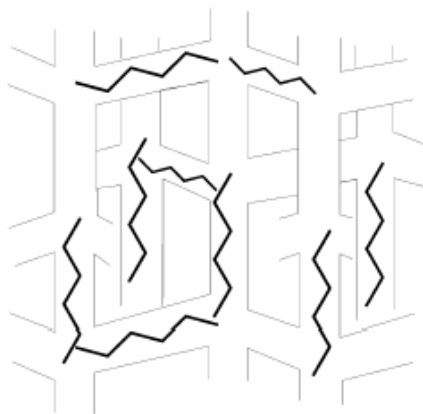


Figure I-30 : Vue schématique des molécules de n-hexane situées indifféremment dans les canaux droits, sinusoïdaux ou les intersections de la silicalite-1¹⁰⁵.

L'adsorption d'alcane linéaires dans les pores étroits des zéolithes de type **MFI** est très forte^{120,121}. Le compactage des molécules de n-hexane est presque parfait. Le remplissage total des pores est atteint pour les pressions relatives de 0,5. Ceci n'est pas le cas des molécules branchées qui ne profitent pas d'un empilement favorable dans les pores du fait d'un encombrement stérique important.

Baron et al.¹²² passent en revue la littérature et citent tous les travaux traitant de l'adsorption d'alcane linéaires sur la zéolithe ZSM-5, et notamment les enthalpies d'adsorption. Il existe une relation linéaire entre les énergies d'adsorption et le nombre de carbones des alcanes. Cette relation peut s'expliquer par le caractère additif des forces de dispersion mises à contribution lors de l'adsorption. Eder et al.⁷⁹ prétendent que, aux faibles taux de recouvrement, les hydrocarbures sont adsorbés à proximité des sites acides de Brønsted des zéolithes. Avec les interactions de dispersion, les liaisons hydrogènes contribuent à l'enthalpie totale d'adsorption. La force de la liaison hydrogène augmente avec la taille de l'alcane en raison de l'augmentation de la polarisabilité moyenne de l'alcane avec la longueur de la chaîne.

Lors d'une étude par thermogravimétrie, Jacobs et al.¹²³ ont observé que l'ortho-xylène n'a pas accès à la porosité interne de la zéolithe. Pour le méta- et le para-xylène, ces auteurs proposent une adsorption des molécules aux intersections. Ceci a été confirmé par Olson et al.¹²⁴. Ils indiquent que, dans une maille, les 4 premières molécules de p-xylène sont adsorbées dans les intersections et que les quatre suivantes occupent les canaux sinusoïdaux. Cette disposition a été confirmée par Ashtekar et al.¹²⁵ en 2000 par TPD.

Les isothermes d'adsorption des isomères du xylène sont de type I, mais celle du p-xylène présente une marche^{126, 127}, après environ 4 molécules par maille, pour en atteindre 8 à saturation. De plus, une hystérèse est observée dans les isothermes de p-xylène dans la silicalite-1. Les auteurs expliquent ces résultats par des hétérogénéités de surface et non par des transitions de phase. Cependant, Talu et al.¹¹⁵ ont observé que l'isotherme d'adsorption passe du type I au type IV lorsque la température d'adsorption est inférieure à 80°C et que ceci est cohérent avec une transition de phase.

Influence de la température sur la capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption des zéolithes de type **MFI** diminue lorsque la température augmente. Wu et al.¹¹² ont observé une diminution d'au moins 42 % et 90 % sur la capacité d'adsorption d'hexane et de p-xylène à 100°C et 200°C respectivement par rapport à la capacité d'adsorption à 20°C. Cette diminution a également été observée par Talu et al.¹¹⁵ (Figure I-31) et une forte diminution de la capacité d'adsorption est observée pour une température supérieure à 80°C.

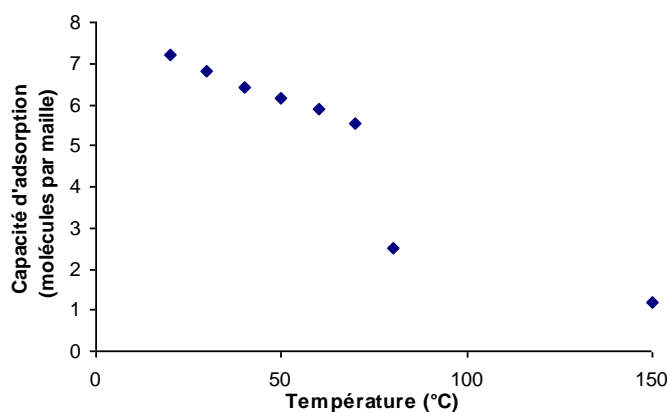


Figure I-31 : Capacité d'adsorption du p-xylène à différentes températures

À faible température, l'arrangement des molécules au sein de la structure zéolithique est dense grâce à des interactions favorables entre les molécules. Lorsque la température augmente, ces interactions coopératives deviennent négligeables face aux mouvements de rotation et de translation des molécules, ce qui explique la diminution de la capacité d'adsorption lors de l'augmentation de la température.

d) Adsorption dans la zéolithe bêta de type *BEA

Contrairement aux zéolithes de type **MFI**, peu d'études ont été réalisées sur l'adsorption dans les zéolithes de type ***BEA**. Reddy et al.¹²⁸ (Tableau I-12) ont étudié les capacités d'adsorption à l'équilibre de zéolithes bêta échangée par des cations H^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et La^{3+} . Différentes molécules ont été testées comme l'eau, le n-hexane, le cyclohexane et le benzène, à 298K et sous une pression relative P/P° de 0,5. Les auteurs ont montré que les capacités d'adsorption de n-hexane, cyclohexane et benzène sont à peu près constantes et indépendantes de la nature du cation et sont voisines de 8,5 ; 9,5 et 11,6 molécules par maille respectivement. Des isothermes d'adsorption d'ammoniac ont été réalisées à des températures comprises entre 30°C et 150°C. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température. Roque-Malherbe et al.¹²⁹ ont utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier afin d'étudier les capacités et cinétiques d'adsorption du benzène dans une zéolithe H-beta. Ils ont observé que la quantité de benzène adsorbée dépasse le nombre d'atomes d'aluminium présents dans la charpente de la zéolithe, ce qui suggère que les atomes d'aluminiums de structure, les atomes d'aluminiums hors structure et les extrémités silanols sont des sites d'adsorption acides de Brønsted et de Lewis.

Zéolithe	Molécule sonde	Adsorption à saturation (molécules par maille)	Conditions	Technique	Réf.
Zeolithe H-bêta (Si/Al=13,7)	n-hexane	8,66	25°C	Mesure volumétrique	Reddy et al. ¹²⁸
Si-bêta	n-hexane	6,24	22°C	Thermobalance	H.Kirsch ¹⁰⁵
Si-bêta	p-xylène	5,64	22°C	Thermobalance	H.Kirsch ¹⁰⁵

Tableau I-12 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de COV dans la zéolithe bêta de type ***BEA**

e) Adsorption dans la chabazite de type **CHA**

La particularité des zéolithes de type **CHA** est de présenter des cages de 8 Å x 12 Å auxquelles les molécules ont accès par de petites fenêtres de 3,8 Å x 3,8 Å. À saturation, les molécules se trouvent exclusivement dans les cages¹³⁰ (Figure I-32). Une maille présente 4 cages.

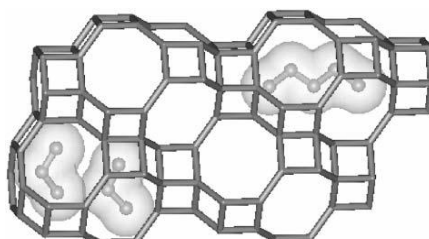


Figure I-32 : Schéma d'une maille de zéolithe CHA contenant des molécules de pentane et de propane¹³¹.

Des tests d'adsorption expérimentaux d'alcane, d'alcènes et d'alcools linéaires présentant de 1 à 8 carbones ont été réalisés par Daems et al.¹³¹ sur une zéolithe chabazite aluminosilicique (Si/Al=2,59) à 26°C. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la taille des molécules adsorbées. Lorsque le diamètre cinétique des molécules adsorbées est plus grand que le diamètre des pores de la chabazite, des répulsions locales apparaissent. Ainsi l'adsorption de molécules plus longues que le pentane est défavorable d'un point de vue énergétique. Ce phénomène est expliqué par le « window effect » décrit en 1973 par Gorring¹³². Grâce à cet effet, l'adsorption de molécules linéaires dans la chabazite est sélective^{133,134}, ce qui en fait un matériau intéressant pour la séparation de molécules de différentes tailles.

La capacité d'adsorption de propane et d'hexane dans une zéolithe chabazite purement silicique obtenue par simulation est de 1 et 4 molécules par cage¹³⁰ respectivement (Figure I-33).

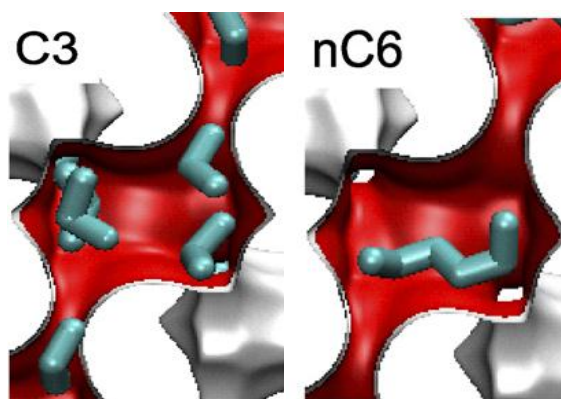


Figure I-33 : Schéma d'une molécule d'hexane dans une cage de zéolithe chabazite

Ces résultats sont plus importants que ceux trouvés par Daems et al.¹³¹ (Tableau 13). Ceci peut être expliqué par le fait que la zéolithe chabazite utilisée pour l'expérimentation présente un rapport Si/Al de 2,59. La présence de cation de compensation, induit par la présence d'aluminium dans la charpente, va avoir une influence sur la quantité de molécules adsorbées, mais ne va pas influencer sur la capacité de séparation de la zéolithe chabazite¹³⁰.

Zéolithe	Molécule sonde	Adsorption à saturation (molécules par maille)	Conditions	Technique	Réf.
Chabazite (Si/Al=2,59)	Propane	14	26°C	adsorption en phase liquide	Daems et al. ¹³¹
Si-Chabazite	Propane	1	80°C	Thermobalance	Olson et al. ¹³⁵
Si-Chabazite	n-hexane	4	27°C	simulation CBMC ⁱ	Krishna et al. ¹³⁰
Chabazite (Si/Al=2,59)	n-hexane	2	26°C	adsorption en phase liquide	Daems et al. ¹³¹

Tableau 13 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de COV dans la zéolithe Chabazite de type **CHA**

Influence de la température sur la capacité d'adsorption

Olson et al.¹³⁵ ont étudié l'adsorption d'hydrocarbures légers (C2 et C3) dans une chabazite purement silicique à différentes températures.

La Figure I-34 présente les résultats d'adsorption de l'éthane en fonction de la température à 30°C, 45°C, 60°C et 80°C.

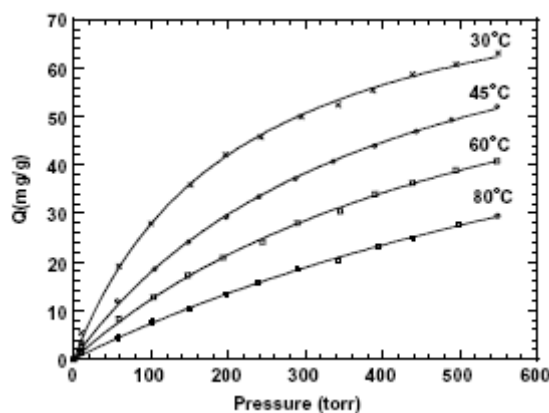


Figure I-34 : Capacité d'adsorption de l'éthane en fonction de la pression dans de la zéolithe Si-CHA¹³⁵

Les résultats montrent une diminution de la capacité d'adsorption de plus de 53% entre les essais réalisés à 30°C et ceux réalisés à 80°C.

À haute température, la structure de la chabazite présente une certaine flexibilité qui entrainerait une légère augmentation de la taille des pores¹³⁶, passant d'une ouverture de pores de 3,8 Å à 4,04 Å¹³⁷.

ⁱ Simulation CBMC : Simulation Configurational-Bias Monte Carlo

Des recherches ont été effectuées sur la capacité d'adsorption de la zéolithe SSZ-23 de type structural STT, cependant, aucune étude n'a été trouvée dans la littérature sur l'adsorption dans cette zéolithe.

f) Résumé sur l'adsorption dans les zéolithes

D'une manière générale, l'adsorption dans les solides microporeux est caractérisée par des isothermes de type I. Il est à noter que pour de faibles pressions, ces matériaux adsorbent en quantité importante.

La quantité de molécules adsorbées dans une zéolithe, hydrophile ou hydrophobe, dépend du volume microporeux de la zéolithe et du volume et de la surface occupés par une molécule d'adsorbat. L'adsorption d'une molécule dans une zéolithe sera favorisée lorsque le diamètre cinétique de cette molécule est inférieur au diamètre des pores de la zéolithe.

Lors de l'augmentation de la température, une diminution de la capacité d'adsorption de la zéolithe est observée.

Dans les zéolithes hydrophiles, les paramètres suivants ont une influence sur l'adsorption :

→ Le nombre de cations de compensation.

Par exemple, il existe des interactions entre les électrons π des molécules aromatiques adsorbées et les cations ce qui induisent une forte adsorption et rétention de ces molécules. Le nombre de cations présents dans une zéolithe étant lié au rapport Si/Al (les cations permettent de compenser les charges négatives induites par l'aluminium de la charpente), il est possible de dire que le rapport Si/Al a une influence sur l'adsorption dans les zéolithes.

→ La nature du cation de compensation.

Les cations volumineux « occupent de la place » dans les pores et limitent le volume poreux, mais ils sont davantage polarisables, ce qui augmente les interactions adsorbat-adsorbant.

→ L'état d'hydratation de la zéolithe.

Les zéolithes hydrophiles sont hydratées à l'état naturel, ce qui peut poser problème pour notre application. En effet, les zéolithes ayant une affinité avec l'eau voient leur capacité de piégeage pour les autres molécules diminuée. Cependant, les zéolithes hydrophobes présentent des interactions moins fortes avec les molécules adsorbées car elles ne contiennent pas de cations.

Références

- (1) Guibet, J.-C. *Carburants et moteurs*; Editions technip.; Paris, 1997; Vol. 1.
- (2) Comité des Constructeurs Français d'Automobiles (CCFA).
- (3) CITEPA Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France. Séries sectorielles et analyses étendues. Format SECTEN **2011**.
- (4) Neeft, J. P. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Fuel Processing Technology* **1996**, *47*, 1-69.
- (5) Zeldovich, Y. B. The oxydation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta Physicochim* **1946**.
- (6) Elichegaray, C.; Bouallala, S.; Maitre, A.; Ba, M. *Revue des Maladies Respiratoires* **2009**, *26*, 239-239.
- (7) Agarwal, A. K. *Progress in Energy and Combustion Science* **2007**, *33*, 233-271.
- (8) Barbusse, S.; Plassat, G. Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination **2005**.
- (9) Pouille, J.-P. Combustion et injection diesel **2006**.
- (10) Richter, H.; Howard, J. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2000**, *26*, 565-608.
- (11) Le Coq, L. Elimination des particules **2006**.
- (12) INERIS Directive n° 1999/13/CE du 11/03/99 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.
- (13) ADEME Emissions unitaires de métaux et de polluants non réglementés des voitures particulières équipées ou non de filtre à particules **2006**.
- (14) Caplain, I.; Cazier, F.; Nouali, H.; Mercier, A.; Déchaux, J.-C.; Nollet, V.; Joumard, R.; André, J.-M.; Vidon, R. *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, 5954-5966.
- (15) Karavalakis, G.; Stournas, S.; Bakeas, E. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*, 1745-1752.
- (16) Sawant, A. A.; Shah, S. D.; Zhu, X.; Miller, J. W.; Cocker, D. R. *Atmospheric Environment* **2007**, *41*, 4535-4547.
- (17) Journal officiel de l'Union européenne Règlement n°715/2007 du parlement européen et du conseil du 20 juin 2007 relatif à la réception des véhicules à moteur au regard des émissions des véhicules particuliers et utilitaires légers (Euro 5 et Euro 6) et aux informations sur la répartition et l'entretien des véhicules **2007**.
- (18) Toyota Aim: zero emissions **2006**.
- (19) Yanagihara, H.; Brandstätter, W.; Ohashi, N.; Gschaidner, B.; Leixnering, J.; Stankovic, I. *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 1842-1846.

-
- (20) Mizuno, T.; Suzuki, J. **2004**.
- (21) Suzuki, J.; Matsumoto, S. *Topics in Catalysis* **2004**, 28, 171-176.
- (22) Millet, C.-N.; Chédotal, R.; Da Costa, P. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 90, 339-346.
- (23) Chédotal, R. Modélisation du catalyseur 4-voies, Université Pierre et Marie Curie: Paris, 2008.
- (24) Amberntsson, A.; Fridell, E.; Skoglundh, M. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 46, 429-439.
- (25) Akira, S.; Shinji, K.; Tetsu, W.; Toshiaki, T.; Masahiko, Y. *SAE* **2004**.
- (26) IFP Tout savoir sur les biocarburants.
- (27) Ballerini, D. *Les biocarburants*; Paris, 2006.
- (28) Clark, S. J.; Wagner, L.; Schrock, M. D.; Piennaar, P. G. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1984**, 61, 1632-1638.
- (29) Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, 11, 1300-1311.
- (30) Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresource Technology* **1999**, 70, 1-15.
- (31) McCormick, R. L.; Graboski, M. S.; Alleman, T. L.; Herring, A. M.; Tyson, K. S. *Environmental Science & Technology* **2001**, 35, 1742-1747.
- (32) Bakeas, E.; Karavalakis, G.; Stournas, S. *Science of The Total Environment* **2011**, 409, 1670-1676.
- (33) Fontaras, G.; Kousoulidou, M.; Karavalakis, G.; Tzamkiozis, T.; Pistikopoulos, P.; Ntziachristos, L.; Bakeas, E.; Stournas, S.; Samaras, Z. *ENVIRONMENTAL POLLUTION* **2010**, 158, 1451-1460.
- (34) Fernando, S.; Hall, C.; Jha, S. *ENERGY & FUELS* **2006**, 20, 376-382.
- (35) Randazzo, M. L.; Sodr , J. R. *Fuel* **2011**, 90, 98-103.
- (36) Canakci, M.; Erdil, A.; Arcakliođlu, E. *Applied Energy* **2006**, 83, 594-605.
- (37) Monyem, A.; H. Van Gerpen, J. *Biomass and Bioenergy* **2001**, 20, 317-325.
- (38) Szybist, J. P.; Kirby, S. R.; Boehman, A. L. *Energy & Fuels* **2005**, 19, 1484-1492.
- (39) Saravanan, S.; Nagarajan, G.; Lakshmi Narayana Rao, G.; Sampath, S. *Energy* 35, 94-100.
- (40) Lin, B. F.; Huang, J. H.; Huang, D. Y. *Fuel* **2009**, 88, 1779-1785.
- (41) Durbin, T. D.; Collins, J. R.; Norbeck, J. M.; Smith, M. R. *Environmental Science & Technology* **1999**, 34, 349-355.
- (42) Nabi, M. N.; Akhter, M. S.; Zaglul Shahadat, M. M. *Bioresource Technology* **2006**, 97, 372-378.

- (43) Wang, W. G.; Lyons, D. W.; Clark, N. N.; Gautam, M.; Norton, P. M. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 933-939.
- (44) Dorado, M. *Fuel* **2003**, *82*, 1311-1315.
- (45) Fontaras, G.; Karavalakis, G.; Kousoulidou, M.; Tzamkiozis, T.; Ntziachristos, L.; Bakeas, E.; Stournas, S.; Samaras, Z. *Fuel* **2009**, *88*, 1608-1617.
- (46) Serdari, A.; Fragioudakis, K.; Lois, E.; Stournas, S.; Teas, C.; Zannikos, F. *Journal of Propulsion and Power* **1999**, *15*, 224-231.
- (47) Lapuerta, M.; Herreros, J. M.; Lyons, L. L.; Garcia-Contreras, R.; Briceno, Y. *Fuel* **2008**, *87*, 3161-3169.
- (48) Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. de P.; Andrade, J. B. de J. *Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*.
- (49) Ramadhas, A. S.; Muraleedharan, C.; Jayaraj, S. *Renewable Energy* **2005**, *30*, 1789-1800.
- (50) Rakopoulos, C. D.; Rakopoulos, D. C.; Hountalas, D. T.; Giakoumis, E. G.; Andritsakis, E. C. *Fuel* **2008**, *87*, 147-157.
- (51) Shi, X.; Pang, X.; Mu, Y.; He, H.; Shuai, S.; Wang, J.; Chen, H.; Li, R. *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, 2567-2574.
- (52) Valente, O. S.; da Silva, M. J.; Pasa, V. M. D.; Belchior, C. R. P.; Sodré, J. R. *Fuel* **2010**, *89*, 3637-3642.
- (53) Wang, Y. D.; Al-Shemmeri, T.; Eames, P.; McMullan, J.; Hewitt, N.; Huang, Y.; Rezvani, S. *Applied Thermal Engineering* **2006**, *26*, 1684-1691.
- (54) Karavalakis, G.; Stournas, S.; Bakeas, E. *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 3338-3346.
- (55) Frijters, P. J. M.; Baert, R. S. G. *Proceedings of VAFSEP 2004* **2004**.
- (56) Lapuerta, M.; Rodriguezfernandez, J.; Agudelo, J. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 731-740.
- (57) Lamharess, N.; Millet, C.-N.; Starck, L.; Jeudy, E.; Lavy, J.; Da Costa, P. *Catal. Today* **2011**, *176*, 219-224.
- (58) Dwivedi, D.; Agarwal, A. K.; Sharma, M. *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, 5586-5595.
- (59) Lapuerta, M.; Armas, O.; Rodríguez-Fernández, J. *Progress in Energy and Combustion Science* **2008**, *34*, 198-223.
- (60) Peng, C.-Y.; Lan, C.-H.; Yang, C.-Y. *Biomass and Bioenergy* **2011**.
- (61) Machado Correa, S.; Arbilla, G. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 6821-6826.
- (62) Machado Corrêa, S.; Graciela Arbilla *Atmospheric Environment* **2008**, *42*, 769-775.
- (63) Ballesteros, R.; Hernández, J. J.; Guillén-Flores, J. *Fuel* **2012**, *95*, 136-145.
- (64) Young, L.-H.; Liou, Y.-J.; Cheng, M.-T.; Lu, J.-H.; Yang, H.-H.; Tsai, Y. I.; Wang, L.-C.; Chen, C.-B.; Lai, J.-S. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *199-200*, 282-289.

-
- (65) Sing, K.; Everett, D.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. *Pure and applied chemistry* **1985**, *57*, 603-619.
- (66) Weitkamp, J. *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175-188.
- (67) Wright, P. A.; Thomas, J. M.; Cheetham, A. K.; Nowak, A. K. *Nature* **1985**, *318*, 611-614.
- (68) Aiello, R.; Nagy, J.; Giordano, G.; Katovic, A.; Testa, F. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 321-329.
- (69) Patarin, J.; Kessler, H.; Guth, J. L. *Zeolites* **1990**, *10*, 674-679.
- (70) Corma, A.; Rey, F.; Rius, J.; Sabater, M. J.; Valencia, S. *Nature* **2004**, *431*, 287-290.
- (71) Sudhakar Reddy, J.; Kumar, R. *Zeolites* **1992**, *12*, 95-100.
- (72) IZA International Zeolite Association.
- (73) Upadek, H.; Kottwitz, B.; Schreck, B. Zeolites and novel silicates as raw materials for detergents. *Tenside surfactants detergents* **1996**, 385-392.
- (74) Carmon, B.; Dyer, A.; Keir, D. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* **1988**, *125*, 135-142.
- (75) Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E. *Separation and Purification Technology* **1998**, *13*, 195-208.
- (76) Tarditi, A.; Horowitz, G.; Lombardo, E. *Journal of Membrane Science* **2006**, *281*, 692-699.
- (77) Marcilly, C. *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 47-62.
- (78) Ansell, G. P.; Diwell, A. F.; Golunski, S. E.; Hayes, J. W.; Rajaram, R. R.; Truex, T. J.; Walker, A. P. *Applied Catalysis B: Environmental* **1993**, *2*, 81-100.
- (79) Eder, F.; Stockenhuber, M.; Lercher, J. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 5414-5419.
- (80) Barrer, R. M. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1948**, 2158.
- (81) Milton, R. M. Molecular sieve adsorbents **1953**.
- (82) Barrer, R. M.; Denny, P. J. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, 971.
- (83) Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. . Catalytic composition of a crystalline zeolite **1967**.
- (84) Flanigen, E.; Bennett, J.; Grose, R.; Cohen, J.; Patton, R.; Kirchner, R.; Smith, J. *Nature* **1978**, *271*, 512-516.
- (85) Flanigen, E.; Patton, R. Silica polymorph and process for preparing same.
- (86) Kessler, H.; Chezeau, J. M.; Guth, J. L.; Strub, H.; Coudurier, G. *Zeolites* **1987**, *7*, 360-366.
- (87) McCormick, A. v.; Bell, A. T. *Catalysis Reviews* **1989**, *31*, 97-127.
- (88) Caultet, P.; Guth, J. L. Observed and calculated silicate and aluminosilicate oligomer concentrations in alkaline aqueous-solutions. *ACS symposium series* **1989**, 83-97.

- (89) Guth, J. L.; Kessler, H.; Higel, J. M.; Lamblin, J. M.; Patarin, J.; Seive, A.; Chezeau, J. M.; Wey, R. Zeolite synthesis in the presence of fluoride ions - a comparison with conventional synthesis methods. *ACS symposium series* **1989**, 176-195.
- (90) Corma, A.; Davis, M. E. *ChemPhysChem* **2004**, 5, 304-313.
- (91) Bergerhoff, G.; Koyama, H.; Nowacki, W. *Experientia* **1956**, 12, 418-419.
- (92) Burkett, S. L.; Davis, M. E. *Microporous Materials* **1993**, 1, 265-282.
- (93) Grose, R.; Flanigen, E. **1977**.
- (94) Wu, E.; Lawton, S.; Olson, D.; Rohrman, A.; Kokotailo, G. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2777-2781.
- (95) van der Waal, J. C.; Rigutto, M. S.; van Bekkum, H. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 1241.
- (96) Cambor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. *Chemical Communications* **1996**, 2365.
- (97) Newsam, J. M.; Treacy, M. M. J.; Koetsier, W. T.; Gruyter, C. B. D. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1988**, 420, 375-405.
- (98) Slater, B.; Catlow, C. R. A.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Cambor, M. A. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 1235-1237.
- (99) Stelzer, J.; Paulus, M.; Hunger, M.; Weitkamp, J. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 22, 1-8.
- (100) Zones, S. Zéolite SSZ-23 **1987**.
- (101) Cambor, M.; Diaz-Cabanas, M.; Perez-Pariente, J.; Teat, S.; Clegg, W.; Shannon, I.; Lightfoot, P.; Wright, P.; Morris, R. *Angewandte chemie - International edition* **1998**, 37, 2122-2126.
- (102) Chatelain, T.; Patarin, J.; Soulard, M.; Guth, J. L.; Schulz, P. *Zeolites* **1995**, 15, 90-96.
- (103) Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, 62, 1723-1732.
- (104) Le Van Mao, R.; Pilati, O.; Marzi, A.; Leofanti, G.; Villa, A.; Ragaini, V. *Reaction kinetics and catalysis letters* **1980**, 15, 293-302.
- (105) Kirsch-Rodeschini, H. Contrôle de la contamination moléculaire par adsorption sur des solides poreux, Université de Haute Alsace: Mulhouse, 2005.
- (106) Bellat, J.-P.; Simonot-Grange, M.-H.; Jullian, S. *Zeolites* **1995**, 15, 124-130.
- (107) Barthomeuf, D.; De Mallmann, A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1990**, 29, 1435-1438.
- (108) Czjzek, M.; Fuess, H.; Vogt, T. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, 5255-5261.
- (109) Daems, I.; Leflaive, P.; Méthivier, A.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 96, 149-156.

-
- (110) Pires, J.; Carvalho, A.; de Carvalho, M. B. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *43*, 277-287.
- (111) Eder, F.; Lercher, J. A. *Zeolites* **1997**, *18*, 75-81.
- (112) Wu, P.; Debebe, A.; Ma, Y. H. *Zeolites* **1983**, *3*, 118-122.
- (113) Beschmann, K.; Fuchs, S.; Riekert, L. *Zeolites* **1990**, *10*, 798-801.
- (114) Long, Y.; Jiang, H.; Zeng, H. *Langmuir* **1997**, *13*, 4094-4101.
- (115) Talu, O.; Guo, C. J.; Hayhurst, D. T. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 7294-7298.
- (116) Olson, D. H.; Reischman, P. T. *Zeolites* **1996**, *17*, 434-436.
- (117) Sun, M. S.; Talu, O.; Shah, D. B. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 17276-17280.
- (118) van Well, W. J. M.; Wolthuizen, J. P.; Smit, B.; van Hooff, J. H. C.; van Santen, R. A. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 2543-2544.
- (119) Vlugt, T. J. H.; Krishna, R.; Smit, B. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 1102-1118.
- (120) Sun, M. S.; Shah, D. B.; Xu, H. H.; Talu, O. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 1466-1473.
- (121) Olson, D. H.; Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Meier, W. M. *The Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85*, 2238-2243.
- (122) Arik, I. C.; Denayer, J. F.; Baron, G. V. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *60*, 111-124.
- (123) Jacobs, P.; Beyer, H.; Valyon, J. *Zeolites* **1981**, *1*, 161-168.
- (124) Reischman, P. T.; Schmitt, K. D.; Olson, D. H. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 5165-5169.
- (125) Ashtekar, S.; McLeod, A. S.; Mantle, M. D.; Barrie, P. J.; Gladden, L. F.; Hastings, J. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 5281-5287.
- (126) Song, L.; Rees, L. V. C. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *35-36*, 301-314.
- (127) Richards, R. E.; Rees, L. V. C. *Zeolites* **1988**, *8*, 35-39.
- (128) Reddy, K. S. N.; Eapen, M. J.; Soni, H. S.; Shiralkar, V. P. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 7923-7928.
- (129) Wendelbo, R.; Roquemalherbe, R. *Microporous Materials* **1997**, *10*, 231-246.
- (130) Krishna, R.; van Baten, J. M. *Separation and Purification Technology* **2008**, *60*, 315-320.
- (131) Daems, I.; Singh, R.; Baron, G.; Denayer, J. *Chemical Communications* **2007**, 1316-1318.
- (132) Gorring, R. L. *Journal of Catalysis* **1973**, *31*, 13-26.

-
- (133) Denayer, J. F. M.; Devriese, L. I.; Couck, S.; Martens, J.; Singh, R.; Webley, P. A.; Baron, G. V. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16593-16599.
- (134) Dubbeldam, D.; Smit, B. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 12138-12152.
- (135) Olson, D. H.; Cambor, M. A.; Villaescusa, L. A.; Kuehl, G. H. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *67*, 27-33.
- (136) Combariza, A. F.; Sastre, G.; Corma, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11246-11253.
- (137) Krishna, R.; van Baten, J. M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *137*, 83-91.

Chapitre II : Procédures et techniques expérimentales

I. Banc d'essai et analyseurs en ligne.....	71
1. <i>Le moteur et les sondes de température et de pression.....</i>	71
2. <i>Analyses des polluants réglementés.....</i>	72
a) Analyseur de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone	73
b) Analyseur de monoxyde d'azote et de dioxyde d'azote	74
c) Analyseur d'oxygène	75
d) Analyseur hydrocarbures totaux	76
3. <i>Analyse des particules fines.....</i>	77
a) Echantillonneur de particules fines et ultrafines (FPS 4000).....	77
b) Impacteur électrique basse pression (ELPI).....	79
II. Prélèvement, piégeage et analyse des composés organiques volatils.....	82
1. <i>Prélèvement et piégeage des carbonyles</i>	82
2. <i>Chromatographie liquide haute performance (HPLC).....</i>	83
a) Principe	83
b) Protocole	84
3. <i>Prélèvement et piégeage des composés organiques volatils.....</i>	85
4. <i>Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse</i>	86
a) Principe	86
b) Protocole	86
III. Analyses de la réactivité des suies.....	87
1. <i>Oxydation en mode isotherme.....</i>	87
2. <i>Oxydation en température programmée</i>	88
IV. Analyses et caractérisation des carburants	89
3. <i>Analyse des carburants</i>	89
a) Calorimétrie	89
b) Analyse de la teneur en eau Karl Fisher	89

c) Masse volumique à 20°C	90
d) Viscosité.....	90
4. <i>Caractérisations</i>	90
a) Gazole de référence BO	90
b) Esters Méthyliques de Soja	91
c) Esters Méthyliques de Colza.....	92
d) Esters Etyliques d'huile végétale	93
V. Techniques expérimentales de caractérisation des zéolithes.....	94
1. <i>Diffraction de rayons X (DRX)</i>	94
2. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	95
3. <i>Spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde</i>	95
4. <i>Manométrie d'adsorption d'azote</i>	96
5. <i>Thermogravimétrie d'adsorption</i>	99
Références	102

Chapitre II : Procédures et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, les différentes techniques analytiques utilisées lors de ce travail de thèse vont être présentées. Le banc d'essai et les analyseurs utilisés pour analyser les gaz réglementés et les particules vont faire l'objet de la première partie. Puis le prélèvement et l'analyse des composés organiques et des carbonyles vont être présentés. La troisième partie de ce chapitre portera sur les analyses et la caractérisation des carburants utilisés lors de notre étude. Enfin, nous découvrirons les techniques utilisées pour la caractérisation des zéolithes.

I. Banc d'essai et analyseurs en ligne

Afin d'analyser les polluants réglementés et les particules fines issus de la combustion de différents carburants, un banc d'essai a été mis en place. Il est composé d'un générateur de polluants (un groupe électrogène Diesel), d'une ligne d'échappement instrumentalisée sur laquelle a été installé un système de dépollution (Diesel Particulate NOx Reduction) et de différents analyseurs. Le paragraphe suivant a pour but de présenter ce système.

1. Le moteur et les sondes de température et de pression

La Figure II-1 présente un schéma du groupe électrogène et de la ligne d'échappement ainsi que l'emplacement des sondes de température Pt 100 et des capteurs de pression différentielle.

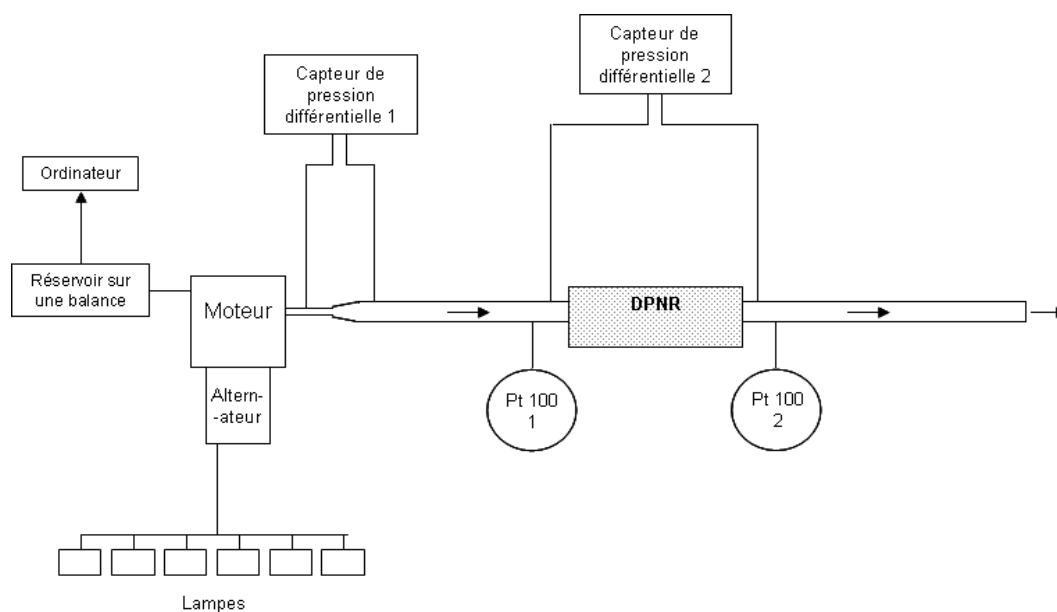


Figure II-1 : Schéma du groupe électrogène, des sondes de température Pt 100 et des capteurs de pression différentielle

Le moteur, de la marque Yanmar, est celui d'un groupe électrogène SDMO DX4000. Les caractéristiques principales de celui-ci sont présentées dans le Tableau II-1.

Paramètres	Valeurs
Nombre de cylindres	1
Cylindrée totale	296 cm ³
Puissance du moteur	4780 W
Puissance maximum du générateur	3400 W

Tableau II-1 : Caractéristiques du groupe électrogène

Un système de lampes a été mis en place afin de fournir une charge au groupe électrogène. Chaque lampe consomme 500 W. Les tests ont été réalisés avec des charges de 2500 W et 3000 W, ce qui correspond à 73% et 88% de la puissance maximale du générateur.

Le réservoir permettant d'alimenter le moteur est placé sur une balance afin de suivre la consommation de carburant au cours des tests.

Deux capteurs de pression différentielle ont été installés sur le système. Le premier a été placé avant et après le tube venturi placé sur la ligne d'échappement afin de déterminer le débit de gaz d'échappement. Le second a été placé en amont et en aval du système de dépollution (Diesel Particulate NOx Reduction (DPNR) afin de suivre les pertes de charge engendrées par l'accumulation des suies dans le système de post-traitement. Le système DPNR a été présenté dans le chapitre 1, paragraphe 2.

Deux sondes de température Pt 100, placées en amont et en aval du DPNR, permettent de connaître la température des gaz d'échappement à chaque instant.

Afin de connaître les conditions dans la salle de manipulation, un capteur de température et un capteur d'humidité ont été placés dans le laboratoire. Les analyses des gaz d'échappement ont été réalisées lorsque le moteur se trouvait dans un état stationnaire (température et émissions gazeuses et particulaires constantes) pendant une durée de 10 min.

L'acquisition des données a été réalisée toutes les secondes et enregistrée sur ordinateur grâce au logiciel Labview. Une Analyse des Modes de Défaillances et de leurs Effets (AMDE) de ce système a été réalisée et est présentée en annexe 2

2. Analyses des polluants réglementés

Le dispositif d'analyse des polluants réglementés est présenté Figure II-2.

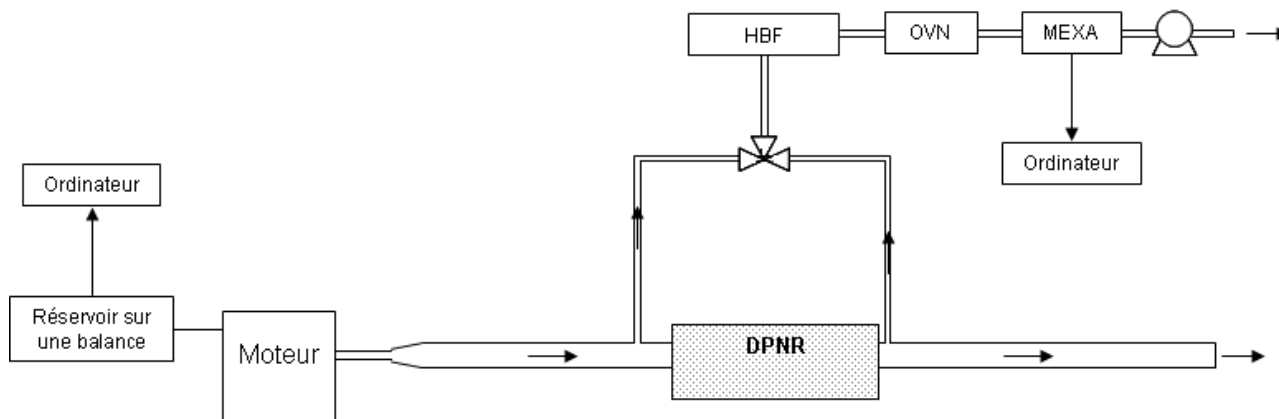


Figure II-2 : Schéma du moteur et des analyseurs de polluants réglementés

Les polluants réglementés ont été analysés par une baie d'analyse HORIBA MEXA 7100 D. Cette baie d'analyse est composée de cinq analyseurs permettant l'analyse des oxydes d'azote (NO_x), des oxydes de carbone (CO et CO₂), de l'oxygène (O₂) et des hydrocarbures imbrûlés. En amont des analyseurs se trouve un filtre chaud permettant de filtrer les suies (Heated Backflushing Filter – HBF)

L'analyse des oxydes de carbone se fait dans des cellules infrarouges placées en aval d'un groupe froid. L'analyse des NO_x est réalisée grâce à un analyseur dont le principe est basé sur la chimiluminescence et l'analyse des hydrocarbures totaux est réalisée à chaud via une analyse à détection de flamme (Heated oven – OVN). Les différents analyseurs sont décrits ci-dessous.

a) Analyseur de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone

Cet analyseur utilise un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR). L'échantillon gazeux passe dans une cellule traversée par un rayonnement infrarouge d'une longueur d'onde choisie de façon spécifique selon le composant à détecter. Le principe de cet analyseur est basé sur le fait qu'une molécule absorbe les radiations infrarouge à une longueur d'onde donnée et que l'absorption est proportionnelle à la concentration à pression constante.

Ce principe suit la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} . l . C$$

Avec : A_{λ} : L'absorbance à une longueur d'onde donnée (sans unité)

I/I_0 : La transmittance du gaz (sans unité)

ε : Le coefficient d'extinction molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹). Ce coefficient dépend de la longueur d'onde choisie, de la nature chimique du gaz et de la température.

l : Longueur de l'échantillon (en cm)

C : Concentration molaire (en mol.L⁻¹)

Le rayon infrarouge, provenant de la source, passe à travers l'échantillon et une cellule de référence (Figure II-3). Cette cellule de référence contient un gaz qui n'absorbe pas dans l'infrarouge, comme l'azote par exemple. Cela permet d'obtenir l'intensité I_0 dans l'équation de Beer-Lambert. I est l'intensité du rayon infrarouge ayant traversé l'échantillon. Ainsi, la concentration de l'échantillon peut être calculée.

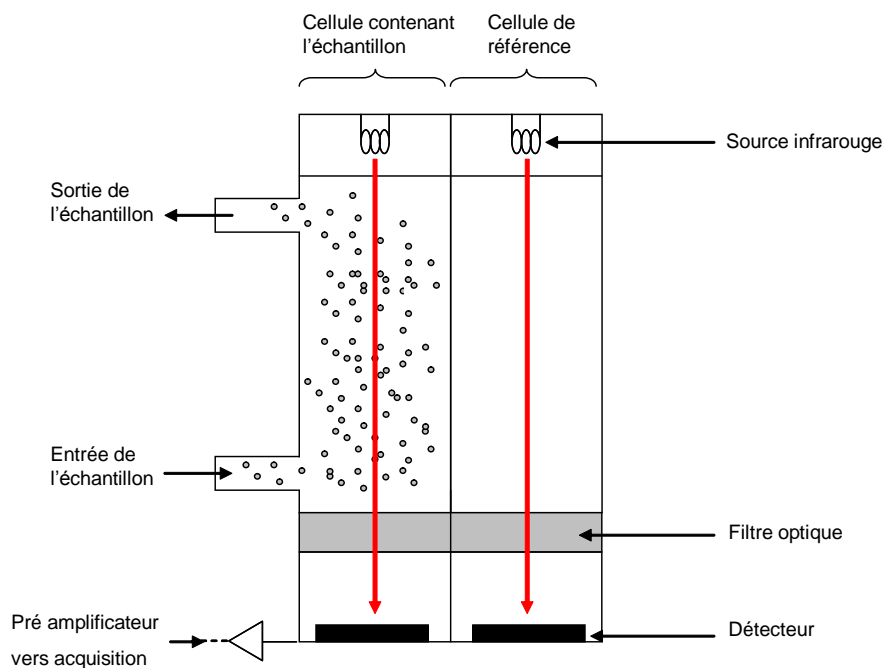
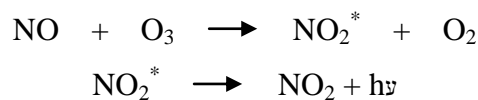


Figure II-3 : Schéma d'un détecteur infrarouge non dispersif

b) Analyseur de monoxyde d'azote et de dioxyde d'azote

Le principe d'analyse de NO repose sur la chimiluminescence¹.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



NO_2^* : NO_2 à l'état excité

Lorsque le gaz contenant du NO est mis en présence d'ozone (O_3), le monoxyde d'azote est oxydé en NO_2 . Ce NO_2 généré se trouve dans un état excité, ce qui veut dire qu'il se trouve dans un état de haute énergie. La molécule de NO_2 , en retournant à son état fondamental, de plus basse énergie, va émettre dans le visible. Ce phénomène est appelé chimiluminescence et est proportionnel à la

quantité de molécules de NO_2 excitées. Ainsi, une photodiode est utilisée pour observer l'émission de photons lors de la réaction entre NO et O_3 (Figure II-4).

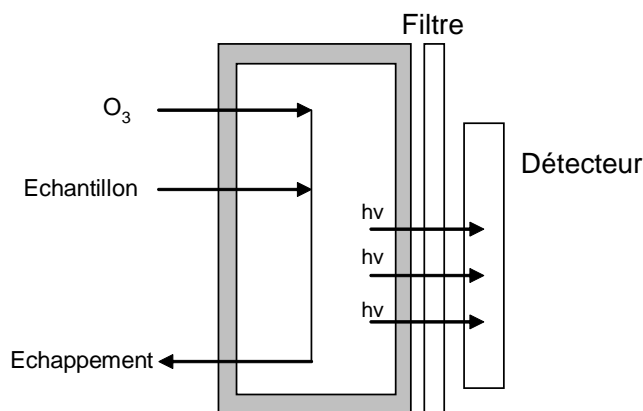
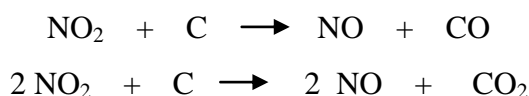


Figure II-4 : Schéma d'un détecteur par chimiluminescence

L'ozone (O_3) est obtenu à partir d'oxygène (O_2) pur, soumis à une forte tension dans un générateur d'ozone. Afin de pouvoir utiliser cette technique pour la détection des NO_x , l'échantillon est introduit dans un convertisseur qui va réduire le NO_2 en NO selon les réactions suivantes :



c) Analyseur d'oxygène

Il s'agit d'un analyseur à oxygène magnéto-pneumatique (Figure II-5). Ce détecteur se base sur le fait que l'oxygène est paramagnétique. C'est-à-dire que la molécule d'oxygène présente des électrons non appariés sur ses orbitales de plus hautes énergies, ce qui la rend sensible à un champ magnétique extérieure qui pourrait lui être appliqué. Ainsi, dans un champ magnétique non uniforme, l'oxygène est attiré vers la partie la plus forte du champ augmentant la pression de cette partie. Cette augmentation de pression est proportionnelle à la concentration en oxygène.

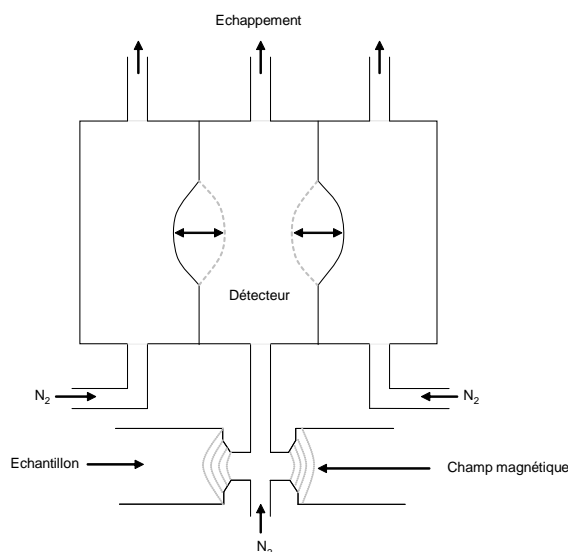


Figure II-5 : Schéma d'un analyseur à oxygène magnéto-pneumatique

L'échantillon à analyser passe dans un flux d'azote tout en étant soumis à un champ magnétique alternatif. La pression entre les deux membranes du détecteur varie en fonction de la présence d'oxygène dans l'échantillon. Cet analyseur utilise un système de détection double afin de réduire le niveau de bruit apporté par les vibrations mécaniques extérieures.

d) Analyseur hydrocarbures totaux

Il s'agit d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) (Figure II-6).

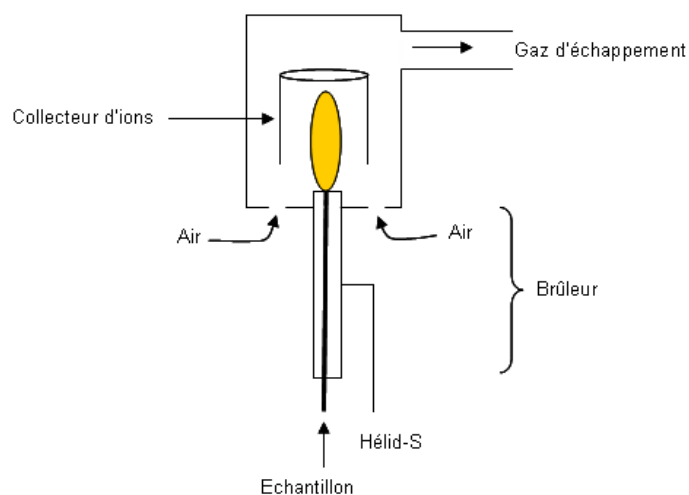


Figure II-6 : Schéma d'un détecteur à ionisation de flamme

L'échantillon est introduit dans une flamme alimentée par un mélange d'hélium-S (40 % de H_2/He (40/60)) et d'air (60%). En passant dans la flamme, les composés organiques produisent des ions qui sont collectés par une électrode entourant la flamme sur laquelle une différence de potentiel est

appliquée. Il en résulte un courant électrique recueilli par un électromètre qui amplifie ce courant et l'enregistre.

La réaction mise en jeu est la suivante :



Avec : CH^* : CH radical

O^* : O radical

Ce détecteur est très sensible et nécessite donc des débits gazeux très stables.

Le détecteur à ionisation de flamme ne donne aucune réponse pour les gaz inorganiques et les corps très simples comme H_2O , NH_3 , CO , CO_2 , H_2CO , HCOOH , SO_2 .

3. Analyse des particules fines

Le système permettant d'échantillonner et d'analyser les particules (Figure II-7) est fourni par DEKATI et est composé de deux parties : un système de dilution en temps réel (Fine particles sampler (FPS)) et un impacteur électrique basse pression (ELPI).

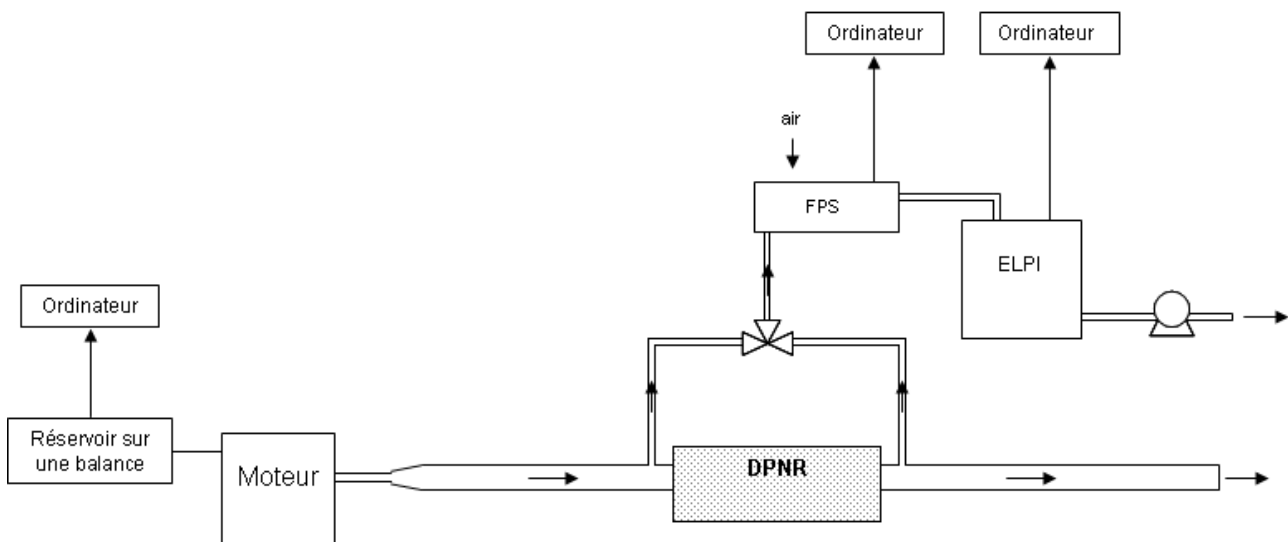


Figure II-7: Schéma du moteur, du FPS et de l'ELPI

a) Echantillonneur de particules fines et ultrafines (FPS 4000)

L'échantillonneur de particules fines et ultrafines (particules de diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ et $0,1 \mu\text{m}$ respectivement), développé par Dekati, a été conçu pour prélever les particules fines et ultrafines issues de procédés de combustion. Ce système est constitué de trois éléments : une sonde

de dilution, une unité de contrôle électronique et une unité de régulation des vannes de dilution (Figure II-8).



Figure II-8 : La sonde de dilution, l'unité de contrôle électronique et l'unité de régulation des vannes de dilution.

L'échantillon est dilué en deux temps dans la sonde de dilution (Figure II-9). Pour la première dilution (dilution primaire), l'air de dilution traverse un tube poreux pour se mélanger à l'échantillon. Cet air peut être chauffé ou maintenu à température ambiante. La seconde dilution (dilution secondaire) se fait au niveau de la buse d'éjection. La dépression créée par cette arrivée d'air secondaire permet l'aspiration de l'échantillon vers la sortie raccordée à l'ELPI.

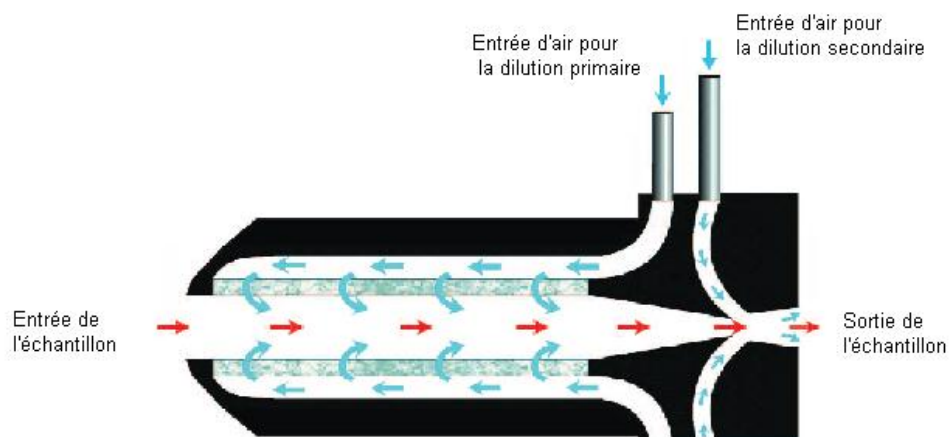


Figure II-9 : Schéma de la sonde de dilution

Ce système, à double dilution, permet de diluer jusqu'à 200 fois les gaz d'échappement. Le taux de dilution est réglé manuellement par ajustement des débits d'air de dilution (primaire et secondaire). Les particules fines présentes dans les gaz d'échappement ainsi dilués sont ensuite analysées par l'impacteur électrique basse pression.

b) Impacteur électrique basse pression (ELPI)

L'impacteur électrique basse pression (Figure II-10) est un granulomètre permettant de connaître le nombre et la taille d'un aérosol en temps réel présent dans un milieu gazeux. Ce système fonctionne en continu et permet d'analyser les particules ayant un diamètre aérodynamique compris entre 0,028 μm et 6,68 μm . Le diamètre aérodynamique est le diamètre équivalent au diamètre d'une particule sphérique de masse volumique de 1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ qui aurait la même vitesse de sédimentation que la particule considérée.

Dans cette étude, nous avons considéré que la masse volumique des particules est de 1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, en accord avec la majorité des travaux réalisés sur cette thématique^{2,3}. L'ensemble des résultats est exprimé en fonction du diamètre géométrique (diamètre aérodynamique moyen) de chacun des plateaux.

Le diamètre aérodynamique moyen s'exprime selon :

$$\varnothing_{\text{aero moy } i} = \sqrt{\varnothing_{\text{coup aero } i} \times \varnothing_{\text{coup aero } i+1}}$$

Avec : $\varnothing_{\text{aero moy } i}$: le diamètre aérodynamique moyen sur le plateau i

$\varnothing_{\text{coup aero } i}$: le diamètre de coupure aérodynamique sur le plateau i

$\varnothing_{\text{coup aero } i+1}$: le diamètre de coupure aérodynamique sur le plateau $i+1$

Le diamètre de coupure d'un plateau correspond au diamètre aérodynamique pour lequel l'efficacité d'impaction est de 50%. Le diamètre aérodynamique moyen varie de 0,04 μm à 8,14 μm .

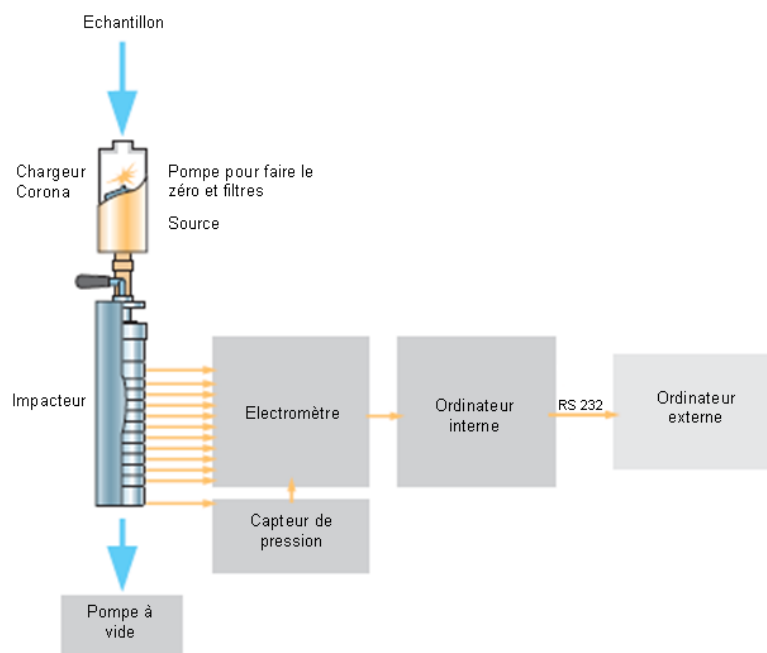


Figure II-10 : Schéma de l'impacteur électrique basse pression (ELPI)⁴

L'ELPI est composé de trois parties :

- Le prélèvement et le chargement électrique de l'échantillon
- L'impaction
- Le traitement des données

Le prélèvement et le chargement électrique

L'aérosol, prélevé à un débit de 9,91 litres par minute, traverse un chargeur corona (Figure II-11).

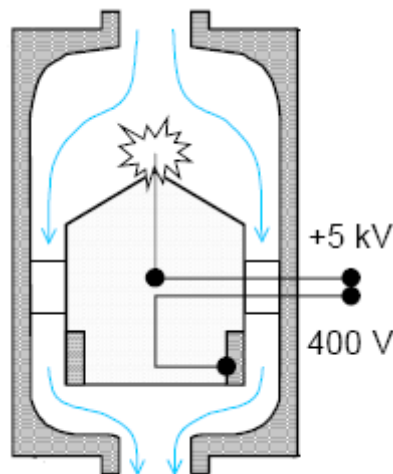


Figure II-11 : Schéma du chargeur corona⁵

Le chargeur est composé d'une électrode en tungstène placée au centre du cylindre par lequel pénètrent les particules. Une décharge couronne autour de la pointe produit des ions dans une direction perpendiculaire au déplacement des particules. L'intensité électrique est fixée à $1 \mu\text{A}$. L'échantillon passe dans ce flux et est ionisé positivement. L'état de charge des particules est stable et dépend de la taille des particules. Pour générer un courant de $1 \mu\text{A}$, la tension du chargeur est réglée à 5 kV. Cette tension varie afin de maintenir la valeur du courant constante car il peut évoluer selon le gaz et la quantité de particules présents dans le flux. Les particules chargées sont ensuite classées par taille dans l'impacteur.

L'impaction

Un impacteur en cascade de 12 étages est utilisé pour collecter les particules en fonction de leur taille. Un étage d'impaction (Figure II-12) est constitué d'un plateau d'impaction, présentant des orifices répartis en cercles concentriques, et d'un plateau de collection. Chaque plateau est caractérisé par une courbe d'efficacité de collection (Tableau II-2) qui définit le diamètre de

coupure, c'est à dire le diamètre aérodynamique pour lequel l'efficacité d'impaction est de 50% (D50%).

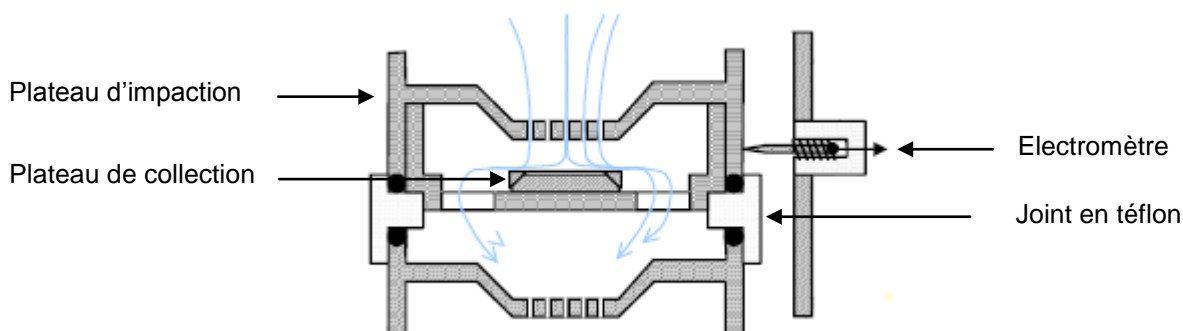


Figure II-12 : Schéma d'un étage d'impaction⁵

Après avoir été chargées, les particules sont introduites dans l'impacteur en cascade afin d'être séparées en fonction de leur inertie et de leur diamètre aérodynamique. L'aérosol pénètre par les orifices du plateau d'impaction et effectue un virage serré afin de rejoindre les plateaux inférieurs (Figure II-12). Cependant, si une particule possède un diamètre aérodynamique supérieur au diamètre de coupure du plateau, son inertie ne lui permet pas de franchir l'obstacle et elle s'impacte sur le plateau de collection. Le courant induit par les particules chargées impactées sur le plateau de collection est mesuré simultanément sur les douze étages grâce à des électromètres et est converti en nombre de particules et concentrations selon des algorithmes mathématiques⁶. Chaque étage est isolé des autres étages par un joint en téflon. Le déplacement des particules est assuré par une pompe causant une dépression.

Etage	Nombre d'orifice du plateau d'impaction	D50%(μm)	PM	Pression (kPa)
1	69	0,0283	PM0,1	10,00
2	58	0,0558		22,36
3	21	0,0936		38,52
4	19	0,156	PM0,1-1	68,63
5	27	0,262		89,30
6	50	0,382		97,29
7	48	0,613		99,63
8	20	0,948		100,50
9	17	1,60	PM1-10	101,01
10	14	2,39		101,18
11	3	3,99		101,25
12	1	6,68		101,30

Tableau II-2 : Propriétés des étages d'impaction de l'ELPI

II. Prélèvement, piégeage et analyse des composés organiques volatils

1. Prélèvement et piégeage des carbonyles

Dans le cadre de cette étude, nous avons cherché à analyser le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acroléine, l'acétone, le propanal, le butyraldéhyde et le benzaldéhyde présents dans les gaz d'échappement. Ces composés à analyser ont été sélectionnés suite à l'étude bibliographique. Afin de piéger et doser ces composés ayant une très grande réactivité, il est nécessaire de les faire réagir avec un agent permettant l'obtention d'un dérivé stable. La réaction la plus utilisée est celle faisant réagir le composé carbonylé avec de la 2,4-Dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH). Cette réaction (Figure II-13) en milieu acide permet d'obtenir d'une hydrazone.

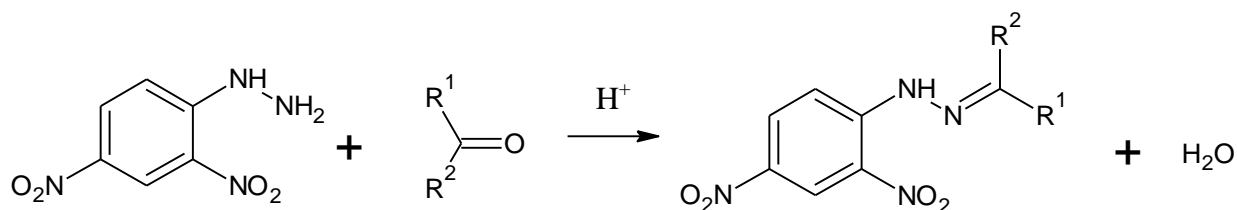


Figure II-13 : Réaction entre la 2,4-DNPH et un composé carbonylé

Deux techniques différentes existent pour réaliser cette conversion chimique. La première consiste à faire passer le gaz à analyser à travers une cartouche de silice imprégnée de 2,4-DNPH⁷⁻¹⁴ et la seconde met en jeu un système de barbotage dans une solution de 2,4-DNPH¹⁴. Cette deuxième technique a été utilisée lors de nos travaux.

Le système de prélèvement des carbonyles est présenté Figure II-14.

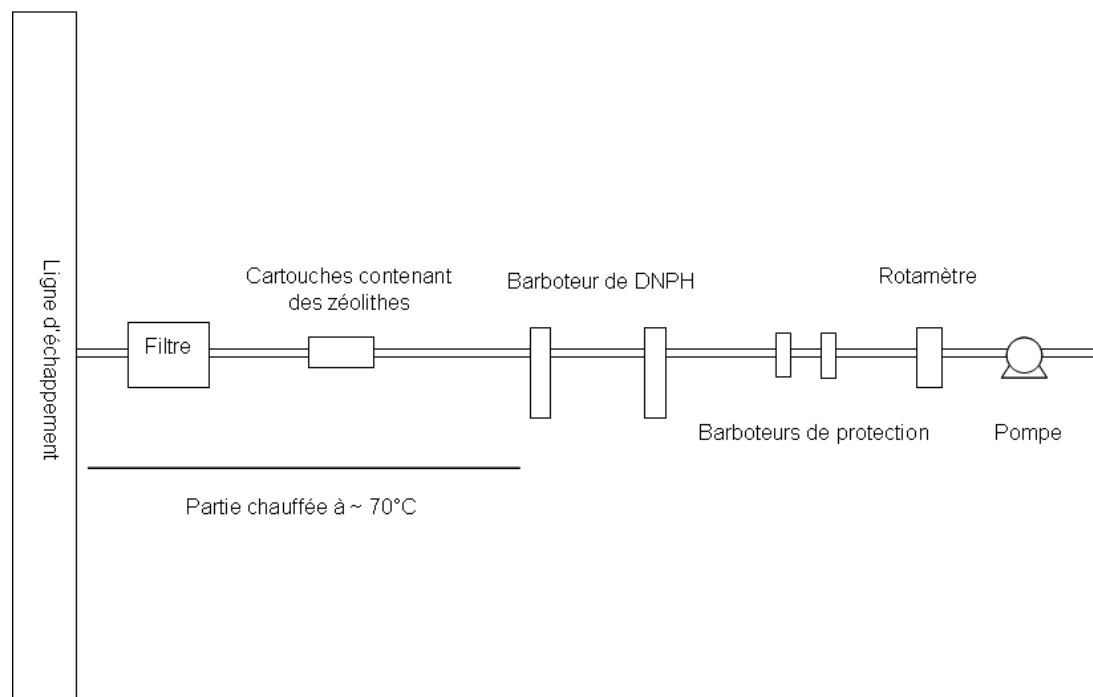


Figure II-14 : Schéma du système de prélèvement des carbonyles

Il est composé de deux barboteurs contenant chacun 10 mL de solution de 2,4-DNPH à 0,15 g/L. Une recherche des conditions optimales nous a amené à fixer les conditions de prélèvement des carbonyles telles que décrites dans le Tableau II-3

Condition de prélèvement	
Temps de prélèvement	1h 15 min
Débit de prélèvement	9 L/h
Concentration de la solution de 2,4-DNPH	0,15 g/L
Volume de solution de 2,4-DNPH	10 mL

Tableau II-3 : Condition de prélèvement

Les solutions de 2,4-DNPH après le barbotage sont filtrées sur un filtre à seringue de 0,20 μm puis conditionnées dans des vials pour l'analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC).

2. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

a) Principe

La chromatographie liquide haute performance (Figure II-15) est une technique de séparation des espèces chimiques. L'échantillon est injecté dans l'appareil et entraîné par la phase mobile liquide.

La séparation se fait dans la colonne. Les espèces chimiques n'ayant pas la même affinité avec la phase stationnaire, leurs temps de rétention sur la colonne seront différents, ce qui va permettre de les identifier. Le détecteur utilisé est un détecteur UV. La longueur d'onde utilisée pour la détection dépend des espèces chimiques à analyser. Dans le cas de notre étude, la longueur d'onde de détection des hydrazones est 360 nm.

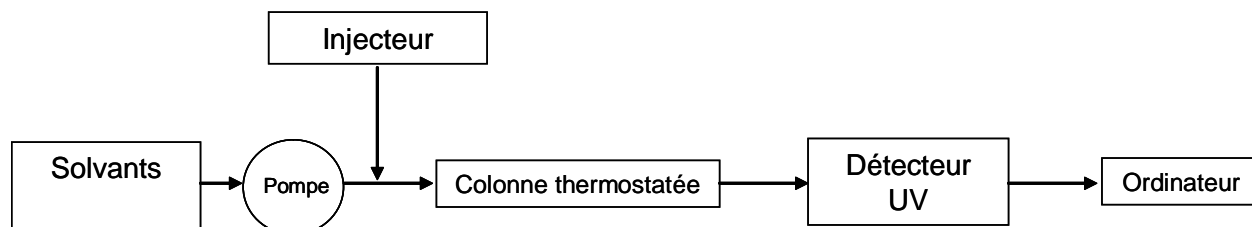


Figure II-15 : Schéma de l'HPLC

b) Protocole

Les analyses ont été réalisées sur une HPLC Agilent 1100 series. La colonne utilisée est une colonne Strategy KR100 en C18 de 250mm x 4,6mm de chez Interchim. La taille des particules dans la colonne est de 5 μm . Une pré-colonne est utilisée afin de protéger la colonne. Les conditions d'analyses sont regroupées dans le Tableau II-4.

Conditions	
Eluent	60% Acétonitrile/40% eau
Volume injecté	25 μL
Température de la colonne	30°C
Lambda	360 nm
Temps d'acquisition	30 min
Débit	1 mL/min

Tableau II-4 : Condition d'analyse HPLC

Ces analyses décrites précédemment ont été réalisées sur les émissions de différents carburants. Les carburants utilisés vont être décrits dans la partie suivante.

3. Prélèvement et piégeage des composés organiques volatils

Afin de piéger les Composés Organiques Volatils (COV) présents dans les gaz d'échappement, des piquages en amont et en aval du système de dépollution ont été réalisés. Le système de prélèvement (Figure II-16) est constitué d'une pompe et d'un rotamètre permettant de fixer le débit. Le piégeage des COV est réalisé sur des cartouches. Deux barboteurs de protection sont placés avant le rotamètre. Le premier contient de l'eau et le second du silica gel. Cela permet de protéger le rotamètre et la pompe de polluants présents dans les gaz d'échappement. Un filtre est placé au début de la ligne afin de filtrer les fines particules et la première partie de la ligne est chauffée à 70°C afin d'empêcher la condensation.

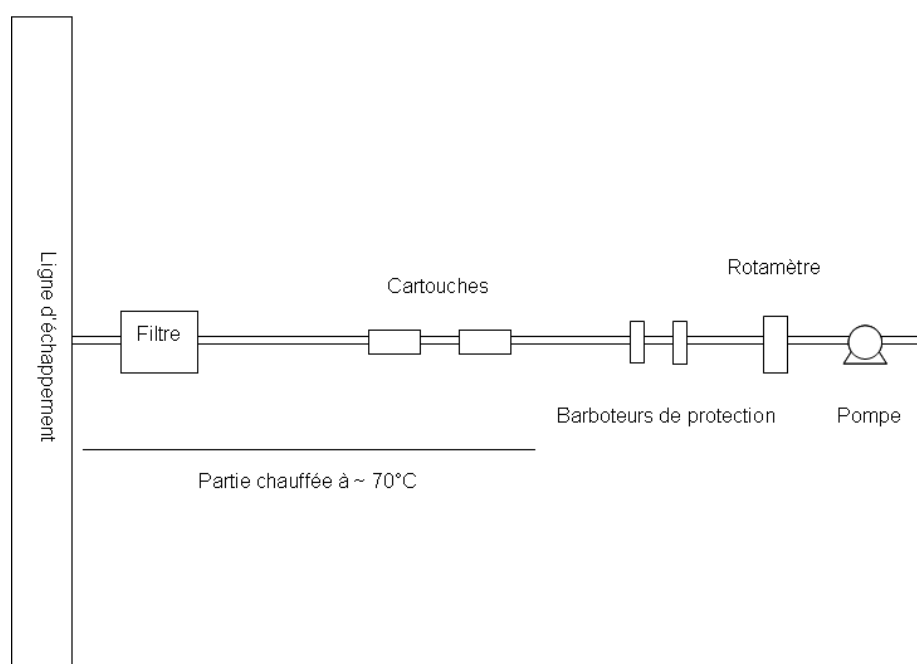


Figure II-16 : Schéma du système de prélèvement des composés organiques volatils

Des cartouches Tenax sont utilisées pour capter les COV comportant entre 6 et 15 carbones. Le Tenax est un polymère microporeux à base d'oxyde de 2,6-diphényl, p-phénylène présentant une faible affinité pour les composés polaires comme l'eau.

Avant chaque prélèvement, les cartouches tenax sont désorbées sous vide à 250°C pendant 15h.

Le prélèvement des COV dure 10 min, le débit de prélèvement est fixé à 9 L/h. Pour l'étude de l'adsorption des COV sur cartouche Tenax, deux cartouches ont été positionnées en série. L'analyse de la deuxième cartouche nous permet de nous affranchir d'une saturation de la première cartouche. Pour l'étude de l'efficacité d'adsorption des zéolithes, une cartouche contenant la zéolithe à étudier ainsi qu'une cartouche Tenax ont été placées en série. La cartouche Tenax permet d'observer les composés qui n'ont pas été adsorbés par la zéolithe. Les cartouches de zéolithes ont été préalablement activées à 300°C pendant 15h.

Les cartouches ont ensuite été désorbées et analysées par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse équipée d'un thermodésorbeur.

4. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

a) Principe

Le principe de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) est le même que celui la chromatographie en phase liquide décrite précédemment. Elle permet de séparer les différents composés de l'échantillon. Le spectromètre de masse (SM) permet ensuite d'identifier les produits. La Figure II-17 présente le schéma de l'appareillage.

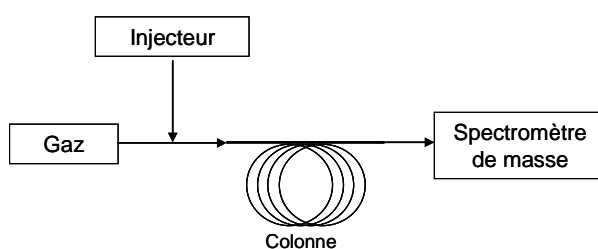


Figure II-17 : Schéma d'une CPG/SM

Afin de dégazer et analyser les COV piégés dans les cartouches, l'injecteur est relié à un thermodésorbeur. La cartouche à analyser est insérée dans le thermodésorbeur, puis chauffée. Les composés ainsi libérés sont concentrés sur un piège froid. Celui-ci est ensuite chauffé et le gaz vecteur entraîne les composés à analyser dans la colonne. En sortie de colonne, l'échantillon est introduit dans un spectromètre de masse permettant d'identifier les différents composés. L'identification des composés se fait par comparaison grâce aux spectres de masse des bases de données de produits référencés.

b) Protocole

Les analyses ont été réalisées sur une CPG/SM QP2010 Shimadzu équipée d'un thermodésorbeur Perkin Elmer Turbomatrix 100. La colonne utilisée est une BP-X5 de 25 m de long et 0,15 mm de diamètre. L'épaisseur de la phase stationnaire est de 0.25 μm . Les paramètres de pression, température et débit pour l'analyse des COV sont reportés dans le Tableau II-5.

Temps de purge de l'injecteur	1 min
Temps de désorption	5min pour cartouche tenax 20 min pour cartouche de zéolithe
Débit de désorption	50 mL/min
Pression dans la colonne	20 psi
Split en entrée	20 ml/min
Split en sortie	20 mL/min
T° désorbeur	250°C
T° membrane d'entrée	200°C
T°transfert	200°C

Tableau II-5 : Paramètres pour l'analyse des COV

La programmation de température pour l'analyse CPG est la suivante : 5 min à 35°C puis une rampe de température de 3°C/min jusqu'à 220°C puis 5 min à 220°C.

III. Analyses de la réactivité des suies

Les suies émises par les différents carburants ont été collectées en amont du catalyseur et leur réactivité a été étudiée en mode isotherme et en montée en température programmée.

1. Oxydation en mode isotherme

La Figure II-18 présente un schéma du montage expérimental utilisé pour l'analyse de l'oxydation des suies en mode isotherme.

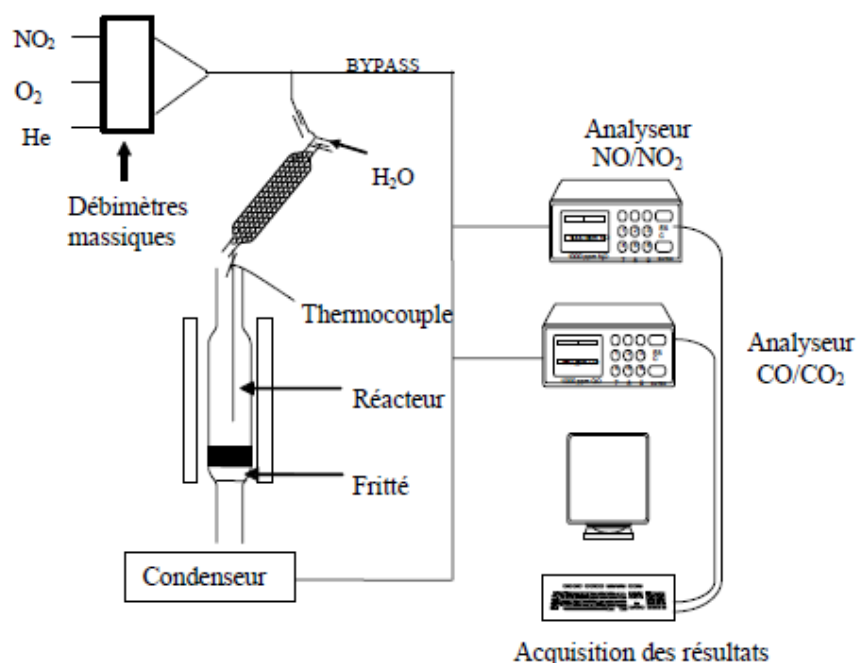


Figure II-18 : Schéma du montage expérimental

Le réacteur utilisé dans le cadre de ce travail est un réacteur en silice fondue d'épaisseur de 2 mm et de diamètre intérieur de 16 mm. Il est disposé verticalement au centre d'un four électrique tubulaire, assurant une bonne régulation de la température. Le débit des gaz en entrée est réglé par des débitmètres massiques préalablement étalonnés. En sortie du réacteur, des analyses des oxydes d'azote et de carbone sont effectuées.

En mode isotherme, la combustion des suies est réalisée à 300°C sous 350 ppm de NO₂ et 12% d'oxygène. Le débit total est de 100 NL/h et le gaz porteur utilisé est de l'hélium. Cette analyse permet d'observer les cinétiques de réaction.

2. Oxydation en température programmée

L'oxydation en température programmée (OTP) est une analyse qui permet d'observer la formation des produits au cours de la réaction en fonction de la température sous un flux de gaz oxydant. Ainsi, l'échantillon est soumis à une montée en température de 5°C/min jusqu'à 750°C sous un mélange de 350 ppm de NO₂ et de 12% d'oxygène dans de l'hélium. L'OTP permet de connaître la gamme de température dans laquelle les suies brûlent. Le réacteur utilisé est identique à celui décrit dans le paragraphe précédent.

IV. Analyses et caractérisation des carburants

Différents carburants ont été testés pur ou en mélange.

- un carburant gazole de référence (B0) fournit par Total ACS (France) ne contenant aucun biocarburant.

- des Esters Méthyliques de Soja (EMS) provenant de chez Novance (Compiègne, France)

- des Esters Méthyliques de Colza (EMC) provenant de chez Novance (Compiègne, France)

- des Esters Éthyliques d'huile végétale (EEHV) produits par le laboratoire LRGP de Nancy.

Les analyses ont été réalisées sur les carburants purs.

3. Analyse des carburants

a) Calorimétrie

Un calorimètre LECO AC-300 a été utilisé pour déterminer le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des différents carburants. Le pouvoir calorifique massique ou volumique d'un carburant¹⁵ est la quantité d'énergie libérée par unité de masse ou de volume de carburant, lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de CO₂ et H₂O.

b) Analyse de la teneur en eau Karl Fisher

Les analyses de teneur en eau ont été réalisées sur un coulomètre Karl Fischer Titrator GRS2000 de chez Bioblock scientifique. L'eau présente dans l'échantillon est titrée par coulométrie, grâce à la réaction suivante¹⁶ :



D'après cette équation, la consommation d'une mole d'eau entraîne la réduction d'une mole de I₂. L'iode nécessaire à la réaction est formé par l'oxydation des ions iodures sur une électrode de platine. La réaction est la suivante :



La méthode consiste donc à mesurer la quantité d'électricité mise en jeu pour former l'iode nécessaire au dosage de l'eau apportée par l'échantillon.

c) Masse volumique à 20°C

La mesure de la masse volumique à 20°C a été réalisée grâce à un picnomètre et à une balance de précision.

d) Viscosité

Les mesures de viscosité à 40°C ont été réalisées au laboratoire LRGP de Nancy sur un rhéomètre TA Instruments ARES à contrainte imposée équipé de plateaux parallèles de géométrie circulaire (5 cm de diamètre). Chaque mesure a été répétée trois fois, les mesures sont données à $\pm 5\%$.

4. Caractérisations

a) Gazole de référence B0

La Figure II-19 présente l'analyse CPG/SM du gazole de référence.

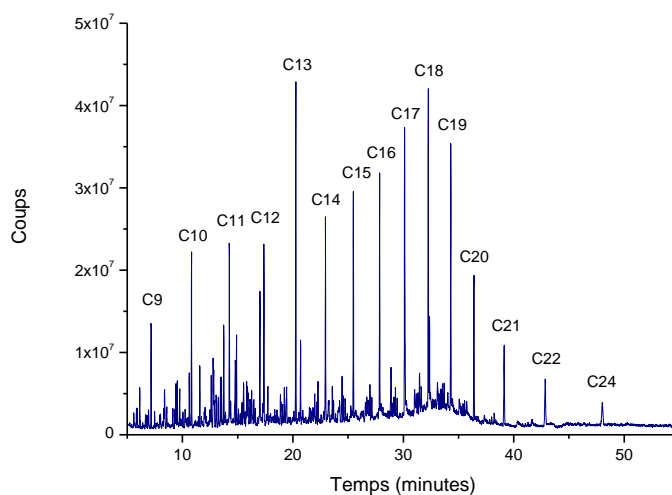


Figure II-19 : Chromatogramme CPG du B0

Ce gazole est composé de chaînes carbonées de 9 à 24 carbones. Ce chromatogramme est conforme à celui d'un carburant Diesel. Le Tableau II-6 présente les différentes caractéristiques du B0.

Propriétés	Valeurs
Masse volumique à 20°C (kg/L)	0,795
Teneur en eau (ppm)	31
PCS (MJ/kg)	47,3
Viscosité à 40°C (cSt)	2,68
Point éclair (°C)*	75
%C / %H / %O*	86,5 / 13,5 / <0.2
Indice de cétane mesuré*	53

* Valeurs données par le fournisseur

Tableau II-6 : Caractéristiques du B0

b) Esters Méthyliques de Soja

Afin de connaître la composition des Esters Méthyliques de Soja (EMS), une analyse en CPG/SM a été réalisée et le chromatogramme obtenu est donné Figure II-20.

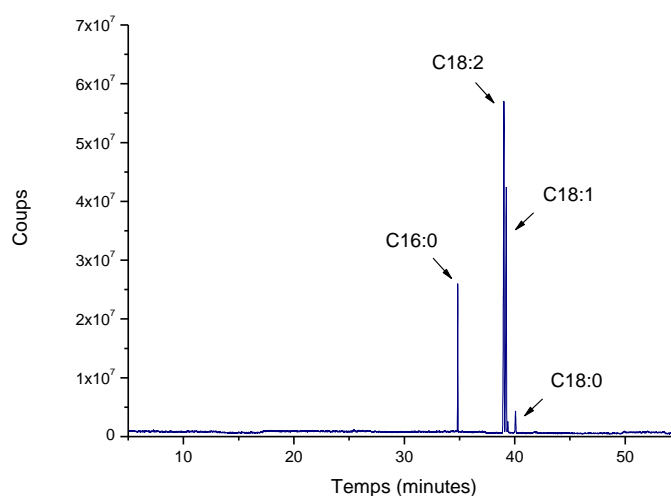


Figure II-20 : Chromatogramme CPG des EMS

Cette huile est composée de différents esters méthyliques répertoriés dans le Tableau II-7.

Esters	% massique
Palmitique (C16 :0)	11,5
Stéarique (C18 :0)	2,7
Oléique (C18 :1)	36 ,8
Linoléique (C18 :2)	48,9

Tableau II-7 : Composition de l'huile de soja

Les esters ont été identifiés par comparaison avec les spectres des bases de données.

Le Tableau II-8 présente les différentes caractéristiques des EMS.

Propriétés	Valeurs
Masse volumique à 20°C (kg/L)	0,845
Teneur en eau (ppm)	469
PCS (MJ/kg)	41,0
Viscosité à 40°C (cSt)	4,42
Point éclair (°C)*	183,0
%C / %H / %O **	75,9 / 14,0 / 9,9

* Valeurs données par le fournisseur

** Analyses réalisées par Welience

Tableau II-8 : Caractéristiques des EMS

c) Esters Méthyliques de Colza

La Figure II-21 présente l'analyse en CPG/SM des Esters Méthyliques de Colza (EMC).

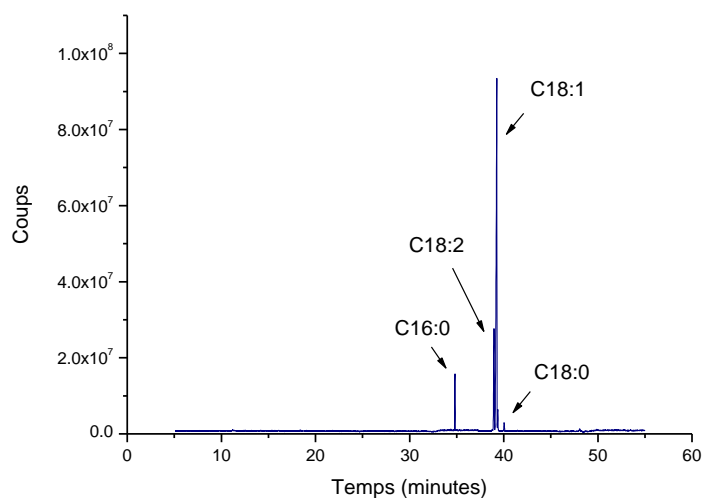


Figure II-21 : Chromatogramme CPG des EMC

Le Tableau II-9 répertorie les différents esters entrant dans la composition des EMC.

Esters	% massique
Palmitique (C16 :0)	5,3
Stéarique (C18 :0)	1,7
Oléique (C18 :1)	74,9
Linoléique (C18 :2)	18,0

Tableau II-9 : Composition de l'huile de colza

Le Tableau II-10 présente les différentes caractéristiques des EMC.

Propriétés	Valeurs
Masse volumique à 20°C (kg/L)	0,842
Teneur en eau (ppm)	244
PCS (MJ/kg)	41,0
Viscosité à 40°C (cSt)	4,55
Point éclair (°C)*	180,0
%C / %H / %O**	77,5 / 14,1 / 8,4

* Valeurs données par le fournisseur

** Analyses réalisées par Welience

Tableau II-10 : Caractéristiques des EMC

d) Esters Ethyliques d'huile végétale

Les Esters Ethyliques d'Huile Végétale (EEHV) ont été synthétisés au laboratoire LRGP de Nancy à partir d'huile de friture usagée. La Figure II-22 présente l'analyse en CPG/SM des EEHV.

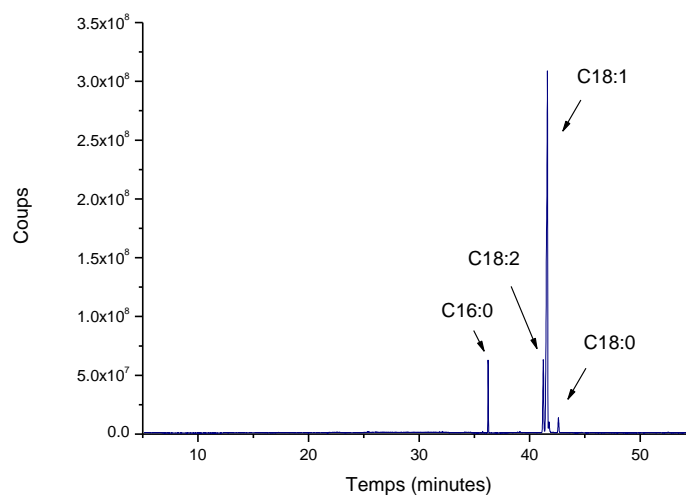


Figure II-22 : Chromatogramme CPG des EEHV

Cette huile est composée principalement de différents esters éthyliques répertoriés dans le Tableau II-11.

Esters	% massique
Palmitique (C16 :0)	6.2
Stéarique (C18 :0)	2,4
Oléique (C18 :1)	79,1
Linoléique (C18 :2)	12.2

Tableau II-11 : Composition des EEHV

Le Tableau II-12 présente les différentes caractéristiques des EEHV.

Propriétés	Valeurs
Masse volumique à 20°C (kg/L)	0,834
Teneur en eau (ppm)	327
PCS (MJ/kg)	41,4
Viscosité à 40°C (cSt)	6,53
%C / %H / %O**	75,5 /13,4/ 11,1

** Analyses réalisées par Welience

Tableau II-12 : Caractéristiques des EEHV

Ces différentes analyses montrent que les différents biocarburants sont constitués majoritairement de quatre esters comprenant 16 et 18 carbones dans des proportions différentes. Les EEHV et EMC présentent une composition assez proche avec majoritairement des chaînes en C18 mono-insaturées. Les EMS, le composé le plus insaturé, est composé en grande partie de chaînes présentant 18 carbones et deux insaturations. Ces différents biocarburants présentent une masse volumique plus importante que celle du B0, un pouvoir calorifique supérieur (PCS) plus faible et une viscosité plus élevée que celle du B0. La viscosité (ν) suit l'ordre suivant : $\nu_{B0} < \nu_{EMS} < \nu_{EMC} < \nu_{EEHV}$.

V. Techniques expérimentales de caractérisation des zéolites

1. Diffraction de rayons X (DRX)

L'identification des phases cristallines a été réalisée par comparaison du diffractogramme expérimental de l'échantillon avec des diffractogrammes de la base de données de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre X'pert Pro (PANalytical) à fentes fixes en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sous une tension de 50 KV et une intensité de 40 mA. Les mesures ont été effectuées sur un montage en mode Bragg Brentano dans un domaine angulaire 2θ variant de 3 à 50 degrés par pas de 0,017 degrés et avec un temps de comptage de 1,81 secondes par pas. Les échantillons étudiés ont été préalablement pressés sous forme de pastilles dans un porte-échantillon en acier inoxydable.

2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Son principe repose sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un échantillon sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaie la surface observée. Ces électrons secondaires sont collectés et permettent la reconstitution d'une image agrandie de la surface au terme d'une période de balayage. Il est ainsi possible d'acquérir des informations sur la taille des particules, leur morphologie ainsi que l'homogénéité de l'échantillon.

Les cristaux ont été observés à l'aide d'un microscope Philips XL 30 FEG. Afin de rendre les matériaux à observer conducteurs et permettre la génération d'électrons secondaires, les échantillons à analyser sont déposés sur un adhésif conducteur double face, puis recouverts d'une fine couche d'or (10-20 nm) par pulvérisation cathodique. Les échantillons sont ensuite placés dans la chambre du MEB. Le vide y est inférieur à $2,10^{-5}$ bar, la tension du faisceau d'électrons varie de 5 à 15kV et l'intensité est d'environ 130 μ A.

La répartition en taille des cristaux de l'échantillon a été réalisée à partir des clichés MEB obtenus sur une population de 100 cristaux. Les tailles de ces cristaux ont été déterminées à l'aide du logiciel Scion et le traitement des données a été effectué sur le logiciel Origine.

3. Spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde

La spectrométrie de fluorescence X a été utilisée pour déterminer la concentration des éléments silicium et aluminium présents dans les zéolithes hydrophiles synthétisées afin de pouvoir calculer le rapport Si/Al. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon à analyser avec des rayons X. L'élément excité par l'énergie des rayons X réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X en revenant à son état fondamental : c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis est caractéristique de chaque élément dont est composé l'échantillon.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil de type PHILIPS MAGIX. Les échantillons ont été préparés en compactant environ 200 mg de poudre de zéolithe à l'aide d'une presse HERZOG. L'analyse élémentaire a été réalisée sur les pastilles ainsi obtenues.

4. Manométrie d'adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2420. Elles représentent le volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative en azote à la température de l'azote liquide : 77 K. L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la forme des hystérèses sont caractéristiques de la porosité de l'adsorbant lorsque les interactions adsorbat/adsorbant sont dues à des phénomènes physiques. Selon l'IUPAC¹⁷ (International Union of Pure and Applied Chemistry), les isothermes sont réparties selon six types principaux, présentées dans le premier chapitre de ce manuscrit.

Avant les analyses par adsorption d'azoteⁱ, les échantillons sont dégazés sous vide à 90°C pendant 1h puis à 300°C pendant 15 h afin d'éliminer toutes les espèces adsorbées, notamment la vapeur d'eau. Après ce dégazage, l'enregistrement de l'isotherme d'adsorption/désorption est réalisé. La courbe $V=f(P/P^\circ)$ est ainsi obtenue, avec V correspondant au volume d'azote adsorbé par gramme de produit dans les conditions standards de température et de pression (STP), P° étant la pression de vapeur saturante et P la pression d'équilibre à chaque remplissage. Le tracé de l'isotherme d'adsorption consiste à mesurer les volumes d'azote adsorbés pour différentes valeurs croissantes de P/P° entre 10^{-7} et 1. L'isotherme de désorption est ensuite obtenue en déterminant les quantités qui restent adsorbées sur le solide pour des valeurs décroissantes de P/P° .

La détermination de la surface spécifiqueⁱⁱ, c'est-à-dire l'étendue de la surface interne (les parois des pores) et externe accessible à un adsorbat, s'effectue en utilisant la méthode dite BET (méthode de Brunauer, Emmett et Teller)¹⁸. Celle-ci est généralement applicable pour des pressions relatives P/P° comprises entre 0,05 et 0,35. Il s'agit du domaine de pression correspondant à la formation d'une monocouche d'azote et de couches supplémentaires. Cependant, dans le cas de solides microporeux, le domaine de pression doit être réduit à des valeurs de P/P° comprises entre $\sim 0,0001$ et $\sim 0,05$.

Il s'agit tout d'abord de calculer la valeur du volume de la monocouche (V_{mono}) à partir de l'équation 1:

ⁱ L'analyse est réalisée sur environ 50mg de poudre de la zéolithe à analyser

ⁱⁱ Pour les zéolithes la notion de monocouche n'est pas concevable, en raison de la présence de micropores (diamètre < 2 nm) conduisant à une interaction forte entre les molécules adsorbées et le solide. Pourtant, compte tenu de certaines restrictions de domaine P/P° , l'équation BET est vérifiée ; il s'agit alors de surface spécifique équivalente. C'est une surface qui serait recouverte d'une monocouche de même capacité que le volume microporeux. Pour des raisons de simplifications, le terme « surface spécifique », seulement, sera utilisé dans ce manuscrit. Elle est exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ de solide.

$$\frac{P/P^\circ}{V(1-P/P^\circ)} = \frac{1}{V_{mono} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{mono} \cdot C} \times \frac{P}{P^\circ} \quad (1)$$

- V : volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre P ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP),
- V_{mono} : volume de la monocouche d'azote adsorbée sur le solide ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP)
- P° : pression de saturation de la vapeur d'azote
- C : constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote (E_L). De fortes interactions adsorbant-adsorbat sont caractérisées par une grande valeur de la constante C .

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2)$$

- R : constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- T : température en $^\circ\text{K}$

Une fois la valeur de V_{mono} calculée, la surface spécifique du matériau (S_{BET}) est obtenue à partir de l'équation (3) :

$$S_{BET} = n \cdot N \cdot \sigma = \frac{V_{mono} \cdot N \cdot \sigma}{V_{STP}} = 4,35 \times V_{mono} \quad (3)$$

- n : nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche et égal à V_{mono}/V_m (V_m = volume molaire du gaz dans les conditions STP = $22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- N : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
- σ : surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$)¹⁹

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume d'azote adsorbé dans les pores à l'état liquide, à la pression relative $P/P^\circ = 1$. Il peut être exprimé par l'équation (4) :

$$V_{poreux} = \frac{\rho_{gaz} \cdot V}{\rho_{liquide}} = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot V \quad (4)$$

- V_{poreux} : volume poreux total ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP)
- ρ_{gaz} : masse volumique de l'azote à l'état gazeux

- ρ_{liquide} : masse volumique de l'azote à l'état liquide
- V : volume d'azote gazeux adsorbé dans les pores du matériau à $P/P^\circ=1$ (cm^3g^{-1} STP)

Le volume microporeux est estimé par la méthode t-plot²⁰ basée sur la relation (5) :

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{micro}} + S_{\text{ext}} \times t \quad (5)$$

- V_{ads} : volume d'azote adsorbé à la pression relative P/P° (cm^3g^{-1} STP)
- S_{ext} : surface spécifique non relative aux micropores (surface externe)
- t : épaisseur de la couche d'azote adsorbée sur le matériau à la pression relative P/P° .
« t » peut être déterminée à l'aide de l'équation de Harkins-Jura (6) :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P^\circ}}} \quad (6)$$

Le volume microporeux est alors estimé en traçant la courbe $V_{\text{ads}}=f(t)$ dans le domaine de P/P° relative au remplissage des méso- et macropores.

La détermination de la distribution de tailles de micropores a été réalisée par la méthode de Horvath-Kawazoe²¹ et la méthode de Saito-Foley, adaptée aux pores de forme cylindrique. Cette méthode repose sur le fait que la pression P/P° nécessaire pour remplir un pore de taille et de forme donnée est directement reliée à l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbant :

$$RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)_{\text{pore}} = f(\phi(r)_{\text{pore}}) \quad (7)$$

- $\Phi(r)_{\text{pore}}$: potentiel d'interaction type Lennard-Jones d'une molécule de gaz adsorbé à une distance r de la surface solide, fonction des caractéristiques du solide et du gaz.

Les hypothèses sont les suivantes : les micropores ne peuvent être que complètement vides ou complètement pleins en fonction d'un seuil de pression relative, le gaz se comporte comme un gaz parfait et la contribution de l'entropie dans l'énergie libre d'adsorption est négligée devant celle de l'énergie interne.

Des analyses d'adsorption d'hexane ont également été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2020. La préparation des échantillons et l'analyse des résultats sont identiques à celles

décrites précédemment. Cet appareil permet d'obtenir l'isotherme d'adsorption en mode statique de la molécule souhaitée.

5. Thermogravimétrie d'adsorption

Les expériences d'adsorption de molécules organiques volatiles ont été effectuées en mode dynamique sur un appareil de type TGA 92 de SETARAM modifié par M. Soulard. Cette méthode consiste à opérer sous deux courants de gaz inerte. Le gaz utilisé est de l'azote. Le premier courant de gaz circule au travers d'une cellule contenant le liquide organique dont on souhaite étudier l'adsorption. La tension de vapeur en adsorbat est fixée grâce à la technique du point froid²². La cellule plonge dans un bain thermostaté, fixé à 25°C, ce qui génère une pression connue P° en adsorbat. Le second courant gazeux permet de diluer le premier courant et de fixer la valeur du rapport P/P° , où P° est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température fixée par le bain thermostaté, et P est la pression en adsorbat.

Dans la cadre de notre étude, les analyses ont été réalisées à $P/P^\circ=0,5$ sur un échantillon d'environ 100 mg de poudre de zéolithe. Le schéma de l'appareillage est présenté Figure II-23. L'expérience d'adsorption consiste à suivre en fonction du temps, à différentes températures, l'évolution de la masse de l'échantillon sur lequel viennent s'adsorber les molécules organiques.

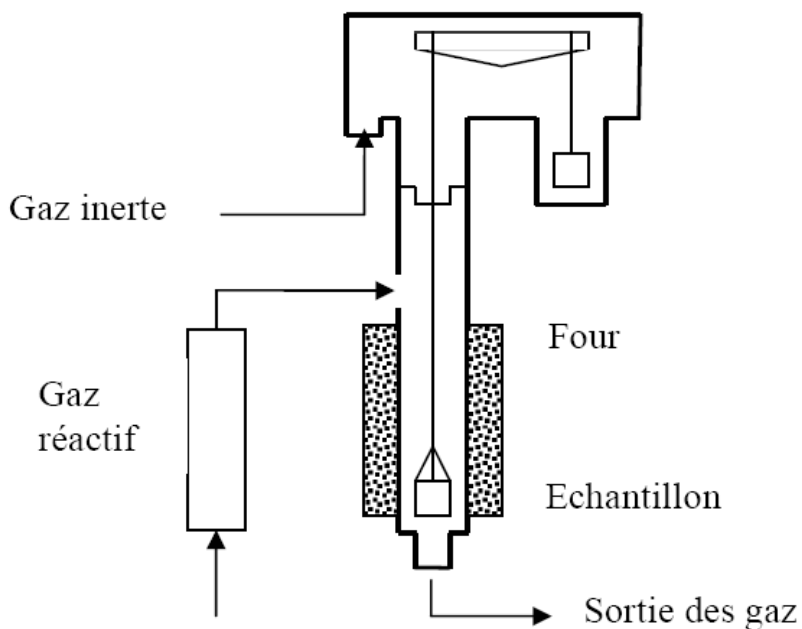


Figure II-23 : Schéma de l'appareillage utilisé pour les mesures d'adsorption en mode dynamique TGA 92 de SETARAM

Les études des capacités d'adsorption de molécules sondes (n-hexane, p-xylène, acétone et propane) dans les différentes zéolithes synthétisées ont été réalisées à différentes températures : 25°C, 75°C, et 150°C. Le profil de température (Figure II-24) utilisé pour ces expériences est similaire pour chacun des tests. Seul le temps de contact entre le gaz réactif et le matériau a évolué en fonction de la molécule sonde et de la zéolithe utilisée afin de pouvoir observer le plateau de saturation.

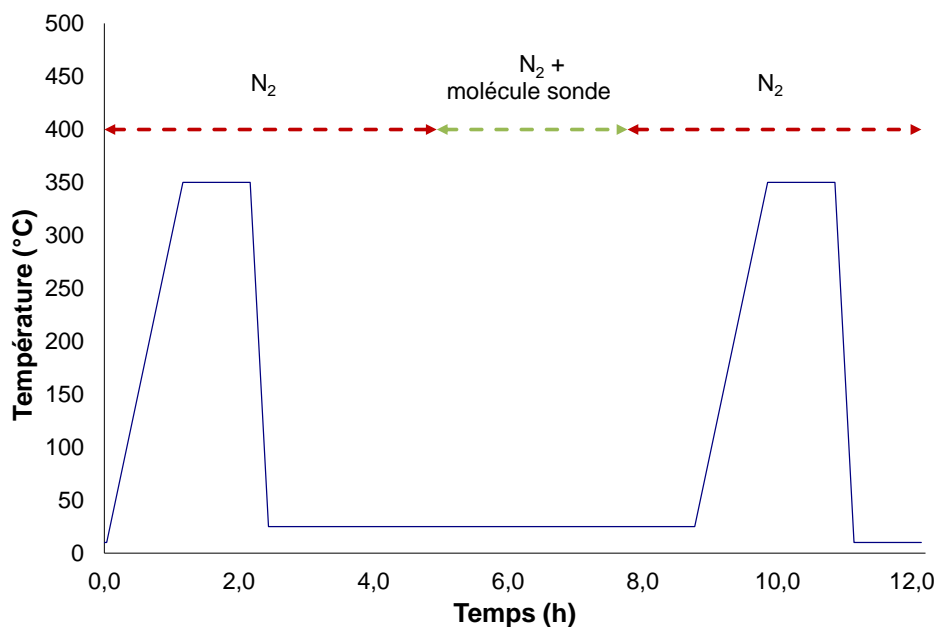


Figure II-24 : Profil de température à 25°C.

Chaque analyse commence par une phase d'activation à 350°C pendant une heure avec une montée en température de 5 °C/min sous flux d'azote. Puis la température est abaissée à la température d'analyse (25°C, 75°C, ou 150°C). Lorsque la température voulue est atteinte, le gaz réactif est introduit jusqu'à ce que la zéolithe soit saturée et que l'on n'observe plus de variation de masse. La zéolithe est ensuite régénérée à 350°C sous flux d'azote.

Cette même technique de thermogravimétrie a été utilisée afin de déterminer les capacités d'adsorption des zéolithes après les avoir mis en contact 75 min avec les gaz d'échappement. Le profil de température est présenté Figure II-25.

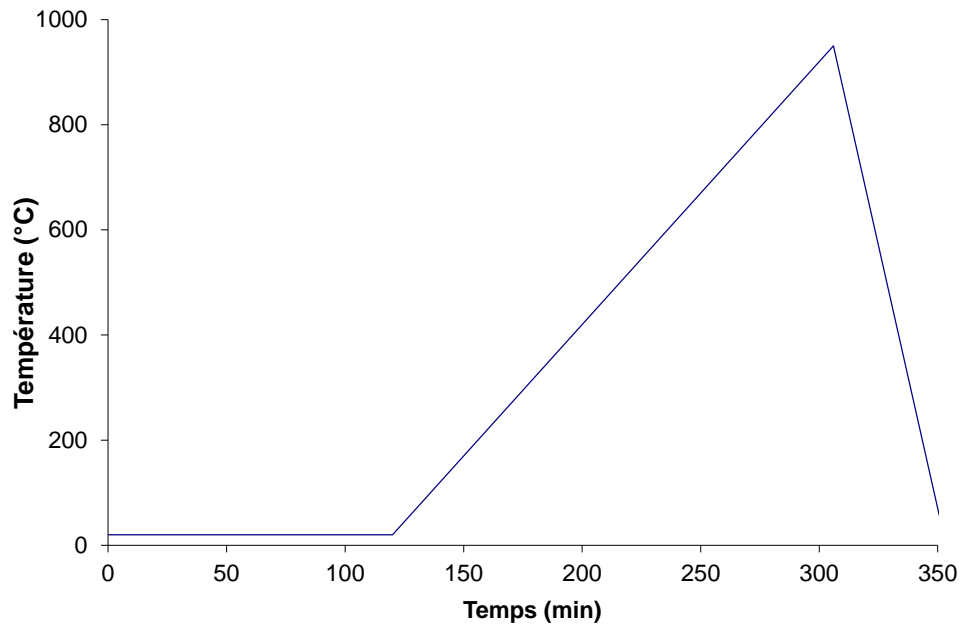


Figure II-25 : Profil de température pour la désorption des zéolithes.

Références

- (1) INERIS Evaluation d'un analyseur de NO/NO_x par chimiluminescence **2003**.
- (2) Tsolakis, A. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1418–1424.
- (3) Fontaras, G.; Karavalakis, G.; Kousoulidou, M.; Tzamkiozis, T.; Ntziachristos, L.; Bakeas, E.; Stournas, S.; Samaras, Z. *Fuel* **2009**, *88*, 1608–1617.
- (4) Dekati Operating principle http://dekati.com/cms/elpi_classic (accessed Feb 9, 2012).
- (5) Dekati ELPI User Manual ver.4.10 **2008**.
- (6) Marjamäki, M.; Keskinen, J.; Chen, D.-R.; Pui, D. Y. H. *Journal of Aerosol Science* **2000**, *31*, 249–261.
- (7) Caplain, I.; Cazier, F.; Nouali, H.; Mercier, A.; Déchaux, J.-C.; Nollet, V.; Joumard, R.; André, J.-M.; Vidon, R. *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, 5954–5966.
- (8) Karavalakis, G.; Stournas, S.; Bakeas, E. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*, 1745–1752.
- (9) Peng, C. Y.; Yang, H. H.; Lan, C. H.; Chien, S. M. *Atmospheric Environment* **2008**, *42*, 906–915.
- (10) Zhao, H.; Ge, Y.; Hao, C.; Han, X.; Fu, M.; Yu, L.; Shah, A. N. *Science of The Total Environment* **2010**, *408*, 3607–3613.
- (11) He, C.; Ge, Y. S.; Tan, J. W.; You, K. W.; Han, X. K.; Wang, J. F.; You, Q. W.; Shah, A. N. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*, 3657–3661.
- (12) Machado Corrêa, S.; Arbilla, G. *Atmospheric Environment* **2008**, *42*, 769–775.
- (13) Shi, X.; Yu, Y.; He, H.; Shuai, S.; Dong, H.; Li, R. *Journal of Environmental Sciences* **2008**, *20*, 177–182.
- (14) Guarieiro, L.; Pereira, P.; Torres, E.; da Rocha, G.; de Andrade, J. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT* **2008**, *42*, 8211–8218.
- (15) Guibet, J.-C.; Montagne, X. Carburants liquides - Caractéristiques et principes généraux **2011**.
- (16) Dubois, J.; Paindavoine, J.-M. Humidité dans les solides, liquides et gaz **1982**.
- (17) Sing, K.; Everett, D.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. *Pure and applied chemistry* **1985**, *57*, 603–619.
- (18) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319.
- (19) Emmett, P. H.; Brunauer, S. *Journal of the American Chemical Society* **1937**, *59*, 1553–1564.
- (20) Lippens, B. C.; de Boer, J. H. *Journal of Catalysis* **1965**, *4*, 319–323.

-
- (21) Horvath, G.; Kawazoe, K. *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ* **1983**, *16*, 470–475.
- (22) Simonot-Grange, M. H. *Clays and Clay Minerals* **1979**, *27*, 423–428.

Chapitre III : Synthèse, caractérisation et adsorption dans des zéolithes

A) Synthèse et caractérisation des zéolithes	107
I. Zéolithes aluminosiliciques.....	107
1. Zéolithe NaY de type structural <i>FAU</i>	108
a) Protocole de synthèse.....	108
b) Caractérisation	108
2. Zéolithe EMC-1 de type structural <i>FAU</i>	110
a) Protocole de synthèse.....	110
b) Caractérisation	110
3. Zéolithe EMC-2 de type structural <i>EMT</i>	112
a) Protocole de synthèse.....	112
b) Caractérisation	112
II. Zéosils (zéolithes purement siliciques)	114
1. Zéolithe Silicalite-1 de type structural <i>MFI</i>	114
a) Protocole de synthèse.....	114
b) Caractérisation	114
2. Zéolithe bêta purement silicique de type structural <i>*BEA</i>	116
a) Protocole de synthèse.....	116
b) Caractérisation	116
3. Zéolithe chabazite de type structural <i>CHA</i>	118
a) Protocole de synthèse.....	118
b) Caractérisation	118
4. Zéolithe SSZ-23 de type structural <i>STT</i>	120
a) Protocole de synthèse.....	120
b) Caractérisation	120
B) Adsorption de molécules organiques.....	122
I. Adsorbants et adsorbables	122

1. Récapitulatif des zéolithes synthétisées.....	122
2. Les molécules sondes utilisées.....	123
a) Les molécules sondes.....	123
b) Pression de vapeur saturante.....	123
II. Adsorption de molécules sondes dans les zéolithes hydrophiles.....	124
1. Adsorption dans les zéolithes NaY de type structural FAU	125
a) Adsorption de différentes molécules sondes.....	125
b) Influence de la température sur l'adsorption.....	126
2. Adsorption dans la zéolithe EMC-1 de type structural FAU	128
a) Adsorption de différentes molécules sondes.....	128
b) Influence de la température sur l'adsorption.....	129
3. Adsorption dans la zéolithe EMC-2 de type structural EMT	130
a) Adsorption de différentes molécules sondes.....	130
b) Influence de la température sur l'adsorption.....	131
III. Adsorption de molécules sondes dans les zéosils.....	133
1. Adsorption dans la zéolithe silicalite-1 de type structural MFI	133
a) Adsorption de différentes molécules sondes.....	133
b) Influence de la température sur l'adsorption.....	134
2. Adsorption dans la zéolithe bêta de type structural *BEA	135
a) Adsorption de différentes molécules sondes.....	135
b) Influence de la température sur l'adsorption.....	136
3. Adsorption dans la zéolithe chabazite de type structural CHA	137
a) Adsorption de différentes molécules sondes.....	137
b) Influence de la température sur l'adsorption.....	139
4. Adsorption dans la zéolithe SSZ-23 de type structural STT	140
a) Adsorption de différentes molécules sondes.....	140
b) Influence de la température sur l'adsorption.....	141
5. Conclusions sur l'adsorption dans les zéolithes.....	143
Références.....	147

Chapitre III : Synthèse, caractérisation et adsorption dans des zéolithes

Dans la première partie de ce chapitre, la synthèse et la caractérisation des différentes zéolithes sélectionnées vont être présentées. Ces dernières ont été choisies en fonction de leur taille de pore, ainsi que leur caractère hydrophile/hydrophobe. Les capacités d'adsorption de ces zéolithes vont ensuite être étudiées en fonction de différentes molécules sondes. Ces molécules sondes ont été choisies de manière à représenter les trois familles principales de COV émis lors de la combustion de carburants dans un moteur Diesel.

A) Synthèse et caractérisation des zéolithes

I. Zéolithes aluminosiliciques

Dans le cadre de cette thèse, les solides microporeux retenus sont les suivants : quatre zéolithes hydrophobes (zéosils) de type structural **MFI**, ***BEA**, **CHA** et **STT** ainsi que trois zéolithes hydrophiles de type structural **FAU** (NaY et EMC-1) et **EMT**. Le caractère hydrophile/hydrophobe de ces matériaux est directement lié au rapport Si/Al de la charpente minérale et les formes purement siliciques présentent un caractère hydrophobe marqué. De telles structures sont particulièrement intéressantes pour piéger les petites molécules hydrocarbonées et éviter la co-adsorption de l'eau présente en quantité non négligeable dans les émissions des moteurs Diesel. Tandis que les zéolithes aluminosilicates sont particulièrement intéressantes pour le piégeage d'eau, mais aussi pour piéger les composés aromatiques par le jeu d'interactions π - π avec les cations présents dans les cavités de la charpente minérale.

Les matériaux poreux synthétisés ont été caractérisés principalement par diffraction de rayons X et par manométrie d'adsorption d'azote. Des clichés MEB ont été pris afin de déterminer la morphologie et la taille des cristaux. Enfin, des analyses chimiques par fluorescence X ont été effectuées sur les zéolithes aluminosilicates pour déterminer le rapport molaire Si/Al.

1. Zéolithe NaY de type structural FAU

a) Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse de la faujasite Y utilisé a été décrit par Kim et al.¹. Le gel de synthèse est composé d'une source de silicium : le ludox AS40, d'une source d'aluminium : l'aluminate de sodium, d'un agent minéralisant : l'hydroxyde de sodium et d'un solvant : l'eau. La composition molaire du gel de synthèse est la suivante : $6 \text{ Na}_2\text{O}$; $0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3$; 9 SiO_2 ; $150 \text{ H}_2\text{O}$. La cristallisation a lieu dans un flacon en polypropylène placé dans une étuve à 100°C pendant 6 h après un mûrissement de 18 h à température ambiante sous agitation ($\sim 800 \text{ rpm}$). La zéolithe ainsi synthétisée est lavée à l'eau et passée à la centrifugeuse à plusieurs reprises jusqu'à l'obtention d'un pH proche de 8. Le séchage a ensuite lieu dans une étuve à 100°C pendant une nuit. Les caractérisations de la faujasite NaY obtenue sont présentées ci-dessous.

b) Caractérisation

La Figure III-1 présente le diffractogramme de rayons X de la faujasite NaY obtenue.

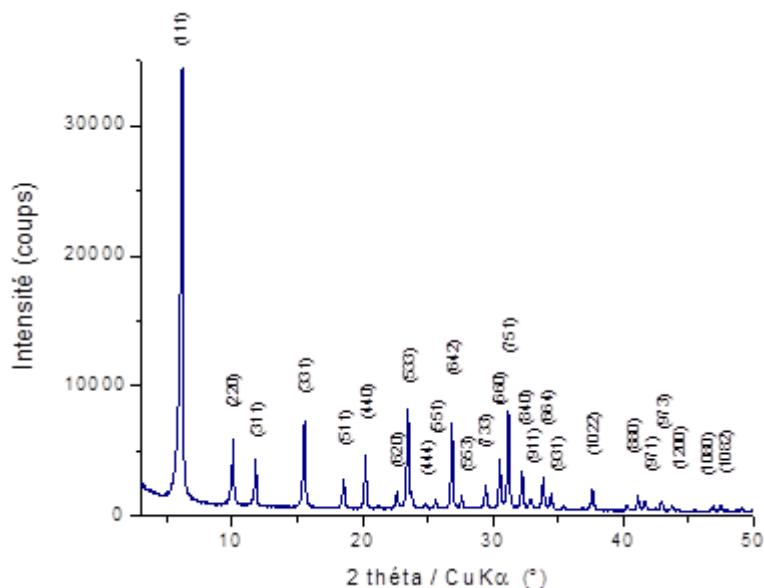


Figure III-1 : Diffractogramme de rayons X de la faujasite NaY

Tous les pics de ce diffractogramme ont pu être indexés comme étant caractéristiques de la faujasite NaY. L'échantillon présente une bonne cristallinité. La Figure III-2 présente un cliché MEB de la faujasite NaY synthétisée, ainsi que la répartition en taille des cristaux de l'échantillon.

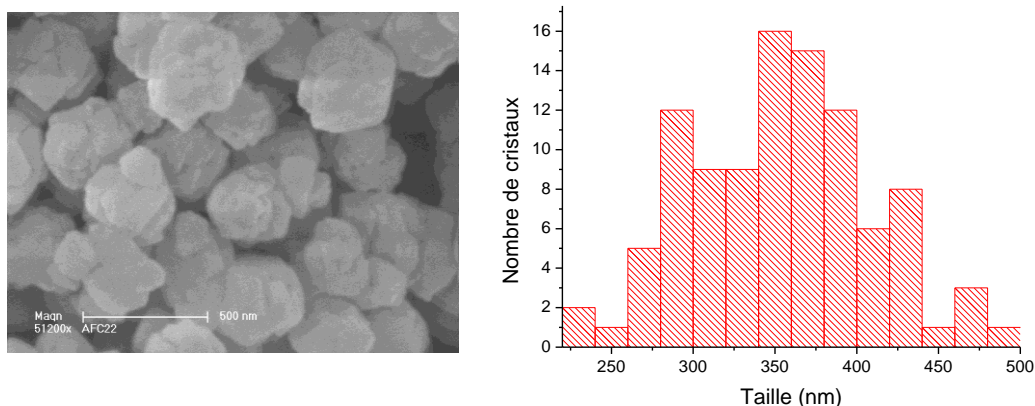


Figure III-2 : Cliché MEB de la faujasite NaY et la répartition en taille des cristaux de l'échantillon

Une analyse de la taille des cristaux a été réalisée grâce aux clichés MEB obtenus. Sur une population de 100 cristaux, la taille moyenne est de 349 nm avec un écart type de 54 nm (Figure III-2).

La Figure III-3 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de l'échantillon.

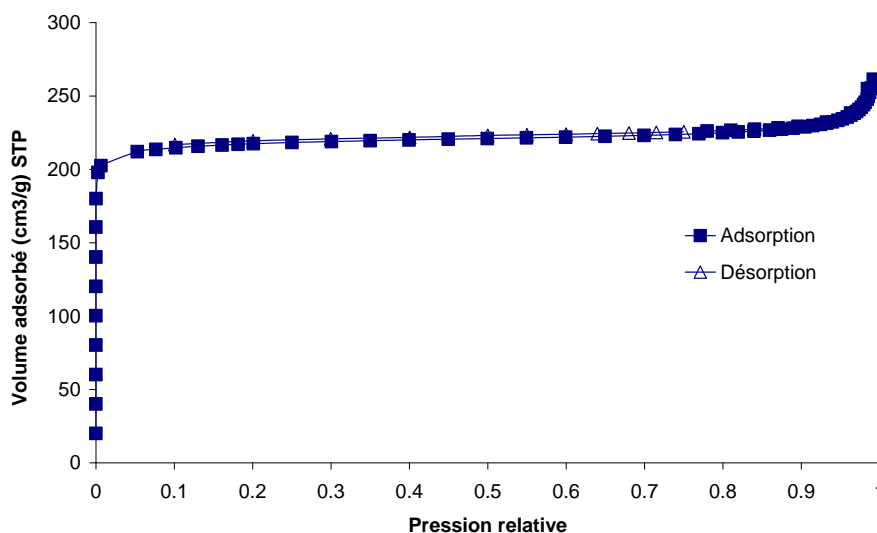


Figure III-3 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) d'azote à 77 K de la faujasite NaY

Ces isothermes sont de type Ia et sont caractéristiques d'un matériau microporeux. La surface spécifique a été déterminée par le modèle BET et est estimée à 881 m²/g. Le volume microporeux est de 0,33 cm³/g. Le rapport molaire Si/Al a été estimé par fluorescence X à 1,8.

2. Zéolithe EMC-1 de type structural FAU

a) Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse de la zéolithe EMC-1 utilisé a été décrit par Chatelain et al.². Le gel de synthèse est composé d'une source de silicium : le ludox AS40, d'une source d'aluminium : l'aluminate de sodium, d'un agent structurant : l'éther couronne 15-crown-5, d'un agent minéralisant : l'hydroxyde de sodium et d'un solvant : l'eau. La composition molaire du gel de synthèse est la suivante : 2,1 Na₂O ; 1 Al₂O₃ ; 10 SiO₂ ; 0,5 (15-crown-5) ; 100 H₂O. La cristallisation dure 15 jours dans un autoclave à 110°C après un mûrissement de 24 h à température ambiante sous agitation magnétique (~ 200 rpm). La zéolithe est ensuite récupérée après plusieurs cycles de centrifugation et de lavage à l'eau, séchée à 70°C pendant une nuit puis calcinée à 450°C à l'air pendant 6 h après une montée en température de 1°C/min. La calcination permet de libérer les pores de la zéolithe encombrés par l'agent structurant.

b) Caractérisation

Le diffractogramme de rayons X de la zéolithe obtenue avant calcination est présenté sur la Figure III-4.

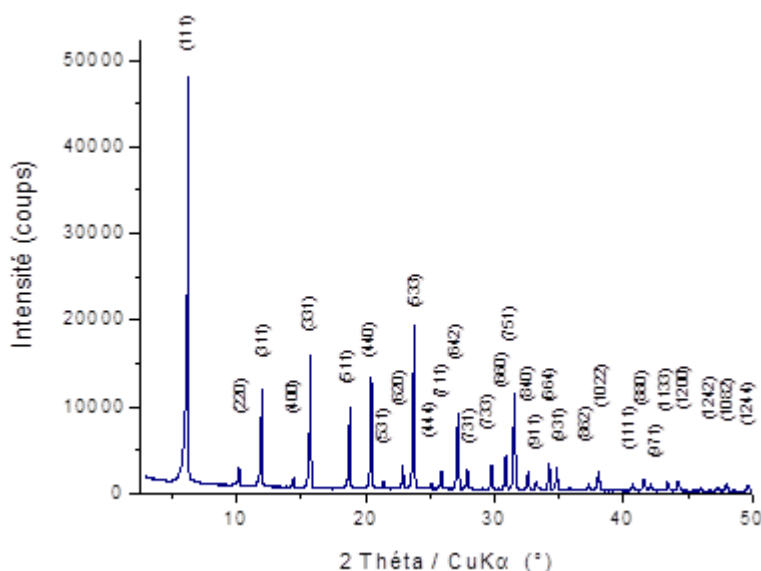


Figure III-4 : Diffractogramme de rayons X de la zéolithe EMC-1

Cette zéolithe présente une bonne cristallinité. En effet, les raies de diffractions sont bien résolues et le rapport signal/bruit est faible.

De plus, les cristaux de morphologie bipyramidaleⁱ (Figure III-5) sont caractéristiques de la zéolithe EMC-1 de type faujasite.

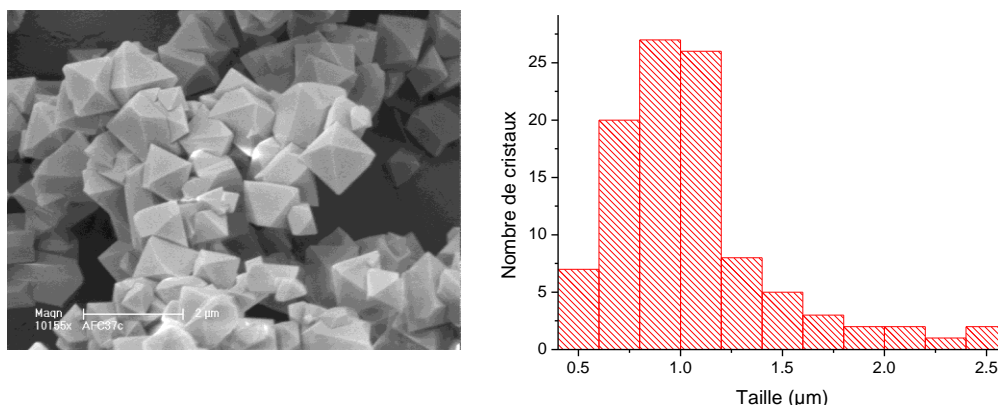


Figure III-5 : Cliché MEB de la zéolithe EMC-1 et la répartition en taille des cristaux de l'échantillon

Les clichés MEB ont permis d'évaluer la taille des cristaux obtenus. Sur une population de 100 cristaux, la taille moyenne est de $1,1 \pm 0,4 \mu\text{m}$.

La Figure III-6 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de l'échantillon.

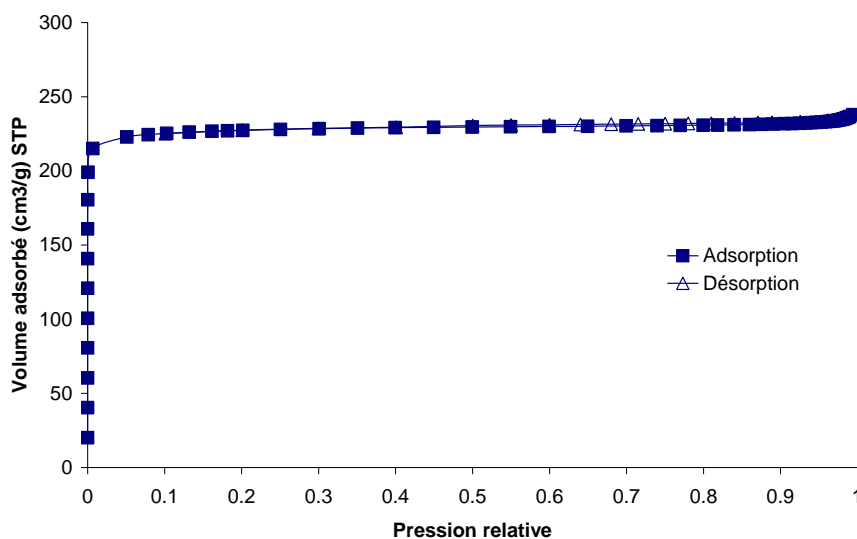


Figure III-6 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) d'azote à 77 K de la faujasite EMC-1

Le modèle BET a permis d'estimer la surface spécifique : $S_{\text{BET}} = 935 \text{ m}^2/\text{g}$. Le volume microporeux, déterminé par le modèle décrit dans le chapitre II, paragraphe IV.4., est évalué à $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$. L'analyse par fluorescence X de l'échantillon révèle un rapport molaire Si/Al à 3,9.

ⁱ Octaèdres compatibles avec la symétrie cubique

3. Zéolithe EMC-2 de type structural **EMT**

a) Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse de la zéolithe EMC-2 utilisé a été décrit par Delprado et al.³. Le gel de synthèse est composé d'une source de silicium : le ludox AS40, d'une source d'aluminium : l'aluminate de sodium, d'un agent structurant : l'éther couronne 18-crown-6, d'un agent minéralisant : l'hydroxyde de sodium et d'un solvant : l'eau. La composition molaire du gel de synthèse est la suivante : 2,1 Na₂O ; 1 Al₂O₃ ; 10 SiO₂ ; 0,5 (18-crown-6) ; 100 H₂O. Après un mûrissement de 24 h à température ambiante sous agitation continue (~300 rpm), le gel de synthèse a été introduit dans un autoclave. Ce dernier est placé dans une étuve à 110°C pendant 19 jours pour la cristallisation. Le matériau cristallisé a ensuite été filtré, lavé à l'eau et centrifugé jusqu'à l'obtention d'un pH<8. Après avoir été séchée pendant une nuit dans une étuve à 70°C, la zéolithe obtenue a été calcinée à 540°C à l'air pendant 16 h, après une montée en température à 1°C/min, pour éliminer l'agent structurant.

b) Caractérisation

La Figure III-7 présente le diffractogramme de rayons X de la zéolithe obtenue avant calcination.

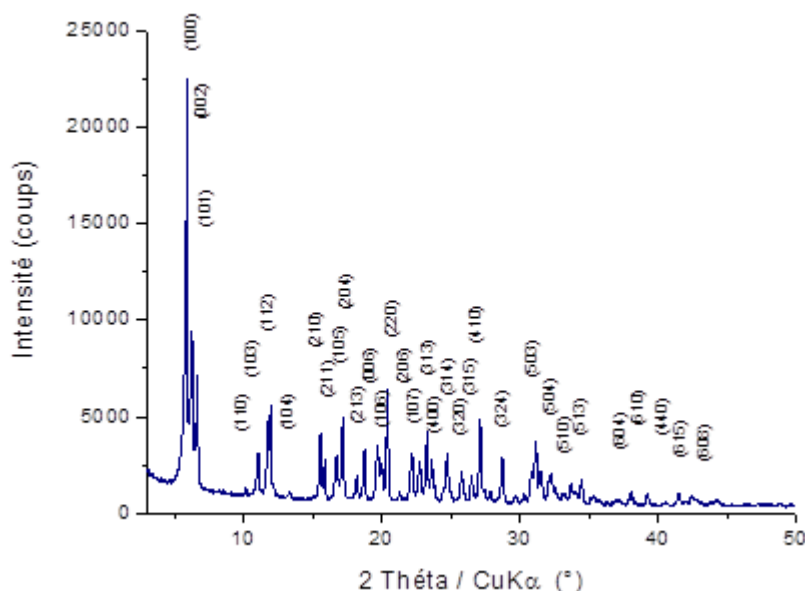


Figure III-7 : Diffractogramme de rayons X de la zéolithe EMC-2

Ce diffractogramme est conforme à celui d'une zéolithe de type **EMT**. L'échantillon présente une bonne cristallinité. Ceci est confirmé par le cliché MEB (Figure III-8) de l'échantillon qui

représente des particules sous forme de plaquettes hexagonales, caractéristiques de la zéolithe EMC-2.

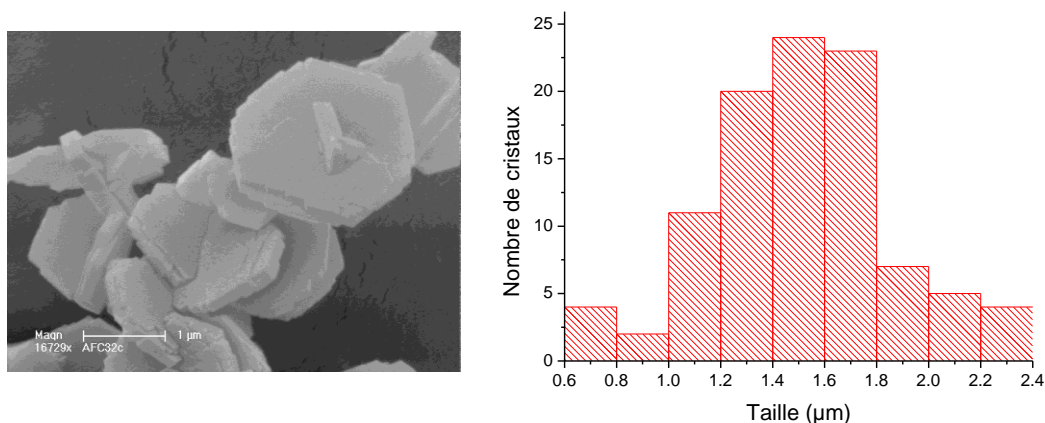


Figure III-8 : Cliché MEB de la zéolithe EMC-2 et la répartition en taille des cristaux de l'échantillon

La taille de 100 plaquettes d'EMC-2 a été relevée. L'étude statistique montre que la taille moyenne des cristaux est de 1,5 µm avec un écart type de 0,3 µm.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K de l'échantillon de zéolithe EMC-2 calcinée sont représentées sur la Figure III-9.

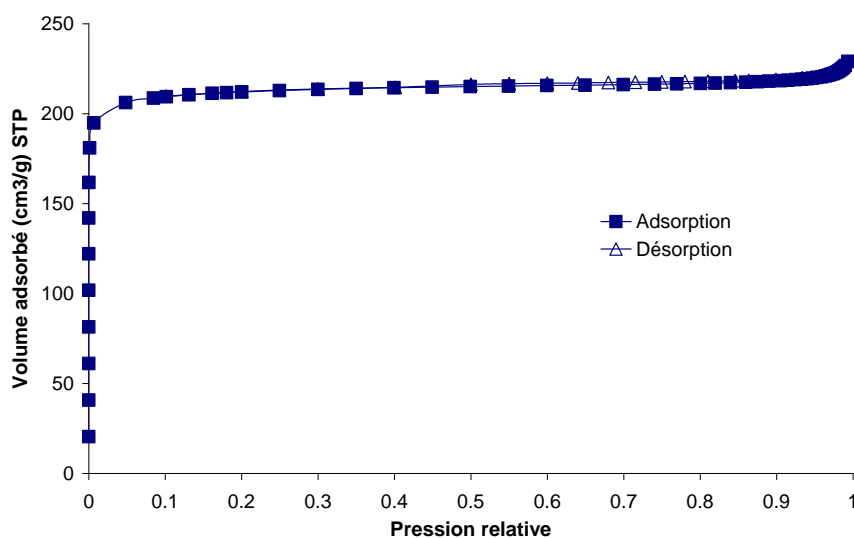


Figure III-9 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) d'azote à 77 K de la zéolithe EMC-2

Par adsorption d'azote, des isothermes de type Ia ont été obtenues. D'après les modèles utilisés, la surface spécifique est estimée à 851 m²/g et le volume microporeux est évalué à 0,33 cm³/g. Le rapport molaire Si/Al est de 4,0.

Après avoir décrit les trois zéolithes hydrophiles utilisées dans le cadre de notre étude, les quatre zéolithes purement siliciques (zéosils) synthétisées et caractérisées vont être présentées.

II. Zéosils (zéolithes purement siliciques)

1. Zéolithe Silicalite-1 de type structural MFI

a) Protocole de synthèse

Le gel de synthèse de la silicalite-1 est composé d'une source de silicium : l'aérosil 130 (degussa), d'un agent structurant : le bromure de tétrapropylammonium, d'un agent minéralisant : le fluorure d'ammonium et d'un solvant : l'eau. La composition molaire du gel de synthèse est la suivante : 1 SiO₂ ; 0,1 TPABr ; 0,2 NH₄F ; 30 H₂O. La cristallisation a lieu dans un autoclave placé dans une étuve à 200°C pendant 7 jours après un mûrissement de 2 h à température ambiante sous agitation magnétique à ~250 rpm. Après l'avoir filtrée, lavée à l'eau et séchée à 70°C, la zéolithe a été calcinée à 550°C à l'air pendant 6h pour brûler les cations tétrapropylammonium. La montée en température a été programmée à 1°C/min.

b) Caractérisation

Le diffractogramme de rayons X de la zéolithe obtenue avant calcination (Figure III-10) a été comparé à celui d'une silicalite-1 de la base de données ICDD. Le diffractogramme expérimental est bien conforme à celui d'une zéolithe de type MFI.

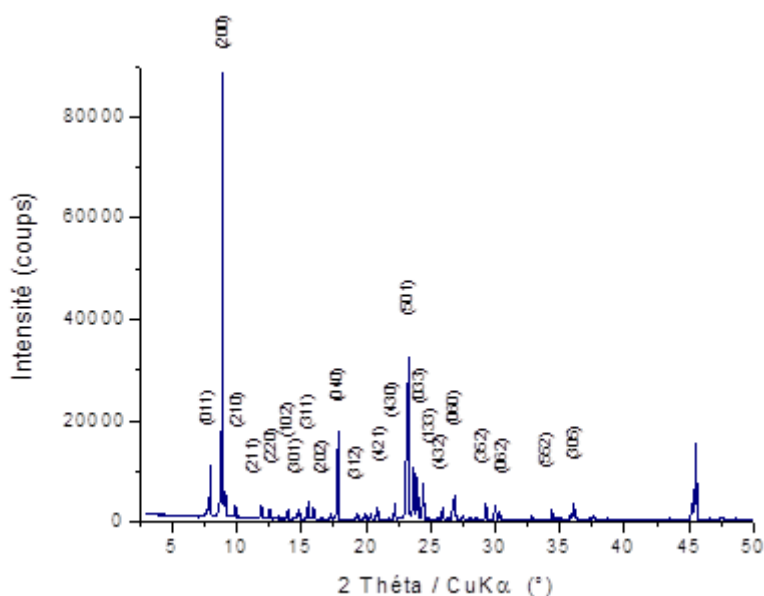


Figure III-10 : Diffractogramme de rayons X de la zéolithe silicalite-1

Le cliché MEB de l'échantillon (Figure III-11) présente des plaquettes prismatiques, caractéristiques du type structural **MFI**.

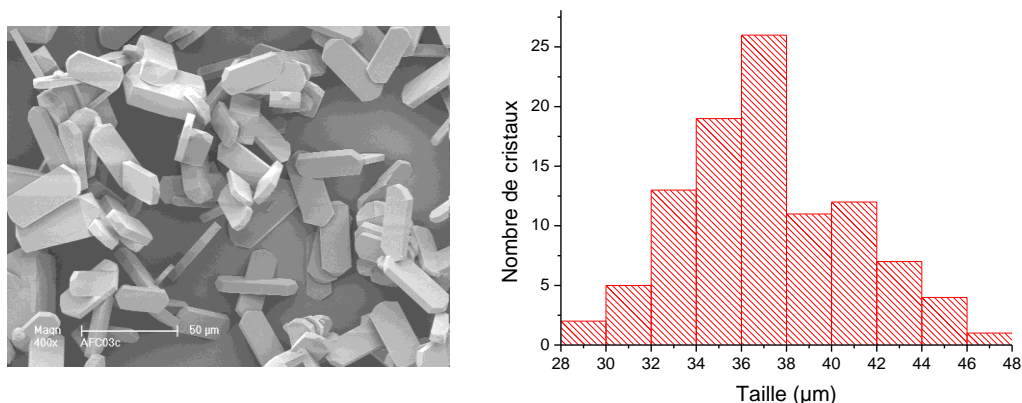


Figure III-11 : Cliché MEB de la zéolithe Silicalite-1 et la répartition en taille des cristaux (longueur des plaquettes) de l'échantillon

Les résultats montrent que la répartition en taille des cristaux de Silicalite-1 est homogène. La longueur moyenne des plaquettes est de 37,2 µm avec un écart type de 3,8 µm.

La Figure III-12 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de l'échantillon.

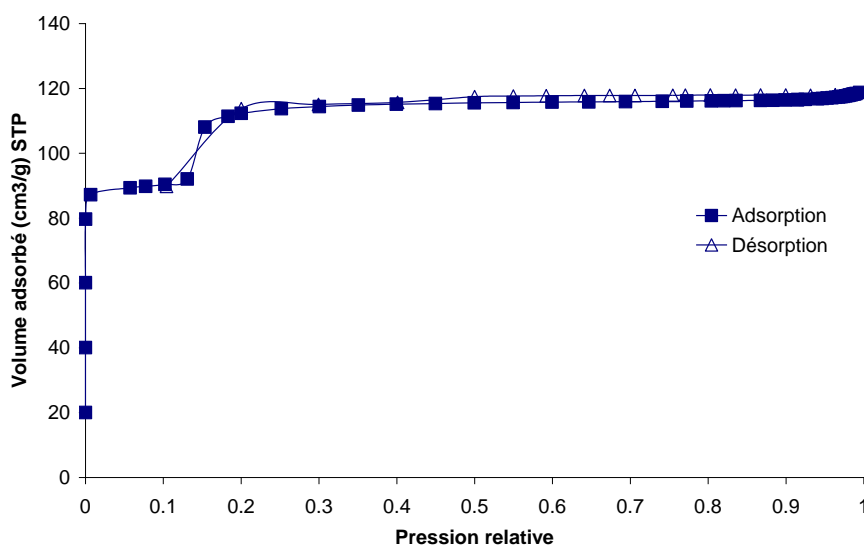


Figure III-12 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) d'azote à 77 K de la zéolithe silicalite-1

Ces isothermes présentent une marche pour des pressions relatives comprises entre 0,1 et 0,2. Cette marche a été décrite à plusieurs reprises dans la littérature^{4,5} et correspond selon Llewellyn et al.⁵ à une densification de la phase adsorbée, et même à l'apparition d'un ordre cristallin dans celle-ci. Cette zone a donc été décrite comme étant une transition de phase entre un état quasi-liquide vers un état quasi-cristallin. La surface spécifique, déterminée par le modèle BET, est estimée à 377 m²/g. Le volume microporeux est déterminé à 0,18 cm³/g après la transition.

2. Zéolithe bêta purement silicique de type structural *BEA

a) Protocole de synthèse

Le gel de synthèse de la zéolithe bêta purement silicique, réalisée en milieu fluoré, est composé d'une source de silicium : l'aérosil 200 (degussa), d'un agent structurant : l'hydroxyde de tétraéthylammonium, d'un agent minéralisant : l'acide fluorhydrique et d'un solvant : l'eau. La composition molaire du gel de synthèse est la suivante : 0,6 TEAOH ; 1 SiO₂ ; 0,6 HF ; 5 H₂O. Après 24 h dans une étuve à 150°C, la zéolithe obtenue a été filtrée puis lavée à l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La calcination a duré 5 h à l'air avec une montée en température de 7 h dans un four à moufle à 550°C.

b) Caractérisation

La Figure III-13 présente le diffractogramme de rayons X de la zéolithe obtenue avant calcination.

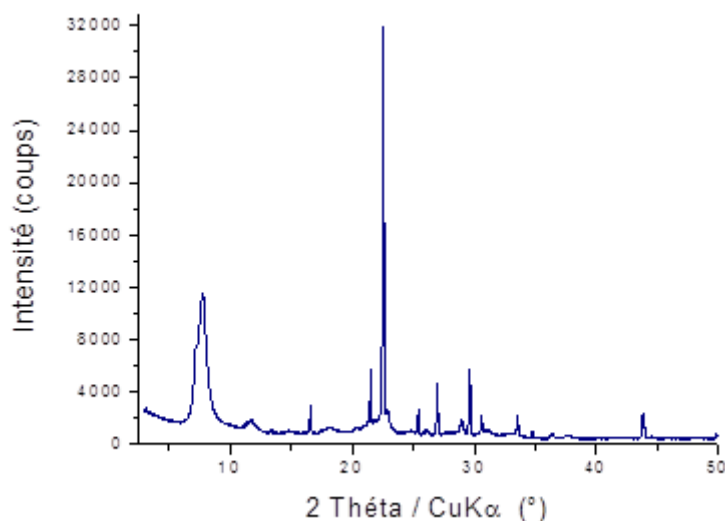


Figure III-13 : Diffractogramme de rayons X de la zéolithe bêta purement silicique

Ce diffractogramme, conforme à celui d'une zéolithe de type *BEA, présente des raies larges et des raies fines. Ceci est expliqué par la présence de deux polymorphes (A et B) de structures ordonnées. Ces deux polymorphes sont présents en proportion équivalente dans cet échantillon⁶.

La Figure III-14 présente un cliché MEB de l'échantillon.

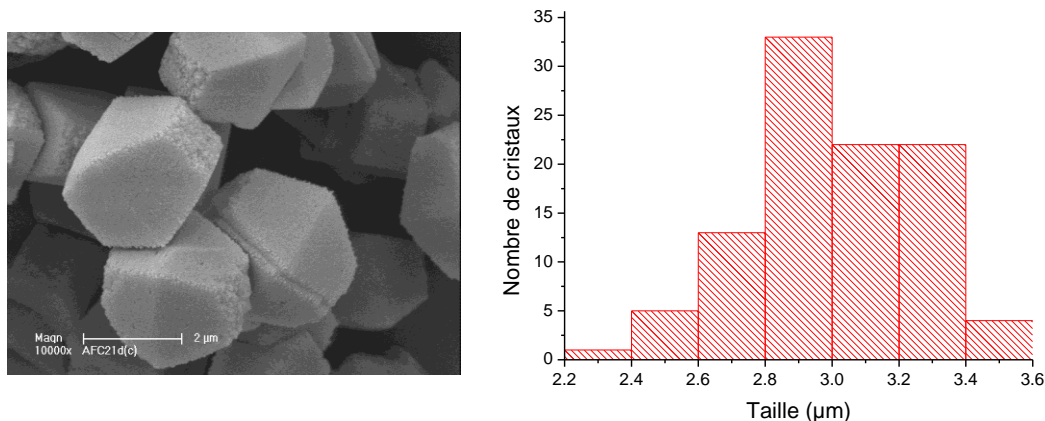


Figure III-14 : Cliché MEB de la zéolithe bêta et la répartition en taille des cristaux de l'échantillon

Les cristaux de zéolithe bêta se présentent sous forme de bipyramide à base carrée dont les sommets sont tronqués. La longueur moyenne des cristaux est de 3,0 µm avec un écart type de 0,3 µm.

La Figure III-15 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K de l'échantillon.

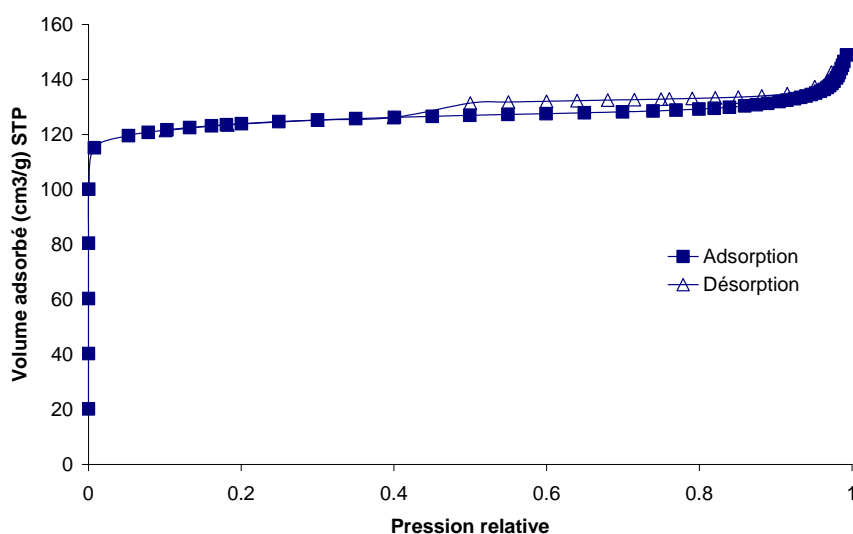


Figure III-15 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) d'azote à 77 K de la zéolithe bêta

Ces isothermes, de type Ib, présentent une légère hystérèse de type H2 due à la présence de mésopores intergrains limités par de petites ouvertures. La surface spécifique, déterminée par le modèle BET, est estimée à 493 m²/g. Le volume microporeux est évalué à 0,19 cm³/g. Cette valeur est plus faible que les valeurs observées dans la littérature qui sont plus proches de 0,24 cm³/g. Cela signifie que le taux de cristallisation de l'échantillon est plus faible.

3. Zéolithe chabazite de type structural **CHA**

a) Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse de la chabazite utilisé a été décrit par Diaz-Cabanas et al.⁷. Le gel de synthèse est composé d'une source de silicium : le tétraéthylorthosilicate (TEOS), d'un agent structurant : l'hydroxyde de N,N,N,triméthyladammonium (TMAdaOH), d'un agent minéralisant : l'acide fluorhydrique et d'un solvant : l'eau.

Le TMAdaOH a été synthétisé au laboratoire selon la procédure proposée par Cambor et al.⁸, le protocole de synthèse est présenté en annexe 3. La composition molaire du gel de synthèse de la chabazite est la suivante : 1 SiO₂ ; 0,5 TMAdaOH ; 0,5 HF ; 3 H₂O. La cristallisation a lieu dans un autoclave placé dans une étuve à 150°C pendant 116 h après un mûrissement d'une nuit à température ambiante sans agitation. La zéolithe ainsi synthétisée a ensuite été filtrée, lavée à l'eau puis calcinée à 600°C pendant 3 h (montée en température : 1°C/min) à l'air pour libérer la porosité du TMAdaOH.

b) Caractérisation

La Figure III-16 présente le diffractogramme de rayons X de la zéolithe obtenue avant calcination.

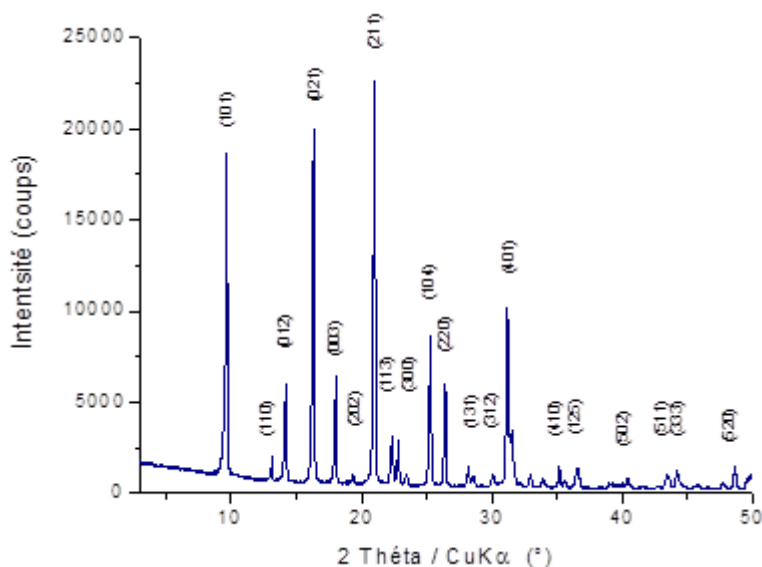


Figure III-16 : Diffractogramme de rayons X de la zéolithe Chabazite

Ce diffractogramme est conforme à celui d'une zéolithe de type **CHA**. La bonne cristallinité de l'échantillon peut être observée sur le cliché MEB (Figure III-17).

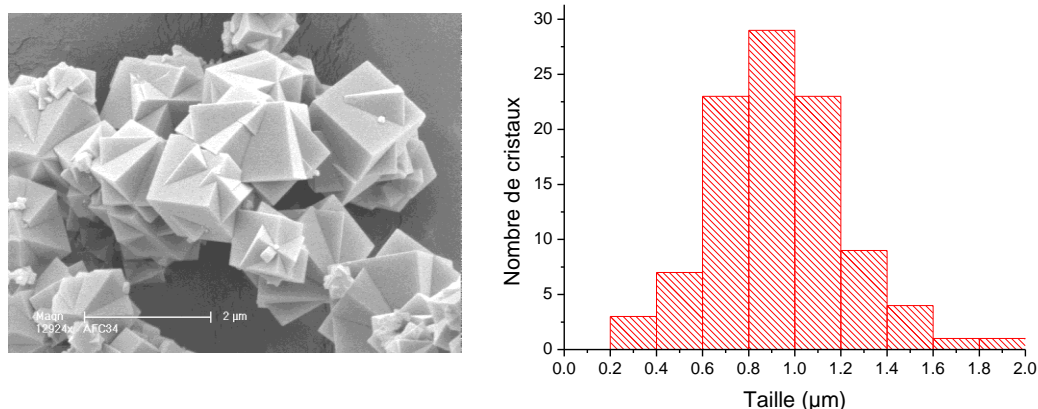


Figure III-17 : Cliché MEB de la zéolithe Chabazite et la répartition en taille des cristaux de l'échantillon

Les cristaux de chabazite, de forme cubique, présente une taille moyenne de 0,9 µm avec un écart type de 0,3 µm.

La Figure III-18 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de l'échantillon.

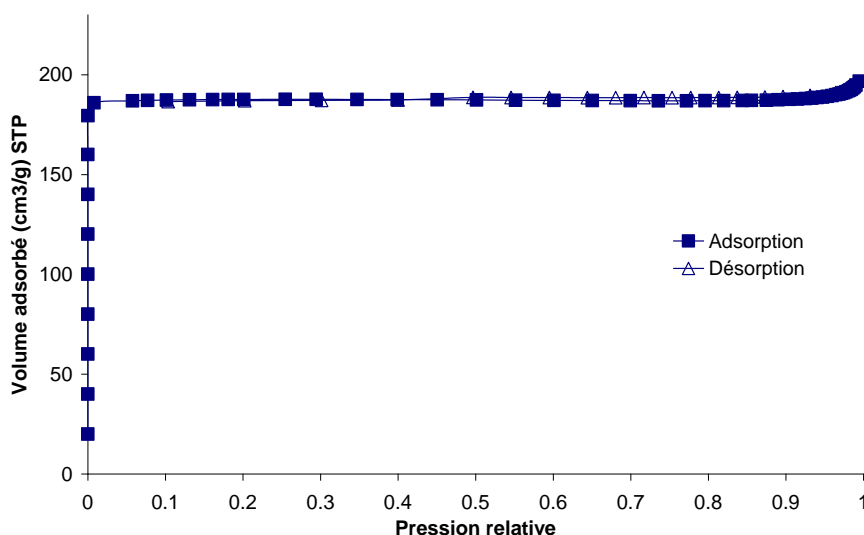


Figure III-18 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) d'azote à 77 K de la zéolithe chabazite

Cette isotherme est de type Ia et est caractéristique d'un matériau microporeux. La surface spécifique, déterminée par le modèle BET, est estimée à 803 m² /g. Le volume microporeux, déterminé par le modèle décrit dans le chapitre II, est évalué à 0,30 cm³/g.

4. Zéolithe SSZ-23 de type structural **STT**

a) Protocole de synthèse

La zéolithe SSZ-23 a été synthétisée en utilisant le TMAdaOH comme agent structurant selon la procédure de Cambior et al.⁷. La première étape consiste en la synthèse du TMAdaOH (Annexe 3). La silice (Aerosil 200) a été ajoutée sous agitation à la solution aqueuse de TMAdaOH. Le mélange a ensuite été introduit dans un autoclave et chauffé à 150°C sous agitation mécanique pendant 11 jours. La composition du gel de synthèse est la suivante : 1 SiO₂ ; 0,25 TMAdaOH ; 44 H₂O. Après l'étape de cristallisation, la poudre blanche obtenue est filtrée, lavée à l'eau distillé et séchée à 70°C pendant une nuit. Afin d'enlever le structurant organique de la zéolithe, l'échantillon obtenu est calciné à 650°C pendant 5 h.

b) Caractérisation

Après la synthèse, la cristallinité et la pureté de l'échantillon calciné ont été vérifiées par diffraction de rayons X. Le diffractogramme est présenté sur la Figure III-19.

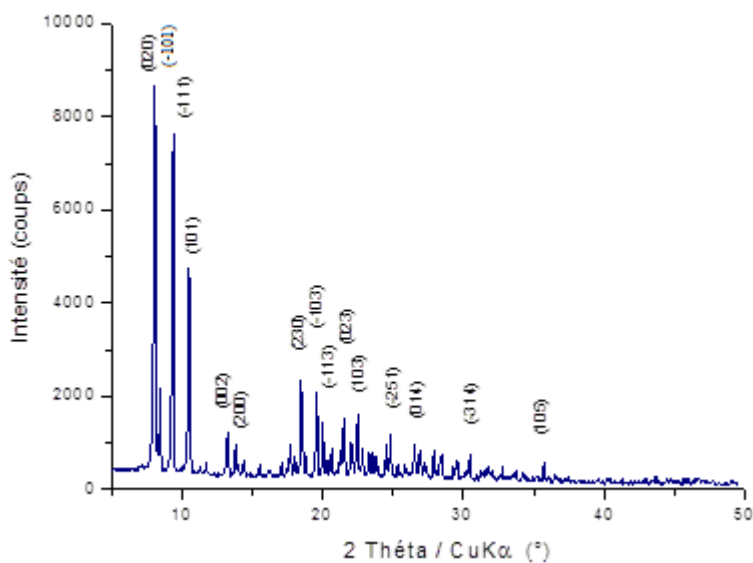


Figure III-19 : Diffractogramme de rayons X de la zéolithe SSZ-23

L'échantillon a ensuite été observé par microscopie électronique à balayage (Figure III-20).

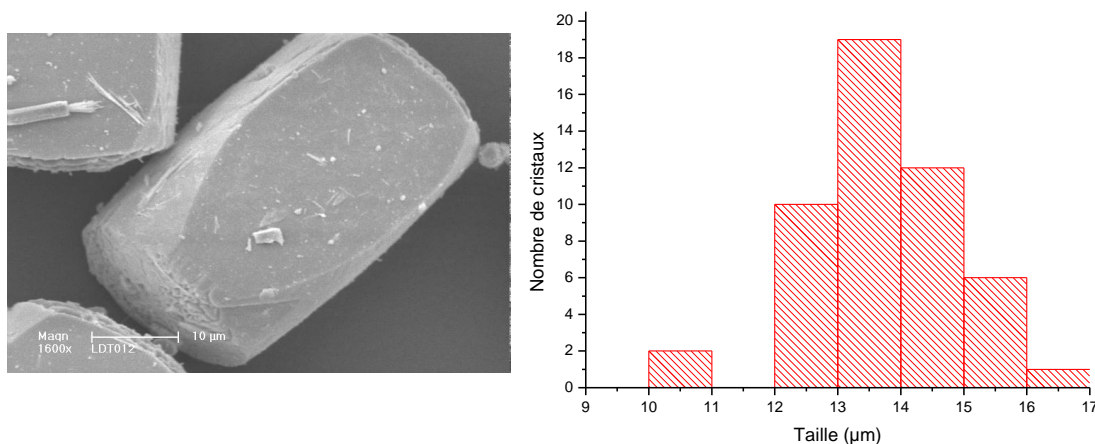


Figure III-20 : Cliché MEB de la zéolithe SSZ-23 et la répartition en taille des cristaux (selon la longueur) de l'échantillon

La zéolithe SSZ-23 présente des cristaux rectangulaires ayant une longueur moyenne de $13,7 \pm 1,2 \mu\text{m}$. La Figure III-21 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de l'échantillon calciné.

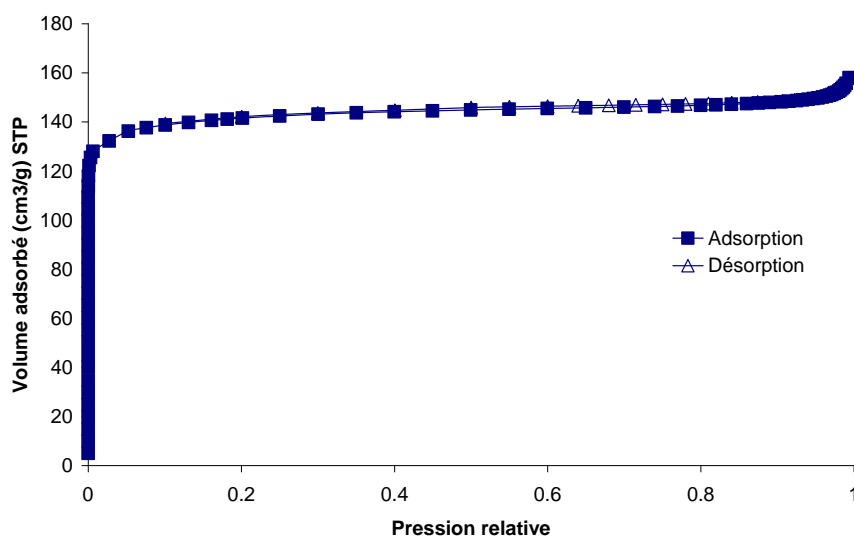


Figure III-21 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) d'azote à 77 K de la zéolithe SSZ-23

Caractéristiques des matériaux microporeux, ces isothermes sont de type Ia. La surface spécifique BET associée est de $536 \text{ m}^2/\text{g}$ et le volume microporeux est évalué à $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Les différentes zéolithes testées lors de ce travail de thèse ayant été décrites, les résultats des tests d'adsorption de molécules organiques vont être présentés dans le paragraphe suivant.

B) Adsorption de molécules organiques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les gaz d'échappement Diesel sont constitués de différents polluants, notamment des composés organiques volatils (COV). A l'heure actuelle, seule une analyse globale des hydrocarbures est effectuée afin d'évaluer l'impact des véhicules sur les émissions de polluants organiques. Une analyse plus fine des émissions de COV n'est à ce jour pas demandée. Cependant, les normes étant de plus en plus restrictives, on peut s'attendre à la réglementation des COV dans le futur. C'est pourquoi nous avons choisis d'étudier l'adsorption des COV dans différentes zéolithes.

De plus, à la sortie du moteur, les gaz présentent une température comprise entre 150 et 400°C. Cette température diminue ensuite dans la ligne d'échappement. En fonction de l'endroit où seraient placées ces zéolithes dans la ligne, elles seraient soumises à une température supérieure à la température ambiante. L'adsorption des COV a donc été étudiée à différentes température : 25°C, 75°C et 150°C.

I. Adsorbants et adsorbables

1. Récapitulatif des zéolithes synthétisées

Le Tableau III-1 rassemble les caractéristiques des zéolithes utilisées comme adsorbant.

Zéolithes	Rapport Si/Al	Taille des pores (Å)	Surface BET (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)	Masse molaire (g/mol)
NaY (FAU)	1,8	7,4 × 7,4	881	0,33	11451
EMC-1 (FAU)	4,1	7,4 × 7,4	935	0,35	11482
EMC-2 (EMT)	4,0	7,3 × 7,3 6,5 × 7,5	851	0,33	5740
Silicalite-1 (MFI)	∞	5,1 × 5,5 5,3 × 5,6	377	0,18	5760
Bêta (*BEA)	∞	6,6 × 6,7 5,6 × 5,6	493	0,20	3840
Chabazite (CHA)	∞	3,8 × 3,8	803	0,30	2161
SSZ-23 (STT)	∞	3,7 × 5,3 2,4 × 3,5	536	0,22	3840

Tableau III-1 : Caractéristiques des zéolithes synthétisées

2. Les molécules sondes utilisées

a) Les molécules sondes

Nous avons choisi d'étudier les capacités d'adsorption de différents COV : le n-hexane, le p-xylène et l'acétone. Ces composés ont été choisis car ils permettent de représenter les grandes familles de COV : les hydrocarbures, les aromatiques et les carbonyles. Le Tableau III-2 présente les caractéristiques des différents adsorbables utilisés.

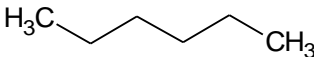
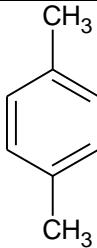
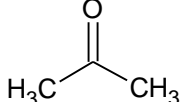
	Point d'ébullition (K)	Pression de vapeur saturante ⁱⁱ (KPa)	Diamètre cinétique (Å)	Volume molaire ⁱⁱⁱ (l/mol)	Structure
n-hexane	342	≈ 20,0	4,3	0,192	
p-xylène	411	≈ 1,2	5,8	0,122	
acétone	329	≈ 30,4	4,7	0,073	

Tableau III-2 : Caractéristiques des molécules sondes utilisées

b) Pression de vapeur saturante

Les pressions de vapeur saturante ont été déterminées grâce à la méthode du point froid⁹ et dépendent de la température. Afin de déterminer les pressions de vapeur saturantes du n-hexane, du p-xylène et de l'acétone, nous avons utilisé l'équation d'Antoine qui est de la forme :

$$\log_{10}(P) = A - \frac{B}{T + C}$$

Avec P : Pression de vapeur (bar)

T : Température (K)

A, B et C : Constantes

ⁱⁱ Les pressions de vapeur saturantes ont été calculées à 25°C selon la méthode décrite dans le paragraphe suivant

ⁱⁱⁱ Les volumes molaires ont été calculés à 25°C.

Les valeurs des constantes peuvent être trouvées sur le site internet du « National Institute of Standards and Technology » (NIST) ¹⁰. Les calculs ont été réalisés en prenant 298,13°C comme température. En effet, la cellule contenant les composés organiques sous forme liquide est placée dans un bain thermostaté à 298,13 ± 0,5 K.

II. Adsorption de molécules sondes dans les zéolites hydrophiles

Les tests d'adsorption ont été réalisés en mode dynamique sur la balance thermogravimétrique TG92 de chez Setaram, décrite dans le chapitre II, paragraphe IV.5. La précision de la balance est de ± 0,1 mg. Avant chaque analyse, les zéolites testées ont été activées afin de libérer la porosité de toutes molécules comme l'eau d'hydratation ou des molécules organiques préalablement piégées. Ce dégazage a été réalisé à 350°C avec une montée en température de 5°C/min sous flux d'azote.

Les résultats des capacités d'adsorption sont donnés en pourcentage massique (Pm), en nombre de molécules par maille (Mm) et en quantité de matière par gramme de zéolithe anhydre (Ng).

Le pourcentage massique (Pm) est calculé à partir des données brutes de la balance thermogravimétrique en effectuant le calcul suivant :

$$Pm = \frac{m_{saturation}}{m_{zéolitheanhydre}} \times 100$$

Avec $m_{saturation}$: la masse de COV adsorbé à saturation en (g)

$m_{zéolithe anhydre}$: la masse de zéolithe initiale après le dégazage (g)

Le nombre de molécules par maille (Mm) est calculé grâce à cette relation :

$$Mm = \frac{Pm \times M_{maille}}{100 \times M_{adsorbat}}$$

Avec Pm : le pourcentage massique (%)

M_{maille} : la masse molaire de la maille de zéolithe (g/mol)

$M_{adsorbat}$: la masse molaire de l'adsorbat considéré (g/mol)

Enfin, la quantité de matière par gramme de zéolithe anhydre (Ng en mmol/g_{zéolithe anhydre}) est calculée grâce à la relation suivante :

$$Ng = \frac{Pm}{M_{adsorbat}} \times 10$$

Avec Pm : le pourcentage massique (%)

$M_{adsorbat}$: la masse molaire de l'adsorbat considéré (g/mol)

Dans ce deuxième paragraphe, les résultats des capacités d'adsorption des molécules sondes dans les zéolithes hydrophiles vont être présentés.

1. Adsorption dans les zéolithes NaY de type structural FAU

a) Adsorption de différentes molécules sondes

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les molécules sondes testés pour l'adsorption dans les zéolithes de types FAU sont le n-hexane, le p-xylène et l'acétone. Les tests ont été réalisés à 25°C à une pression relative P/P° égale à 0,5. Le Tableau III-3 présente les résultats obtenus pour l'adsorption de n-hexane, p-xylène et acétone dans la zéolithe NaY.

	Pm (%)	Mm (molécules/maille)	Ng (mmol/g_{zéolithe anhydre})
n-hexane	17,3	23,1	2,0
p-xylène	23,9	25,8	2,3
acétone	17,1	33,7	2,9

Tableau III-3 : Capacité d'adsorption de la zéolithe NaY de type structural FAU à 25°C à $P/P^\circ=0.5$

La capacité d'adsorption la plus importante est obtenue pour l'acétone, qui présente une capacité d'adsorption de 2,9 mmol/g_{zéolithe anhydre}. Ce résultat est attendu car l'acétone possède le volume molaire le plus faible. La capacité d'adsorption la plus faible est celle du n-hexane avec une capacité d'adsorption de 2,0 mmol/g_{zéolithe anhydre}. Les résultats obtenus pour l'adsorption du n-hexane et du p-xylène dans la zéolithe NaY sont en accord avec ceux obtenus par Le Van Mao et al.¹¹. La bonne capacité d'adsorption du p-xylène dans la zéolithe NaY peut être expliquée par les interactions entre les électrons π de la molécule aromatique et les cations de compensation Na^+ de la zéolithe.

L'ensemble des molécules sondes testées présentent un diamètre cinétique plus petit que le diamètre d'ouverture des pores. En effet, la plus grosse molécule testée est le p-xylène qui présente un diamètre cinétique de 5,8 Å et le diamètre d'ouverture des pores de la zéolithe NaY est de 7,4 Å. La capacité d'adsorption n'est donc pas influencée par la capacité des molécules à entrer dans les cages α (supercage) de la zéolithe NaY. Cependant, d'après Bellat et al.¹², les molécules de p-xylène sont trop volumineuses pour être adsorbées dans les cages β (sodalite) de la zéolithe NaY.

Les cinétiques d'adsorption des molécules sondes sont présentées Figure III-22.

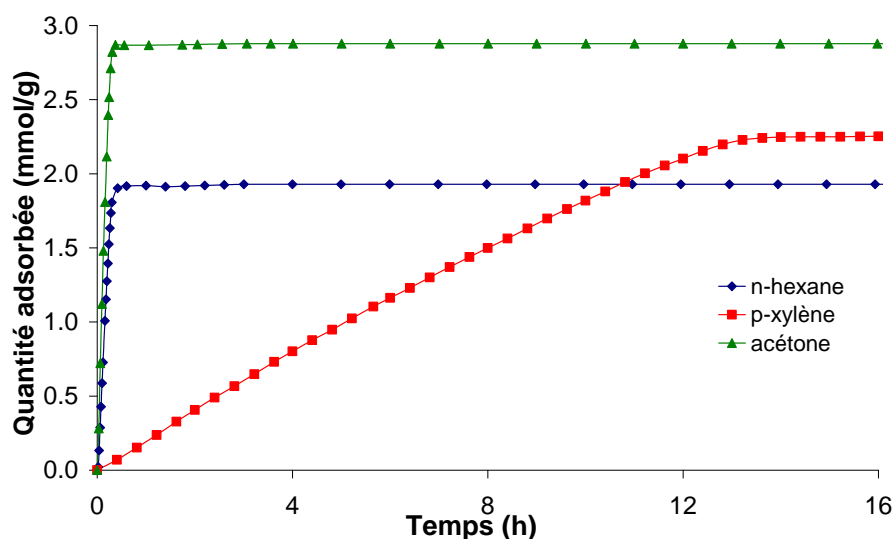


Figure III-22 : Cinétiques d'adsorption à 25°C des molécules sondes dans la zéolithe NaY

Les résultats montrent que les paliers de saturation de la zéolithe lors de l'adsorption du n-hexane et de l'acétone sont atteints quasiment au bout du même temps (t_{sat}) : $t_{\text{sat}}=0,35$ h et que ce temps est beaucoup plus long pour l'adsorption de p-xylène ($t_{\text{sat}}=13,5$ h).

Les vitesses d'adsorption (V_{ads} en $\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{zéolithe anhydre}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) des zéolithes pour un adsorbat ont été calculées selon la relation suivante :

$$V_{\text{ads}} = \frac{Ng}{t_{\text{sat}}}$$

Avec Ng : la quantité de matière par gramme de zéolithe anhydre (en $\text{mmol}/\text{g}_{\text{zéolithe anhydre}}$)

t_{sat} : Temps nécessaire pour atteindre 100% de la capacité d'adsorption (s)

Les vitesses d'adsorption du n-hexane et de l'acétone sont du même ordre de grandeur alors que l'adsorption du p-xylène est un phénomène beaucoup plus lent. En effet, les vitesses d'adsorption pour le n-hexane et l'acétone sont de $126 \times 10^{-5} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $254 \times 10^{-5} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement alors que la vitesse d'adsorption du p-xylène est de $4,6 \times 10^{-5} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ceci peut être expliqué par le diamètre cinétique plus important du p-xylène par rapport au n-hexane et à l'acétone.

b) Influence de la température sur l'adsorption

Dans un premier temps, les tests ont été réalisés à 5 températures différentes : 25°C, 50°C, 75°C, 100°C et 150°C avec de l'hexane. La température maximale de 150°C a été choisie car elle correspond à la température pouvant être atteinte dans la ligne d'échappement après les différents

systèmes de post-traitement. La Figure III-23 reporte les capacités d'adsorption du n-hexane dans la zéolithe de type NaY à différentes températures.

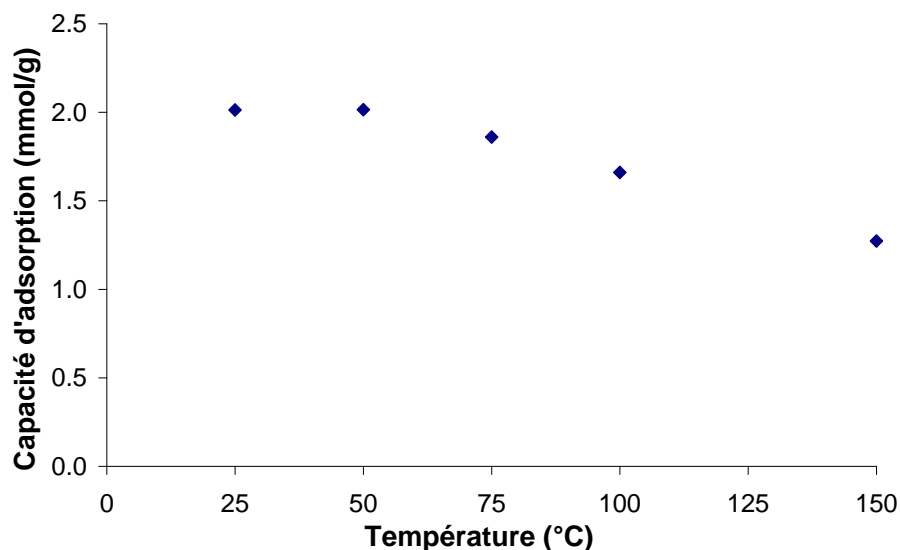


Figure III-23 : Capacité d'adsorption du n-hexane dans la zéolithe de type NaY à différentes températures

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption du n-hexane n'évolue pas de façon significative avant 75°C. À 75°C, la capacité d'adsorption diminue de 8% et à 150°C, cette diminution atteint les 37%. Pour la suite des expériences, il a été choisi pour des raisons de temps et de coup, d'étudier la capacité d'adsorption à trois températures différentes : 25°C, 75°C et 150°C. La Figure III-24 présente les résultats d'adsorption à 25°C, 75°C et 150°C pour le n-hexane, le p-xylène et l'acétone dans la zéolithe de type NaY.

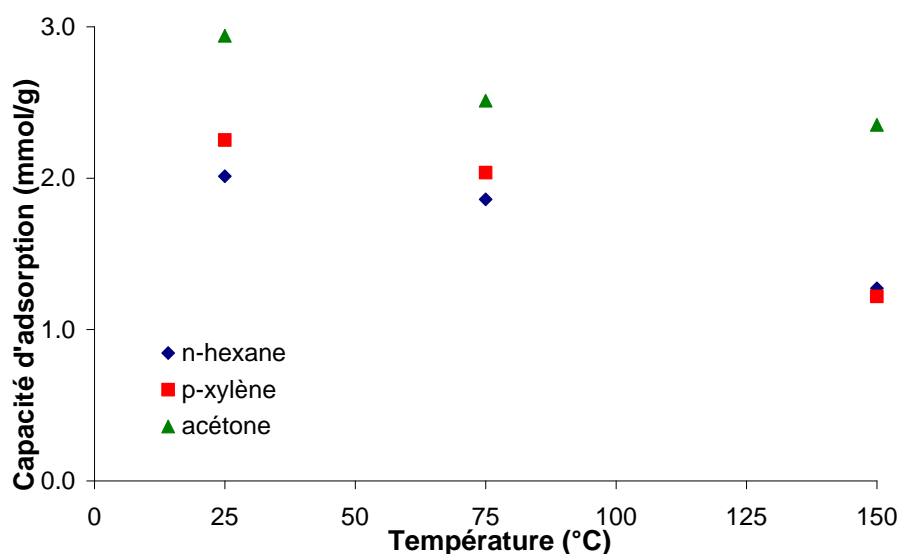


Figure III-24 : Capacité d'adsorption de la zéolithe NaY à différentes températures

De manière similaire à ce qui a pu être observé par Bellat et al.¹² entre 150°C et 350°C, la capacité d'adsorption diminue lors de l'augmentation de la température. La diminution de la capacité d'adsorption varie de 20% dans le cas de l'adsorption de l'acétone à 46% pour l'adsorption de p-xylène. Le Tableau III-4 présente les vitesses d'adsorption pour les trois molécules sondes, aux différentes températures testées.

Température (°C)	V _{ads} du n-hexane (10 ⁻⁵ .mmol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	V _{ads} du p-xylène (10 ⁻⁵ .mmol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	V _{ads} de l'acétone (10 ⁻⁵ .mmol.g ⁻¹ .s ⁻¹)
25	126	4,6	254
75	176	5,2	277
150	77	4,9	248

Tableau III-4 : Comparaison des vitesses d'adsorption des différentes molécules sondes sur la zéolithe NaY aux différentes températures

Les résultats montrent que la température ne joue pas sur les vitesses d'adsorption sauf dans le cas d'adsorption du n-hexane. En effet, la vitesse d'adsorption du n-hexane est 2 fois plus faible pour l'adsorption à 150°C que pour l'adsorption à 25°C.

2. Adsorption dans la zéolithe EMC-1 de type structural FAU

a) Adsorption de différentes molécules sondes

Les résultats d'adsorption du n-hexane, du p-xylène et de l'acétone dans la zéolithe EMC-1 de type structural FAU sont présentés dans le Tableau III-5.

	Pm (%)	Mm (molécules/maille)	Ng (mmol/g _{zéolithe anhydre})
n-hexane	20,7	27,5	2,4
p-xylène	27,4	29,7	2,6
acétone	22,5	44,5	3,9

Tableau III-5 : Capacité d'adsorption de la zéolithe EMC-1 de type structural FAU à 25°C à P/P°=0.5

Avec une quantité adsorbée de 3,9 mmol/g, l'acétone est la molécule la plus adsorbée des trois molécules testées grâce à son faible volume molaire. Les capacités d'adsorption du n-hexane et du p-xylène sont cohérentes avec les tests réalisés par H.Kirsch¹³. Toutefois, les résultats que nous avons obtenus pour l'adsorption du n-hexane sont un peu plus élevés : 27,5 molécules/mailles pour nos tests contre 20,9 molécules/mailles pour les tests réalisés par H. Kirsch à la même température

et à la même pression relative P/P^0 . Cette différence de résultats peut être expliquée par la différence du rapport Si/Al et/ou une meilleure cristallinité de nos échantillons. La zéolithe testée au laboratoire présente un rapport Si/Al de 3,9 et le rapport Si/Al de la zéolithe utilisée par H. Kirsch est de 3,2. Plus le nombre d'atome d'aluminium est grand (rapport Si/Al plus petit), plus le nombre de cations de compensation Na^+ est grand. Ainsi, lorsque la teneur en aluminium diminue, la capacité d'adsorption augmente grâce à la diminution du nombre de cations Na^+ présent dans le volume poreux. Cette explication proposée par Chandwadhar et al.¹⁴ peut également être avancée pour expliquer l'augmentation de la capacité d'adsorption de la zéolithe EMC-1 par rapport à la zéolithe NaY, toutes deux de même type structural (faujasite). Les cinétiques d'adsorption des trois molécules sondes dans la zéolithe EMC-1 sont présentées sur la Figure III-25.

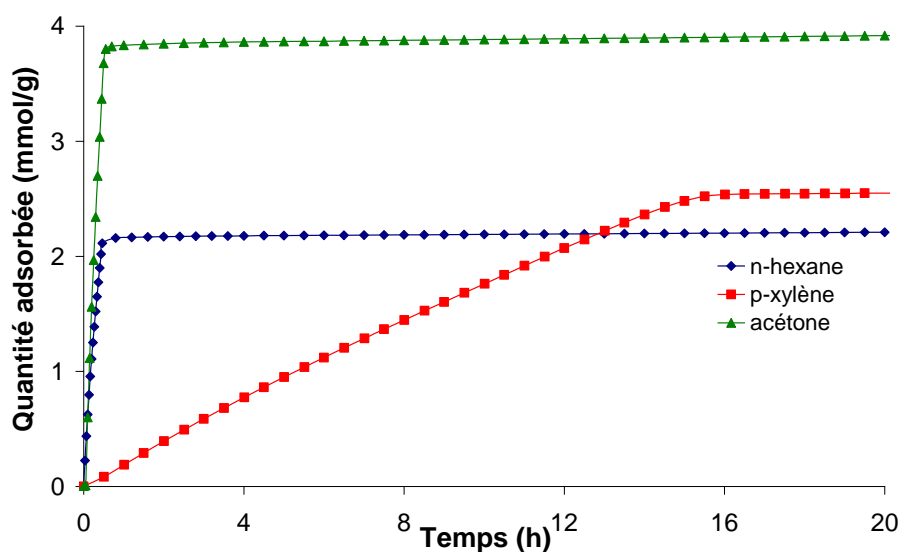


Figure III-25 : Cinétiques d'adsorption à 25°C des molécules sondes dans la zéolithe EMC-1

Comme les résultats obtenus pour la NaY, la cinétique d'adsorption du p-xylène est la plus lente.

b) Influence de la température sur l'adsorption

Le Tableau III-6 présente les pourcentages de diminution de la capacité d'adsorption à 75°C et 150°C par rapport à l'adsorption à 25°C en fonction des différentes molécules.

	Variation de la capacité d'adsorption du n-hexane (%)	Variation de la capacité d'adsorption du p-xylène (%)	Variation de la capacité d'adsorption de l'acétone (%)
75°C	23,3	36,0	15,6
150°C	41,0	45,8	21,1

Tableau III-6 : Pourcentage de diminution de la capacité d'adsorption de la zéolithe EMC-1 en fonction de la température par rapport à la capacité d'adsorption à 25°C

Les résultats montrent que les capacités d'adsorption diminuent dans les mêmes proportions pour la zéolithe NaY et la zéolithe EMC-1.

Les cinétiques d'adsorption des molécules de n-hexane, p-xylène et acétone ne sont pas influencées par la température. Par exemple, pour l'adsorption du n-hexane, la vitesse d'adsorption à 25°C est de $125 \times 10^{-5} \text{ mmol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$, à 75°C, celle-ci est de $126 \times 10^{-5} \text{ mmol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et à 150°C, $V_{\text{ads}}=139 \times 10^{-5} \text{ mmol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

3. Adsorption dans la zéolithe EMC-2 de type structural **EMT**

a) Adsorption de différentes molécules sondes

Les résultats de l'adsorption du n-hexane, du p-xylène et de l'acétone sont présentés dans le Tableau III-7. Ces tests ont été réalisés à 25°C et à une pression relative $P/P^{\circ}=0,5$.

	Pm (%)	Mm (molécules/maille)	Ng (mmol/g_{zéolithe anhydre})
n-hexane	20,0	13,3	2,3
p-xylène	25,9	14,0	2,4
acétone	23,5	23,2	4,0

Tableau III-7 : Capacité d'adsorption de la zéolithe EMC-2 de type structural **EMT** à 25°C à $P/P^{\circ}=0,5$

La capacité d'adsorption obtenue lors de nos essais avec le n-hexane est comparable avec le résultat obtenu par Chatelain et al.². Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de l'acétone (en mmol/g) est environ 1,5 fois plus importante que la capacité d'adsorption du n-hexane et du p-xylène, ce qui correspond approximativement au ratio entre le volume molaire de l'acétone et ceux du n-hexane et du p-xylène. Ceci est dû à la géométrie de la molécule d'acétone et à sa capacité d'empilement dans les pores de la zéolithe. La Figure III-26 présente les cinétiques d'adsorption des trois molécules sondes dans la zéolithe EMC-2.

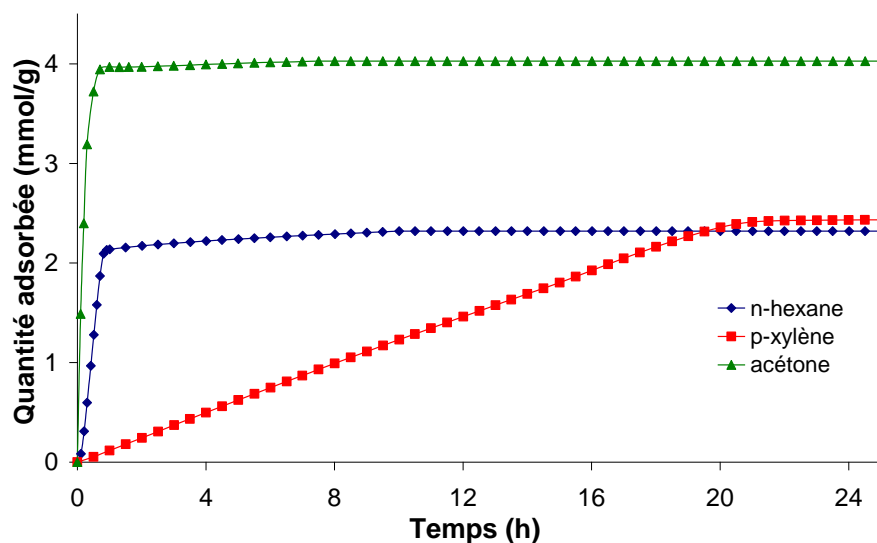


Figure III-26 : Cinétiques d'adsorption à 25°C des molécules sondes dans la zéolithe EMC-2

Ces cinétiques d'adsorption sont similaires à celle que l'on a pu observer pour les zéolithes NaY et EMC-1 de type FAU.

b) Influence de la température sur l'adsorption

Le Tableau III-8 rassemble les pourcentages de diminution de la capacité d'adsorption en fonction de la température par rapport aux essais réalisés à 25°C.

	Variation de la capacité d'adsorption du n-hexane (%)	Variation de la capacité d'adsorption du p-xylène (%)	Variation de la capacité d'adsorption de l'acétone (%)
75°C	75,6	27,6	18,7
150°C	87,8	39,8	29,6

Tableau III-8 : Pourcentage de diminution de la capacité d'adsorption de la zéolithe EMC-2 en fonction de la température par rapport à la capacité d'adsorption à 25°C

Les diminutions de capacité d'adsorption pour le p-xylène et l'acétone sont similaires aux résultats obtenus pour les zéolithes de type FAU. Cependant le comportement de l'adsorption du n-hexane présente des singularités. En effet, la capacité d'adsorption du n-hexane passe de 2,3 mmol/g à 25°C à 0,3 mmol/g à 150°C. Il est à noter qu'à 150°C, les trois zéolithes présentées retiennent mieux l'acétone que le n-hexane et le p-xylène. Les résultats montrent une diminution de la capacité d'adsorption à 150°C comprise entre 20% et 30% pour l'acétone alors que ces valeurs sont comprises entre 35% et 90% pour l'adsorption du p-xylène et du n-hexane.

Les résultats d'adsorption des molécules sondes dans des zéolithes hydrophiles montrent qu'il s'agit de bons adsorbants : elles présentent des volumes microporeux importants et leur porosité est facilement accessible aux molécules. Toutefois, leur affinité avec l'eau peut affecter la quantité de COV piégés au sein de leur matrice. C'est pourquoi, des zéolithes hydrophobes (zéosils) ont été testées.

III. Adsorption de molécules sondes dans les zéolithes

Dans ce paragraphe, l'adsorption dans les zéolithes hydrophobes silicalite-1 (**MFI**), bêta (***BEA**), chabazite (**CHA**) et SSZ-23 (**STT**) vont être étudiées.

1. Adsorption dans la zéolithe silicalite-1 de type structural **MFI**

a) Adsorption de différentes molécules sondes

La capacité d'adsorption du n-hexane à 25°C est de 1,28 mmol/g (Tableau III-9), ce qui correspond à 7,4 molécules par maille. Ce résultat est proche de l'adsorption maximale de 8 molécules par maille obtenu par Vlught et al.¹⁵ par simulation.

	Pm (%)	Mm (molécules/maille)	Ng (mmol/g_{zéolithe anhydre})
n-hexane	11,0	7,4	1,28
p-xylène	13,8	7,5	1,30
acétone	10,5	10,5	1,82

Tableau III-9 : Capacité d'adsorption de la zéolithe silicalite-1 de type structural **MFI** à 25°C à P/P°=0,5

Ce résultat, à 25°C, est également cohérent avec celui obtenu par Beschmann et al.¹⁶, qui observent une capacité d'adsorption maximale du n-hexane d'environ 1,25 mmol/g. De plus, les résultats de simulation, présentés dans l'annexe 4, ont permis de consolider ces résultats.

Pour l'adsorption du p-xylène, les résultats que nous avons obtenus sont concordants avec les résultats de Talu et al.¹⁷ et de Long et al.¹⁸. En effet, ils ont obtenus des capacités d'adsorption maximales de 1,25 et 1,35 mmol/g respectivement. Ceci est différent pour l'adsorption d'acétone. Notre résultat (Ng=1,82 mmol/g) est plus faible que le résultat obtenu par Long et al.¹⁸ (Ng=2,16 mmol/g). La Figure III-27 présente les cinétiques d'adsorption à 25°C pour les trois molécules sondes testées.

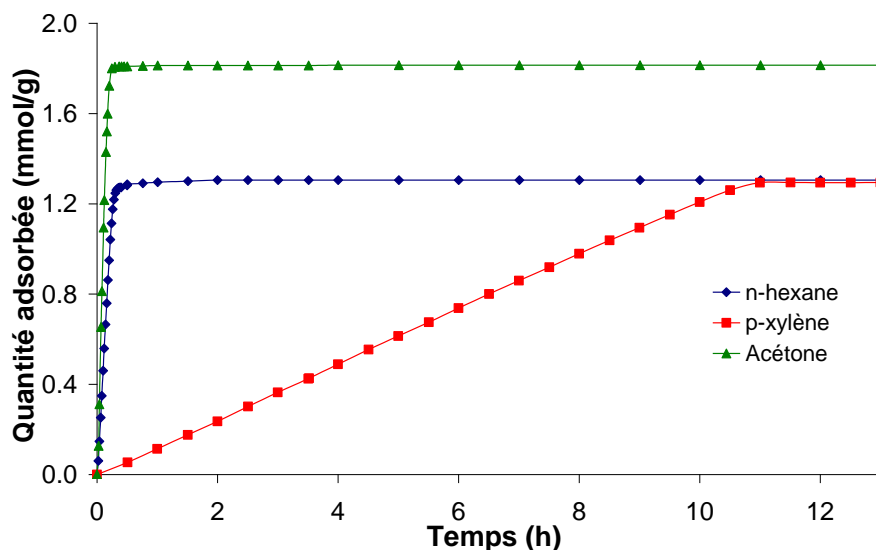


Figure III-27 : Cinétiques d'adsorption à 25°C des molécules sondes dans la zéolithe silicalite-1

Comme nous pouvons le voir, le p-xylène présente la cinétique d'adsorption la plus faible. Les vitesses d'adsorption ont été calculées. Pour l'acétone, $V_{ads} = 204 \times 10^{-5} \text{ mmol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$, pour le n-hexane, $V_{ads} = 121 \times 10^{-5} \text{ mmol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et pour le p-xylène, la vitesse d'adsorption est de $3,2 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Ces vitesses d'adsorption sont équivalentes à celles obtenues lors de l'adsorption dans la zéolithe NaY.

b) Influence de la température sur l'adsorption

Les résultats d'adsorption de n-hexane, p-xylène et acétone à 25°C, 75°C et 150°C sont présentés sur la Figure III-28.

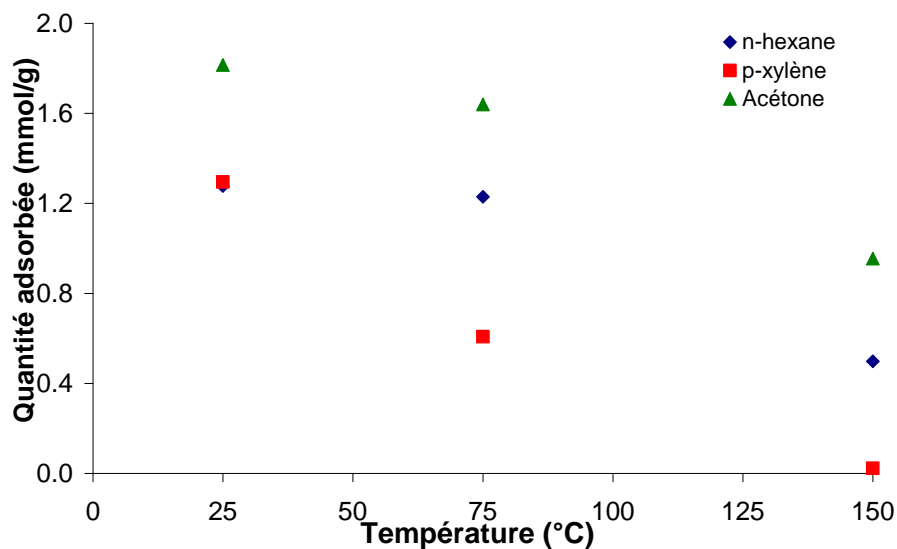


Figure III-28 : Capacité d'adsorption de la zéolithe silicalite-1 à différentes températures

De manière identique à ce qui avait été observé par Wu et al.¹⁹ lors de l'adsorption de n-hexane et de xylènes dans la zéolithe silicalite-1, la capacité d'adsorption de la zéolithe diminue lorsque la température augmente.

2. Adsorption dans la zéolithe bêta de type structural *BEA

a) Adsorption de différentes molécules sondes

Comme pour la zéolithe de type structural MFI, l'acétone, possédant le plus petit volume molaire des trois molécules sondes testées, est adsorbée en plus grande quantité que la n-hexane et le p-xylène. Le Tableau III-10 présente les capacités d'adsorption maximale obtenues.

	Pm (%)	Mm (molécules/maille)	Ng (mmol/g_{zéolithe anhydre})
n-hexane	10,6	4,7	1,23
p-xylène	12,5	4,5	1,17
acétone	12,5	8,3	2,15

Tableau III-10 : Capacité d'adsorption de la zéolithe silicalite-1 de type structural *BEA à 25°C à P/P°=0,5

Les capacités d'adsorption du n-hexane et du p-xylène sont comparables aux résultats de H. Kirsch¹³. Elle obtient des capacités d'adsorption de 1,61 mmol/g et de 1,47 mmol/g pour le n-hexane et le p-xylène respectivement. Ces valeurs sont un peu plus élevées que celles que nous avons trouvées. Cela peut être expliqué par une différence de cristallinité entre nos deux échantillons. En effet, bien qu'il n'y ait pas d'amorphe dans l'échantillon que nous avons synthétisé (voir chapitre III, paragraphe A.II.2.), un volume poreux plus faible de 0,19 cm³/g à été trouvé contre 0,23 cm³/g pour l'échantillon de H. Kirsch. Nos résultats d'adsorption de n-hexane ont été validés par l'adsorption en mode statique (Figure III-29) et la simulation (Annexe 4).

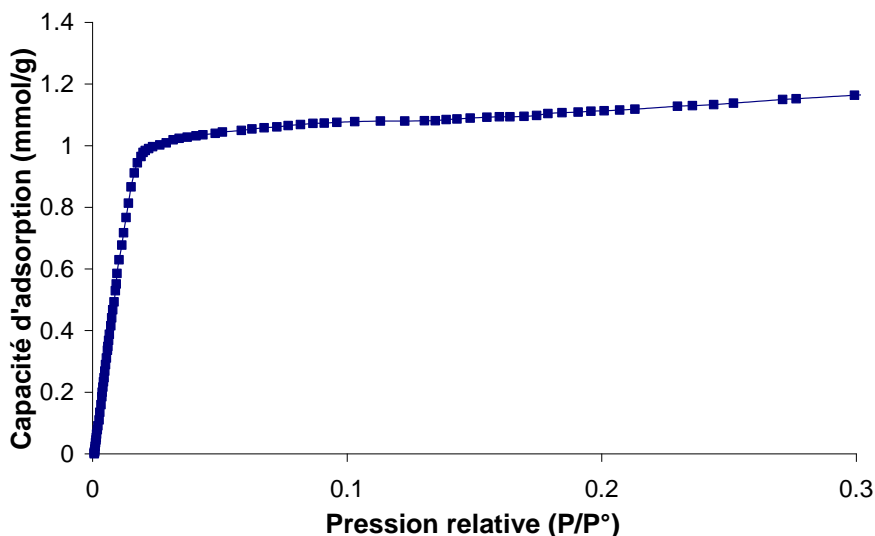


Figure III-29 : Adsorption en mode statique de n-hexane à 25°C dans la zéolithe bêta

b) Influence de la température sur l'adsorption

Les pourcentages de diminution de la capacité d'adsorption en fonction de la température, par rapport aux valeurs obtenues à 25°C, sont présentés dans le Tableau III-11.

	Variation de la capacité d'adsorption du n-hexane (%)	Variation de la capacité d'adsorption du p-xylène (%)	Variation de la capacité d'adsorption de l'acétone (%)
75°C	8,9	9,3	17,8
150°C	34,9	29,4	57,2

Tableau III-11 : Pourcentage de diminution de la capacité d'adsorption de la zéolithe bêta en fonction de la température par rapport à la capacité d'adsorption à 25°C

Dans le cas de la zéolithe bêta, la diminution de capacité d'adsorption la plus importante est celle avec l'acétone. Le Tableau III-12 présente les vitesses d'adsorption du n-hexane, du p-xylène et de l'acétone à 25°C, 75°C et 150°C.

Température (°C)	V_{ads} du n-hexane ($10^{-5} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_{ads} du p-xylène ($10^{-5} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_{ads} de l'acétone ($10^{-5} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
25	141	2,7	120
75	106	2,7	160
150	56	2,7	66

Tableau III-12 : Comparaison des vitesses d'adsorption des différentes molécules sondes sur la zéolithe bêta aux différentes températures

Les résultats montrent que pour l'adsorption du p-xylène, la température n'a aucune influence sur la vitesse d'adsorption. Par contre, la vitesse d'adsorption diminue de moitié environ lors de l'adsorption de n-hexane et d'acétone.

3. Adsorption dans la zéolithe chabazite de type structural **CHA**

a) Adsorption de différentes molécules sondes

Une comparaison des adsorptions dynamiques de n-hexane, p-xylène et acétone dans la zéolithe chabazite est présentée sur la Figure III-30.

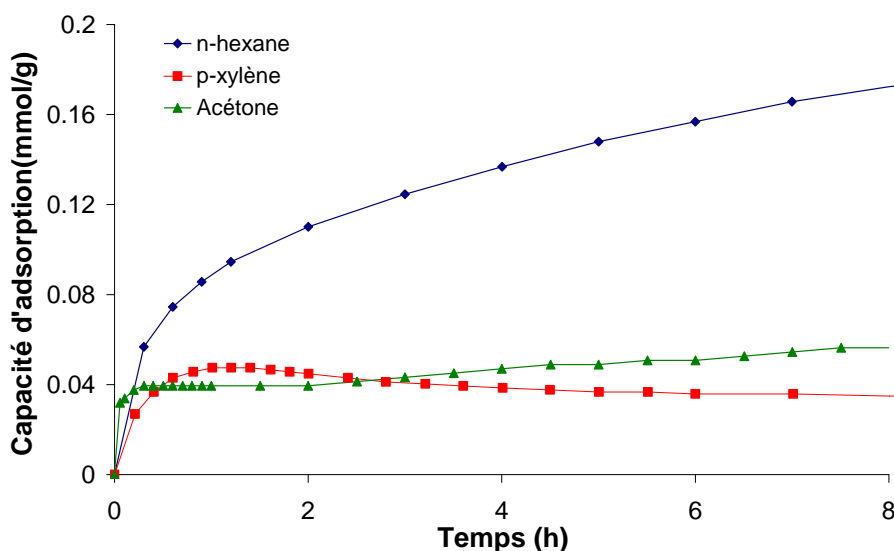


Figure III-30 : Cinétiques d'adsorption à 25°C des molécules sondes dans la zéolithe chabazite

La capacité d'adsorption obtenue après 8h d'adsorption pour le n-hexane est de 0,18 mmol/g_{zéolithe anhydre}. Ce résultat est plus faible que la capacité d'adsorption de 0,92 mmol/g_{zéolithe anhydre} obtenue par Daems et al.²⁰. Cette différence est expliquée par la différence de méthodologie utilisée. En effet, nos expériences ont été réalisées en phase gaz, alors que Daems et al.²⁰ ont travaillé sur l'adsorption en phase liquide. Les résultats montrent que les molécules sont adsorbées en très

petites quantités : 0,18 mmol/g, ~0,10 mmol/g et ~0,04 mmol/g pour le n-hexane, l'acétone et le p-xylène respectivement. On pouvait s'attendre à de faibles capacités d'adsorption car la zéolithe chabazite de type structural **CHA** présente des ouvertures de pores très petites. En effet, la zéolithe chabazite est constituée de cages de 8 Å x 12 Å atteignable par des fenêtres de 3,8 Å x 3,8 Å. Toutes les molécules testées présentent un diamètre cinétique plus grand que le diamètre d'ouverture des pores de la zéolithe CHA. L'adsorption est donc contrôlée par un effet stérique (Figure III-31).

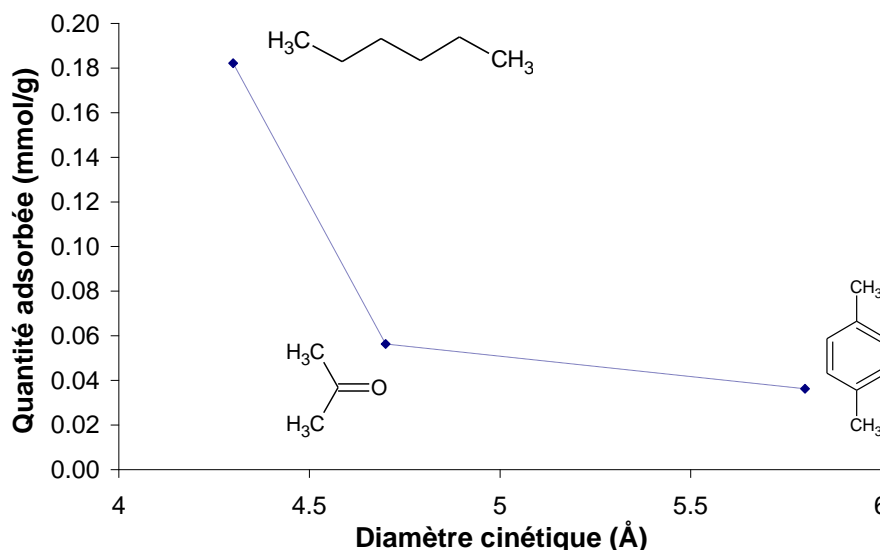


Figure III-31 : Capacité d'adsorption à 25°C du n-hexane en fonction du diamètre cinétique des molécules.

La capacité d'adsorption à 25°C du n-hexane a également été testée en mode statique (Figure III-32). Cela permet de consolider le résultat obtenu en mode dynamique.

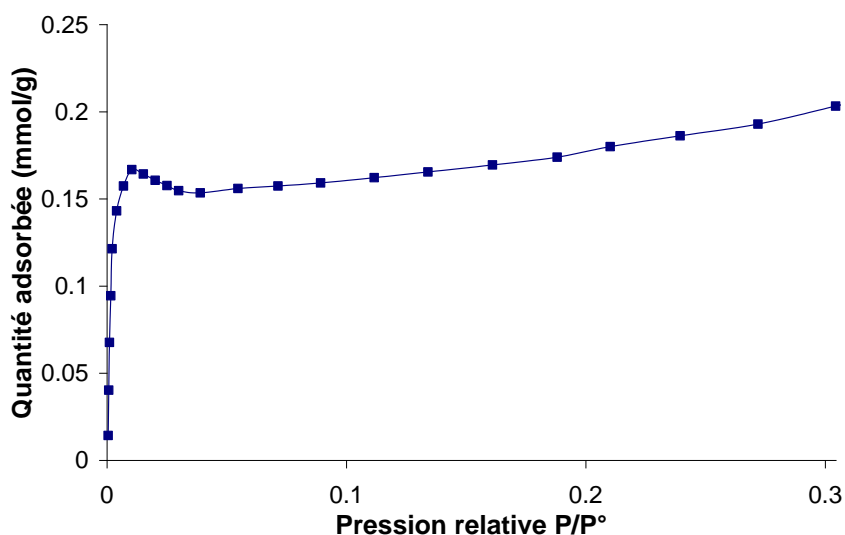


Figure III-32 : Adsorption en mode statique du n-hexane à 25°C dans la zéolithe chabazite

Il est à noter que les capacités d'adsorption de la zéolithe chabazite n'atteignent pas de plateau. Les valeurs de capacité d'adsorption de la Figure III-31 ont été déterminées après 8h d'adsorption. On

peut également observer que les cinétiques d'adsorption sont très différentes de celles observées pour les autres zéolithes étudiées. Les temps d'adsorption sont très longs et la vitesse d'adsorption ne semble pas dépendante de la zéolithe testée mais surtout du diamètre cinétique des molécules sondes testées.

b) Influence de la température sur l'adsorption

La capacité d'adsorption de la chabazite a été étudiée à 25°C, 75°C et 150°C. Le Tableau III-13 rassemble les pourcentages d'écart entre les capacités d'adsorption à 75°C et 150°C du n-hexane et de l'acétone par rapport à la valeur obtenue à 25°C. Les capacités d'adsorption du p-xylène n'ont pas été reportées car elles sont quasiment nulles.

	Variation de la capacité d'adsorption du n-hexane (%)	Variation de la capacité d'adsorption de l'acétone (%)
75°C	150	54
150°C	558	193

Tableau III-13 : Pourcentage de diminution de la capacité d'adsorption de la zéolithe chabazite en fonction de la température par rapport à la capacité d'adsorption à 25°C

Il est intéressant d'observer que, pour ces deux molécules sondes, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. La Figure III-33 présente les cinétiques d'adsorption du n-hexane et de l'acétone dans la zéolithe chabazite.

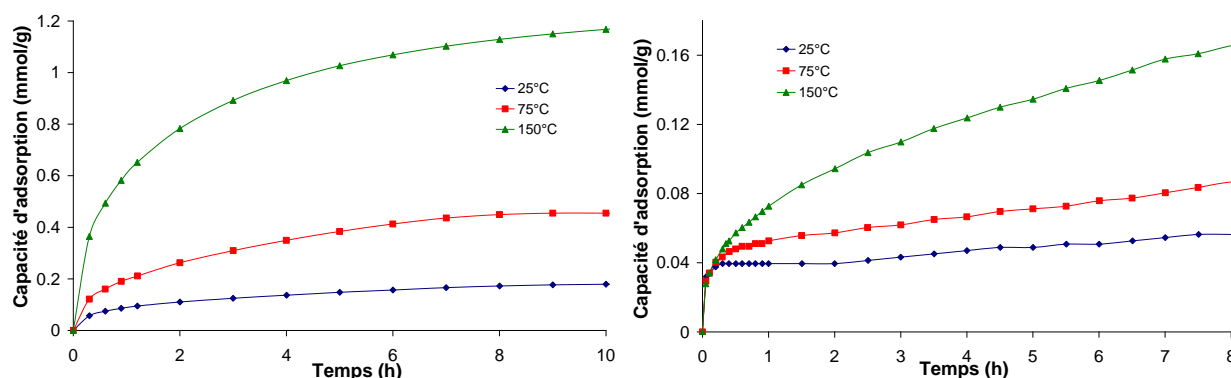


Figure III-33 : Cinétiques d'adsorption à 25°C, 75°C et 150°C du n-hexane (à gauche) et de l'acétone (à droite) dans la zéolithe chabazite

Ce phénomène peut être expliqué par une légère augmentation de la taille des pores à plus hautes températures²¹. Krishna et al.²² ont observé par simulation qu'à température ambiante, le diamètre des pores de la zéolithe chabazite est compris entre 3,77 Å et 4,23 Å et qu'à 227°C, le diamètre des pores est compris entre 4,04 Å et 4,42 Å.

4. Adsorption dans la zéolithe SSZ-23 de type structural **STT**

a) Adsorption de différentes molécules sondes

Le Tableau III-14 présente les capacités d'adsorption de la STT à 25°C, à $P/P^\circ=0,5$ avec le n-hexane, le p-xylène et l'acétone.

	Pm (%)	Mm (molécules/maille)	Ng (mmol/g_{zéolithe anhydre})
n-hexane	9,8	4,4	1,13
p-xylène	10,3	3,7	0,97
acétone	14,1	9,3	2,43

Tableau III-14 : Capacité d'adsorption de la zéolithe silicalite-1 de type structural **STT** à 25°C, à $P/P^\circ=0.5$

La charge maximale est obtenue pour l'acétone et atteint 2,43 mmol/g, ce qui est plus important que la capacité d'adsorption du n-hexane et du p-xylène. Le faible volume molaire de l'acétone explique ce résultat. Dans sa structure, la zéolithe SSZ-23 présente deux tailles d'ouverture de pores : à 7 et 9 atomes T. Ainsi, les molécules de p-xylène peuvent passer par les pores les plus grands mais sont bloquées par les pores de plus petites tailles.

La capacité d'adsorption du n-hexane à 25°C a été vérifiée grâce à une analyse adsorption en mode statique (Figure III-34).

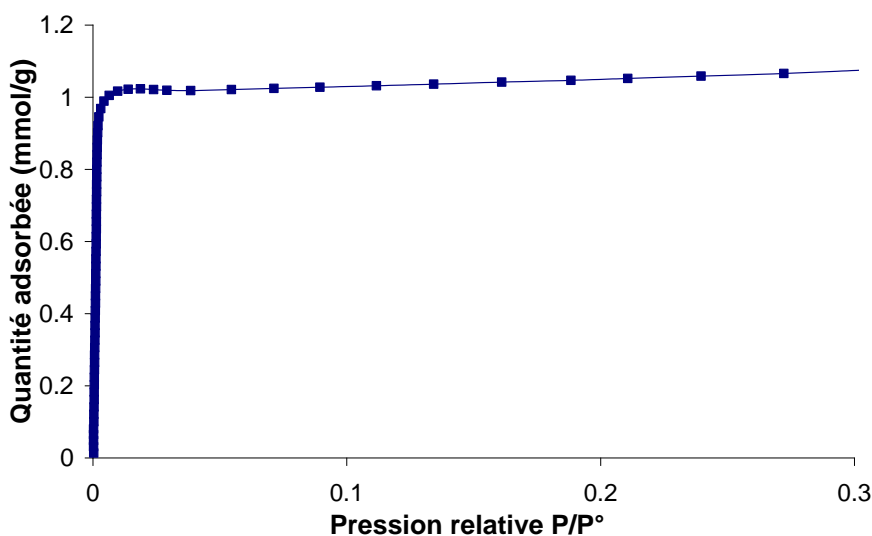


Figure III-34 : Adsorption en mode statique du n-hexane à 25°C dans la zéolithe SSZ-23

Les cinétiques d'adsorption des différentes molécules à 25°C sont présentées sur la Figure III-35.

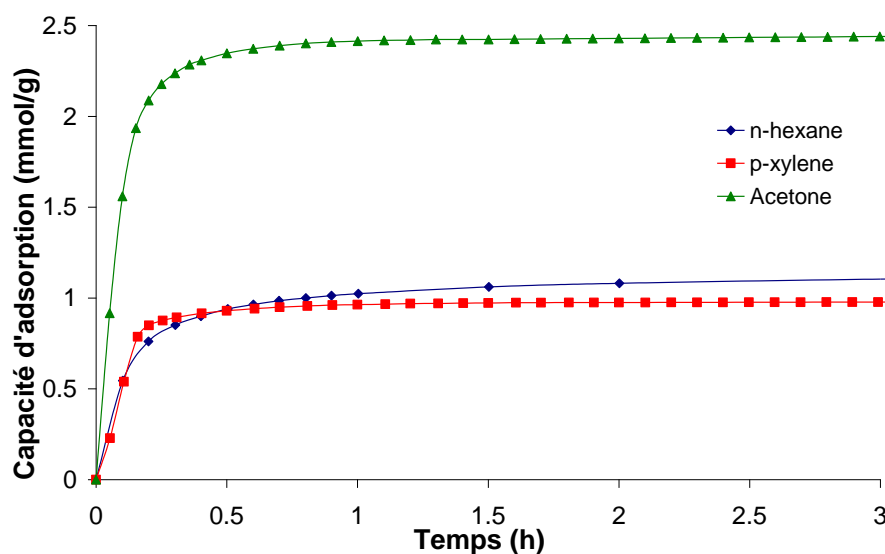


Figure III-35 : Cinétiques d'adsorption à 25°C des molécules sondes dans la zéolithe SSZ-23

Comme la zéolithe chabazite, la zéolithe SSZ-23 à une structure formée de cages ce qui peut expliquer les vitesses d'adsorption présentant le même ordre de grandeur pour les trois molécules étudiées. En effet, pour l'acétone, $V_{ads} = 352 \times 10^{-5} \text{ mmol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$, pour le p-xylène, la valeur de V_{ads} obtenue est de $117 \times 10^{-5} \text{ mmol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et pour l'adsorption de n-hexane, $V_{ads} = 113 \times 10^{-5} \text{ mmol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

b) Influence de la température sur l'adsorption

Lors de l'augmentation de la température, la capacité d'adsorption diminue. Il est intéressant de noter que la capacité d'adsorption de la zéolithe SSZ-23 diminue assez peu lors de l'augmentation de la température. Ainsi, une diminution de la capacité d'adsorption de n-hexane de 10,6% est observée à 150°C par rapport à la capacité d'adsorption à 25°C (Figure III-36).

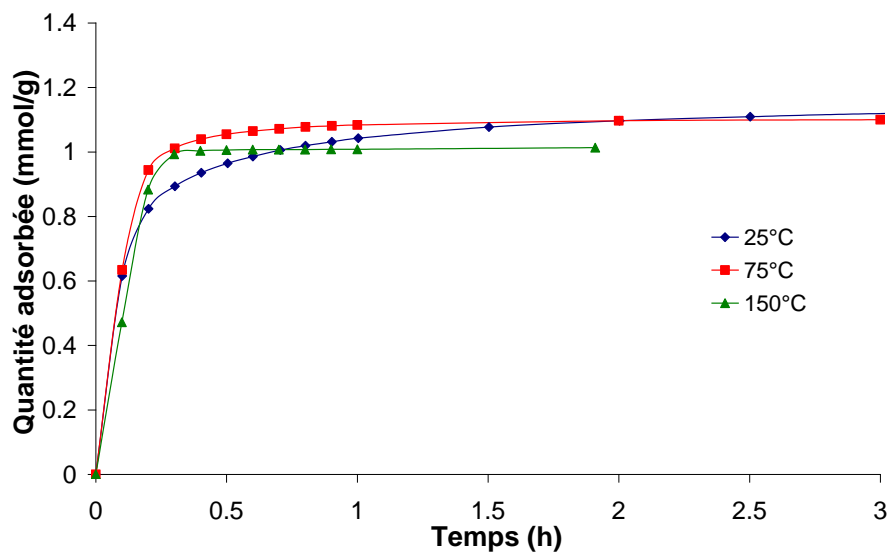


Figure III-36 : Cinétiques d'adsorption à 25°C, 75°C et 150°C du n-hexane dans la zéolithe SSZ-23

Le Tableau III-15 rassemble les pourcentages de diminution de la capacité d'adsorption de la zéolithe SSZ-23 en fonction de la température par rapport à la capacité d'adsorption à 25°C.

	Variation de la capacité d'adsorption du n-hexane (%)	Variation de la capacité d'adsorption du p-xylène (%)	Variation de la capacité d'adsorption de l'acétone (%)
75°C	1,6	88,7*	8,0
150°C	10,6	80,5*	39,0

* Aucun palier d'adsorption n'est atteint, la variation de la capacité d'adsorption est déterminée après 6 h d'adsorption.

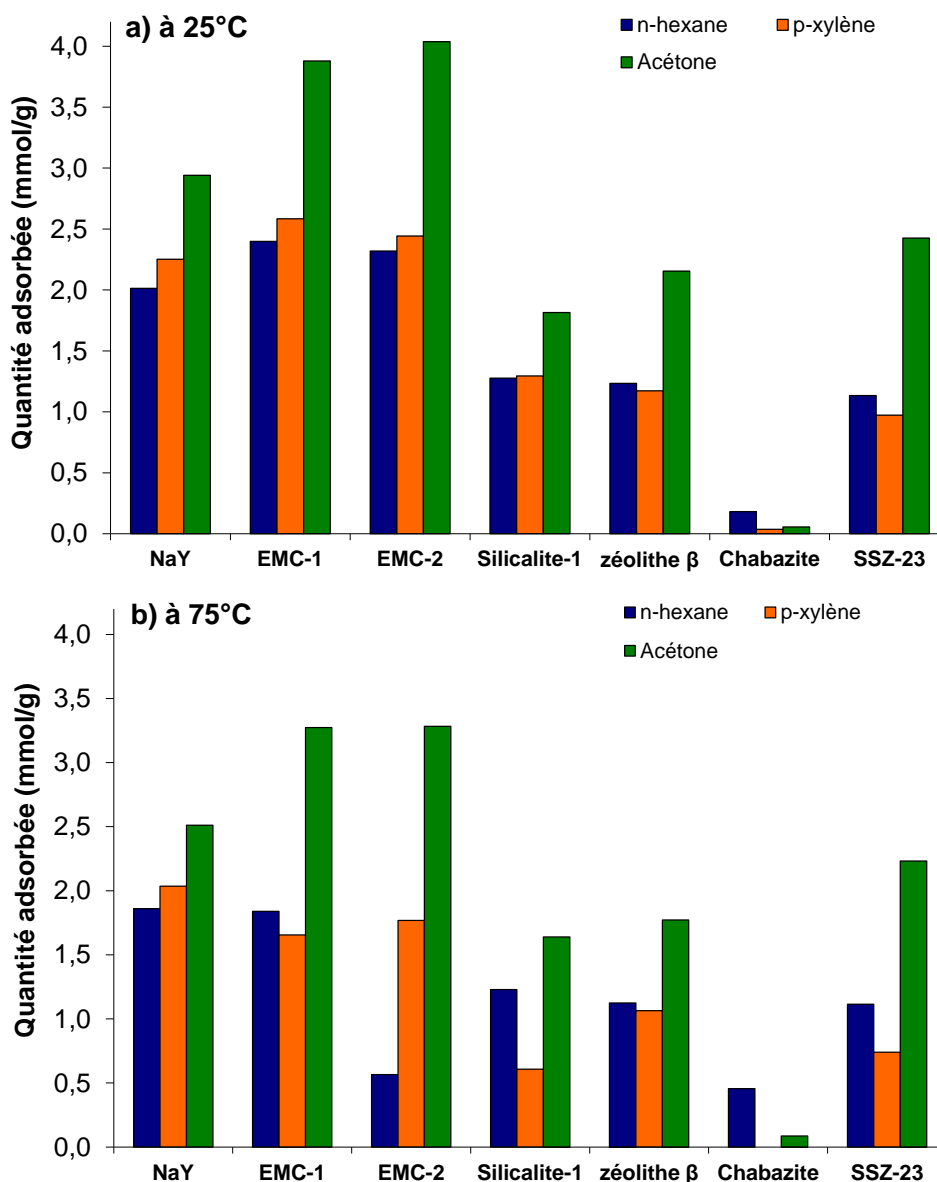
Tableau III-15 : Pourcentage de diminution de la capacité d'adsorption de la zéolithe SSZ-23 en fonction de la température par rapport à la capacité d'adsorption à 25°C

Dans les conditions normales de désorption (à 350°C sous flux d'azote), la totalité de la porosité de la zéolithe n'a pas été libérée. La régénération de la zéolithe SSZ-23, après un cycle d'adsorption et de désorption, nécessite des conditions plus drastiques (600°C pendant 3h).

5. Conclusions sur l'adsorption dans les zéolithes

Dans ce chapitre, nous avons vu les capacités d'adsorption de sept zéolithes différentes : trois zéolithes hydrophiles : la zéolithe NaY, la zéolithe EMC-1 et la zéolithe EMC-2, choisies pour leurs structures présentant de larges pores et leurs volumes microporeux importants, ainsi que quatre zéolithes hydrophobes : la zéolithe silicalite-1, la zéolithe bêta, la zéolithe chabazite et la zéolithe SSZ-23, choisies pour leur hydrophobicité qui va permettre d'éviter la co-adsorption d'eau. Dans ce dernier paragraphe nous allons comparer les capacités d'adsorption des sept zéolithes entre elles.

La Figure III-37 présente les capacités d'adsorption des trois molécules sonde des différentes zéolithes étudiées à 25°C et 150°C.



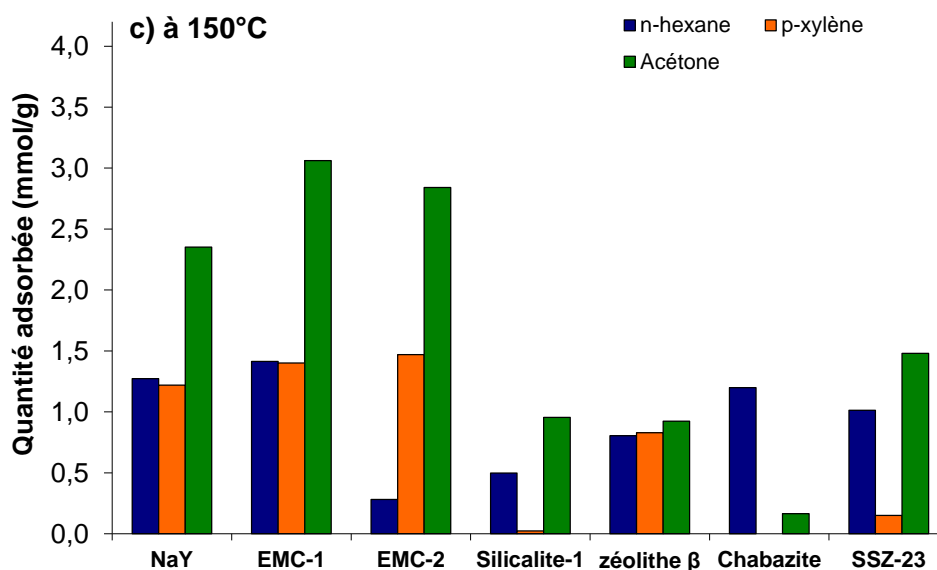


Figure III-37 : Capacité d'adsorption du n-hexane, du p-xylène et de l'acétone à 25°C (a), 75°C (b) et 150°C (c) des zéolithes étudiées

Les résultats montrent que, pour les trois molécules sondes, les capacités d'adsorption à 25°C les plus importantes sont obtenues pour les zéolithes hydrophiles qui présentent des capacités d'adsorption comprises entre 2,0 et 4,0 mmol/g. Ces résultats sont attendus car ces trois zéolithes aluminosiliciques présentent les volumes poreux et les diamètres de pores les plus élevés parmi les sept zéolithes étudiées. Le Tableau III-16 rassemble les vitesses d'adsorption des différentes molécules sondes à 25°C en fonction de la zéolithe testée.

	V_{ads} du n-hexane ($10^{-5} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_{ads} du p-xylène ($10^{-5} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_{ads} de l'acétone ($10^{-5} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
NaY (FAU)	126	4,6	254
EMC-1 (FAU)	125	4,5	192
EMC-2 (EMT)	71	3,2	205
Silicalite-1 (MFI)	121	3,2	204
Bêta (*BEA)	141	2,7	120
Chabazite (CHA)	0,7*	1,5	0,2*
SSZ-23 (STT)	113	117	352

* Aucun palier d'adsorption n'est atteint, la vitesse d'adsorption est déterminée après 6h d'adsorption

Tableau III-16 : Vitesse d'adsorption des différentes molécules sondes à 25°C pour les différentes zéolithes testées

Ce tableau montre que pour la plupart des zéolithes, la vitesse d'adsorption la plus importante est observée lors de l'adsorption d'acétone. Ceci est dû à la taille de la molécule aussi qu'à sa conformation. Le p-xylène étant la molécule la plus volumineuse, il était attendu que sa vitesse d'adsorption soit plus faible, la présence du cycle benzénique entraînant une gêne stérique.

Le Tableau III-17 rassemble les vitesses d'adsorption des différentes molécules sondes à 150°C en fonction de la zéolithe testée.

	V_{ads} du n-hexane ($10^{-5} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_{ads} du p-xylène ($10^{-5} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_{ads} de l'acétone ($10^{-5} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
NaY (FAU)	77	4,9	248
EMC-1 (FAU)	139	5,9	235
EMC-2 (EMT)	0,7	4,6	187
Silicalite-1 (MFI)	52	0,8	103
Bêta (*BEA)	56	2,7	66
Chabazite (CHA)	4,9*	-	0,7*
SSZ-23 (STT)	122	0,8*	148

* Aucun palier d'adsorption n'est atteint, la vitesse d'adsorption est déterminée après 6h d'adsorption

Tableau III-17 : Vitesse d'adsorption des différentes molécules sondes à 150°C pour les différentes zéolithes testées

Ces résultats permettent d'observer l'influence de la température sur la vitesse d'adsorption. Ainsi, une diminution des vitesses d'adsorption est visible lors de l'augmentation de la température lors de l'adsorption du n-hexane et de l'acétone. Cependant, la température ne semble pas influencer l'adsorption de p-xylène dans les zéolithes.

Dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation de sept zéolithes différentes ont été présentées, ainsi que l'étude de l'adsorption de composés organiques volatils dans ces zéolithes. Les résultats montrent que les zéolithes sont des matériaux très intéressants pour l'adsorption de composés organiques volatils car ils présentent de grandes capacités d'adsorption. Nous avons également pu observer que l'adsorption est fortement dépendante de la température, de la zéolithe testée et de la molécule sonde utilisée. Il est également à noter que pour la plupart des zéolithes, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température. Ce comportement est différent pour la

zéolithe chabazite de type structural **CHA** qui présente une augmentation de sa capacité d'adsorption lors de l'augmentation de la température. Ceci est dû à la flexibilité de la charpente de la zéolithe chabazite. Lors de l'augmentation de la température, une légère augmentation de la taille des pores est observée.

Dans le chapitre suivant, après une étude sur l'influence des émissions de polluants diesel en fonction du carburant utilisé, nous allons nous intéresser à la capacité d'adsorption des zéolithes face au gaz d'échappement chargé d'eau.

Références

- (1) Kim, Y. C.; Jeong, J. Y.; Hwang, J. Y.; Kim, S. D.; Kim, W. J. *J Porous Mater* **2008**, *16*, 299-306.
- (2) Chatelain, T.; Patarin, J.; Soulard, M.; Guth, J. L.; Schulz, P. *Zeolites* **1995**, *15*, 90-96.
- (3) Delprato, F.; Delmotte, L.; Guth, J. L.; Huve, L. *Zeolites* **1990**, *10*, 546-552.
- (4) Flanigen, E.; Bennett, J.; Grose, R.; Cohen, J.; Patton, R.; Kirchner, R.; Smith, J. *Nature* **1978**, *271*, 512-516.
- (5) Llewellyn, P.; Coulomb, J.; Grillet, Y.; Patarin, J.; Andre, G.; Rouquerol, J. *Langmuir* **1993**, *9*, 1852-1856.
- (6) IZA The Beta Family.
- (7) Diaz-Cabanas, M.; Barrett, P.; Cambor, M. *Chemical communications* **1998**, 1881-1882.
- (8) Cambor, M.; Diaz-Cabanas, M.; Cox, P.; Shannon, I.; Wright, P.; Morris, R. *CHEMISTRY OF MATERIALS* **1999**, *11*, 2878-2885.
- (9) Simonot-Grange, M. H. *Clays and Clay Minerals* **1979**, *27*, 423-428.
- (10) NIST Recherche des données de particules par l'intermédiaire de la formule chimique.
- (11) Le Van Mao, R.; Pilati, O.; Marzi, A.; Leofanti, G.; Villa, A.; Ragaini, V. *Reaction kinetics and catalysis letters* **1980**, *15*, 293-302.
- (12) Bellat, J.-P.; Simonot-Grange, M.-H.; Jullian, S. *Zeolites* **1995**, *15*, 124-130.
- (13) Kirsch-Rodeschini, H. Contrôle de la contamination moléculaire par adsorption sur des solides poreux, Université de Haute Alsace: Mulhouse, 2005.
- (14) Chandwadkar, A.; Kulkarni, S. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1983**, *79*, 1679-1686.
- (15) Vlught, T. J. H.; Krishna, R.; Smit, B. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 1102-1118.
- (16) Beschmann, K.; Fuchs, S.; Riekert, L. *Zeolites* **1990**, *10*, 798-801.
- (17) Talu, O.; Guo, C. J.; Hayhurst, D. T. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 7294-7298.
- (18) Long, Y.; Jiang, H.; Zeng, H. *Langmuir* **1997**, *13*, 4094-4101.
- (19) Wu, P.; Debebe, A.; Ma, Y. H. *Zeolites* **1983**, *3*, 118-122.
- (20) Daems, I.; Singh, R.; Baron, G.; Denayer, J. *Chemical Communications* **2007**, 1316-1318.
- (21) Combariza, A. F.; Sastre, G.; Corma, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11246-11253.
- (22) Krishna, R.; van Baten, J. M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *137*, 83-91.

Chapitre IV : Evaluation des émissions de polluants émis par différents carburants et leur impact sur un système de post-traitement

I. Etude préliminaire	151
1. <i>Influence du régime moteur sur les gaz d'échappement.....</i>	<i>151</i>
2. <i>Evaluation de l'incertitude des analyses</i>	<i>154</i>
II. Evaluation des polluants émis par les différents carburants	157
1. <i>Le monoxyde de carbone et les hydrocarbures.....</i>	<i>157</i>
2. <i>Les oxydes d'azote</i>	<i>161</i>
3. <i>Les composés organiques.....</i>	<i>163</i>
a) <i>Les composés organiques volatils.....</i>	<i>163</i>
b) <i>Les composés carbonylés.....</i>	<i>165</i>
4. <i>Les particules</i>	<i>168</i>
III. Impact du changement de carburant sur le système de post traitement	170
1. <i>La fonction d'oxydation</i>	<i>170</i>
a) <i>Les composés gazeux.....</i>	<i>170</i>
b) <i>Les composés organiques volatils.....</i>	<i>173</i>
c) <i>Les composés carbonylés.....</i>	<i>175</i>
2. <i>La filtration des particules fines</i>	<i>176</i>
a) <i>Analyses en nombre et en masse des particules.....</i>	<i>176</i>
b) <i>Analyses de la réactivité des suies</i>	<i>182</i>
c) <i>Discussion</i>	<i>186</i>
IV. Utilisation des zéolithes comme pièges pour les polluants.....	187
1. <i>Capacité d'adsorption.....</i>	<i>187</i>
2. <i>Espèces piégées.....</i>	<i>188</i>
V. Conclusion.....	190
Références	192

Chapitre IV : Evaluation des émissions de polluants émis par différents carburants et leur impact sur un système de post-traitement

Dans ce chapitre, les résultats des émissions de polluants émis par différents carburants sont présentés. Les mesures ont été réalisées sur le banc d'essai décrit dans le chapitre II paragraphe I.1. Dans une première partie, les expériences préliminaires qui ont permis de définir nos conditions d'essais sont décrites. La deuxième partie portera sur la comparaison des émissions des différents carburants testés. L'impact du changement de carburant sur le système de dépollution Diesel NOx Particulate Reduction (DPNR) est ensuite étudié. Enfin, dans la dernière partie, nous étudierons le potentiel des zéolithes comme adsorbant dans la ligne d'échappement.

I. Etude préliminaire

1. Influence du régime moteur sur les gaz d'échappement

Avant de commencer l'étude des émissions des différents carburants, nous avons cherché à déterminer les conditions idéales pour les analyses. Afin de se situer dans la plage de températures optimales pour le fonctionnement du DPNR, il est nécessaire que la température des gaz d'échappements soit comprise entre 250°C et 350°C. Pour atteindre ces températures, une rampe de lampes, nécessitant chacune 500W pour fonctionner, a été mise en place. Elle permet de fournir une charge au groupe électrogène. Plus la charge est importante, plus la température des gaz d'échappement augmente. Ces tests préliminaires ont été réalisés avec un carburant commercial pour des raisons de disponibilité et de coûts. Ce carburant a été analysé en CGP/SM. Il s'agit de gazole contenant environ 7% d'ester méthylique d'huile végétal (probablement de colza) ainsi que des additifs habituellement présents dans les carburants commerciaux. La Figure IV-1 présente la température des gaz d'échappement en fonction de différentes charges demandées.

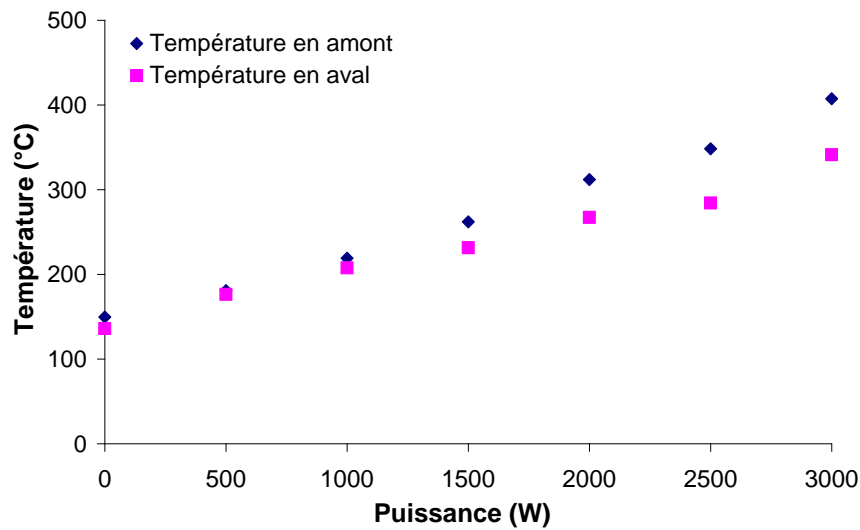


Figure IV-1 : Température des gaz d'échappement en fonction de la charge demandée

Les résultats montrent que la température augmente avec l'augmentation de la charge appliquée au groupe électrogène. Afin de se trouver dans la fenêtre optimale de température en amont comme en aval du catalyseur, entre 250°C et 350°C, des charges de 2000W et 2500 W peuvent être appliquées au groupe électrogène.

Tout d'abord, une étude préliminaire de l'impact de la température sur les émissions de polluants émis par le carburant commercial a été menée. Les analyses ont été réalisées en amont du système de dépollution. La Figure IV-3 présente les émissions de CO₂, O₂, CO, NO_x et HC en fonction de la température.

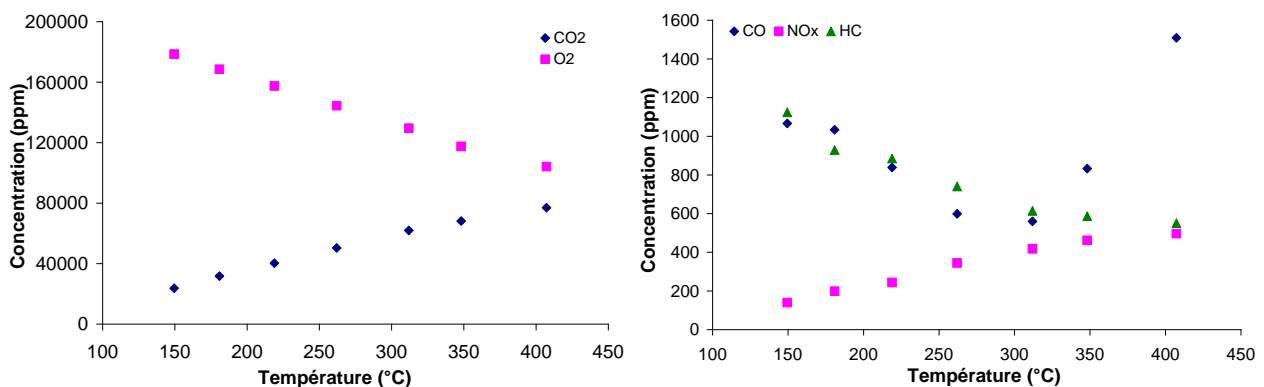


Figure IV-2 : Emissions de CO₂, O₂, CO, NO_x et HC en fonction de la température des gaz d'échappement

Les résultats montrent que les émissions sont dépendantes de la température. Une augmentation des émissions de CO₂ et de NO_x est observée lors de l'augmentation de la température et à l'inverse, une diminution des émissions de O₂ et de HC est visible. Ainsi, conformément à ce qui était

attendu, lors de l'augmentation de la charge demandée au moteur et donc de la température des gaz d'échappement, la combustion dans le moteur est plus complète. Un comportement singulier est observé pour les émissions de CO. En effet, les émissions de CO diminuent jusqu'à 320°C puis une augmentation importante des émissions de CO est observée. Les différentes tendances observées pour les émissions de CO, CO₂, HC et NO_x sont identiques à celles observées par Wang et al.¹ lors de l'utilisation de gazole dans le moteur d'un groupe électrogène utilisé à différentes puissances. La Figure IV-3 présente le détail des émissions de NO et de NO₂ en fonction de la température.

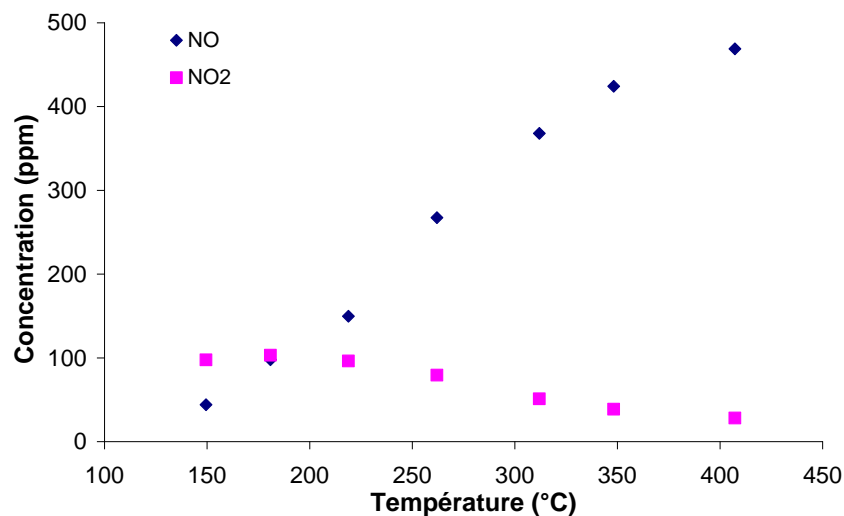
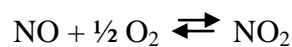


Figure IV-3 : Emissions de NO et NO₂ en fonction de la température des gaz d'échappement

L'augmentation des émissions de NO_x lors de l'augmentation de la température est due à la l'augmentation des émissions de NO formé thermiquement. Simultanément, les émissions de NO₂ diminuent. Le NO₂ est formé selon la réaction suivante :



Les émissions de NO₂ sont dépendantes de l'équilibre thermodynamique de cette réaction. À plus basses températures, l'équilibre thermodynamique de la réaction est déplacé vers la droite et la formation de NO₂ est favorisée. À plus haute température, l'équilibre thermodynamique de la réaction est déplacé vers la gauche ce qui entraîne des émissions de NO plus importantes, comme le montre la Figure IV-3.

Aux vues de ces résultats, nous avons choisi de travailler avec une charge de 5 lampes (2500W) qui correspond à 74% de la puissance maximale du groupe électrogène.

2. Evaluation de l'incertitude des analyses

Afin d'évaluer l'incertitude sur les résultats de mesures des composés gazeux et des particules, une répétition statistique des mesures a été réalisée. Les analyses le permettant ont été répétées dix fois. Ainsi, la moyenne, l'écart type et le coefficient de variation ont été calculés pour les analyses des composés gazeux réalisées grâce à la baie d'analyse MEXA, pour les analyses des particules réalisées sur l'ELPI et pour les analyses réalisées en HPLC. Ces analyses ont été menées sur le carburant de référence, un gazole sans aucun additif noté B0.

La moyenne a été calculée selon la formule suivante :

$$m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

Avec m : la moyenne de la série

y_i : une série de n répétition

n : le nombre de répétition

L'écart type de la série a ensuite été calculé :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - m)^2}$$

Enfin, le coefficient de variation (CV) de la série des valeurs observées a été calculé selon la formule suivante :

$$CV = \frac{s}{m} \times 100$$

Le Tableau IV-1 rassemble les résultats des calculs de moyenne, d'écart type et de coefficient de variation pour les émissions des composés gazeux du B0 avant le catalyseur.

	CO ₂	CO	O ₂	NO	NO _x	NO ₂	HC
m (ppm)	61427	399	125287	373	417	45	573
s (ppm)	3446	30	2788	14	14	6	71
CV (%)	6	7	2	4	3	14	12

Tableau IV-1 : Moyenne (m), Ecart type (s) et coefficient de variation (CV) pour les mesures des composés gazeux

Les coefficients de variation pour les mesures de CO₂, CO, O₂, NO et NO_x sont inférieurs à 7%, ce qui est assez faible et les coefficients de variation des mesures de NO₂ et HC, compris entre 12 et 14% sont acceptables.

L'incertitude sur les résultats d'analyses des particules a ensuite été calculée. Dix mesures du nombre de particules ont été réalisées grâce à l'ELPI avant le catalyseur. Les résultats sont présentés pour chacun des plateaux (Tableau IV-2). Le plateau 1 permet d'analyser les plus petites particules et le plateau 12, les plus grosses. La moyenne et l'écart type sont donnés en particules par cm³.

Plateau	PM 0,1		PM 0,1-1					PM 1-10				
	P. 1	P. 2	P. 3	P. 4	P. 5	P. 6	P. 7	P. 8	P. 9	P. 10	P. 11	P. 12
m (p/cm ³)	2,1E+07	3,2E+07	3,6E+07	1,2E+07	1,7E+06	4,6E+05	9,7E+04	3,2E+04	1,4E+04	6,5E+03	3,9E+03	3,4E+03
s (p/cm ³)	5,2E+06	9,5E+06	1,8E+07	6,4E+06	1,1E+06	3,3E+05	7,6E+04	3,0E+04	1,4E+04	5,8E+03	3,7E+03	3,4E+03
CV (%)	25	30	50	52	65	71	78	95	99	90	93	100

Tableau IV-2 : Moyenne (m), Ecart type (s) et coefficient de variation (CV) pour les mesures des particules pour chacun des plateaux (P)

Les coefficients de variation obtenus pour les différents plateaux sont assez importants. Ces coefficients sont compris entre 25% et 100% en fonction des plateaux. Les plus petites valeurs de CV sont obtenues pour les plateaux permettant d'analyser les particules les plus fines. Ainsi des coefficients de variation compris entre 25% et 30% ont été déterminés pour la mesure des PM 0,1, particules majoritairement présentes dans les gaz d'échappement conformément à ce qui a été décrits dans le paragraphe A.I.2.c du chapitre I. Les coefficients de variation importants observés

sur les plateaux 9 à 12 sont en partie attribués à la présence d'eau venant s'impacter sur ces plateaux et perturbant ces analyses.

Les calculs ont également été réalisés sur les totaux en nombre et en masse (Tableau IV-3).

	Nombre de particules Plateaux 1-12 (p/cm³)	Total en masse Plateaux 1-10 (mg/m³)
m	1,0E+08	391
s	3,2E+07	278
CV (%)	31	71

Tableau IV-3 : Moyenne (m), Ecart type (s) et coefficient de variation (CV) pour les mesures des particules pour les totaux en nombre et en masse

Le calcul de la masse totale de particules a été réalisé sur les 10 premiers plateaux afin de s'affranchir de la perturbation engendrée par l'impaction de gouttelettes d'eau sur les plateaux 11 et 12. Le calcul du coefficient de variation des analyses en nombre et en masse permet de se rendre compte que les mesures réalisées en nombre sont plus précises que celles réalisées en masse.

Pour les mesures des composés carbonylés, l'incertitude liée aux mesures en HPLC a été calculée. Une même solution de 2,4-DNPH a été injectée dix fois afin de calculer le coefficient de variation de l'aire du pic. Un coefficient de variation inférieur à 1% a été obtenu.

Les limites de détection pour les différents composés carbonylés ont été déterminées et sont présentées Tableau IV-4.

	Limite de détection Concentration en carbonyle (µg/L_{sol})
Formaldéhyde	3,7
Acétaldéhyde	4,9
Acroléine/acétone	12,1
Propanal	6,7
Butyraldéhyde	29,5
Benzaldéhyde	38,8

Tableau IV-4 : Limite de détection en HPLC des différents composés carbonylés

Les limites de détection des différents composés ont été déterminées par HPLC en injectant des solutions étalons contenant les hydrazones en concentrations de plus en plus faibles. Les résultats sont exprimés en masse de composé carbonylé par litre de solution.

Dans la suite de ce chapitre, les résultats des analyses des composés gazeux, des particules et des composés carbonylés sont des moyennes de trois mesures et l'ensemble des résultats sera donné en sous entendant les valeurs de coefficient de variation qui leur sont attribuées.

II. Evaluation des polluants émis par les différents carburants

Dans cette première partie, l'impact de l'ajout de biodiesel dans un carburant va être étudié. Les biodiesels suivant ont été étudiés en mélange:

- un carburant de référence issu du pétrole (B0)
- des esters méthylique d'huile de soja (EMS) en mélange à 7%, 20% et 50%, noté B7 soja, B20 soja et B50 soja respectivement dans la suite du manuscrit.
- des esters méthylique d'huile de colza (EMC) également en mélange à 7%, 20% et 50%, noté B7 colza, B20 colza et B50 colza respectivement dans la suite du manuscrit.
- des esters éthyliques d'huile de friture végétale (EEHV) en mélange à 7% et 20%, appelé B7 EEHV et B20 EEHV dans la suite du manuscrit.

Les tests présentés dans cette partie ont été réalisés en amont du catalyseur avec une charge demandée au groupe électrogène de 2500W.

1. Le monoxyde de carbone et les hydrocarbures

La Figure IV-4 présente les émissions de monoxyde de carbone (CO) en ppm et les barres d'erreurs associées pour les différents carburants étudiés.

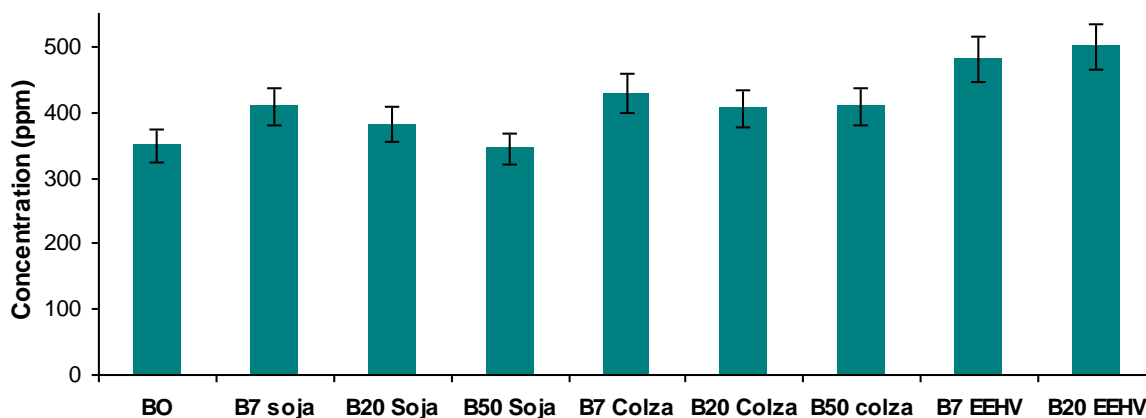


Figure IV-4 : Influence du carburant sur les émissions de monoxyde de carbone

Les résultats montrent une augmentation générale de la concentration en CO dans les émissions lors de l'ajout de biocarburant, quel que soit leur nature. La plus forte augmentation est observée avec l'utilisation d'EEHV. En effet, une augmentation de 38% par rapport aux émissions de B0 est obtenue avec du B7 EEHV, alors que les augmentations avec le B7 soja et le B7 colza sont de 17% et 22% respectivement.

L'introduction d'une concentration en EMS ou EMC croissante dans le gazole semble conduire à une diminution des émissions moyennes de CO et ce malgré un coefficient de variation de 7% sur les émissions de CO. Ce phénomène est particulièrement visible lors de l'utilisation d'EMS. En effet, l'introduction de 7% d'EMS dans le B0 entraîne une augmentation de 17% de la fraction volumique de CO dans l'effluent. Cette augmentation est de 9% lors de l'utilisation de B20 soja et des émissions équivalentes à celles du B0 sont observées pour le B50 soja. Suivant la même tendance, les résultats des analyses réalisées avec les EMC présentent une augmentation de 22% pour le B7 colza, et des augmentations équivalentes d'environ 17% pour les B20 colza et B50 colza. Le comportement des EEHV est différent puisqu'une augmentation des émissions de CO est observée avec l'augmentation de la concentration en EEHV, passant d'un pourcentage d'augmentation de 38% par rapport aux émissions de B0 lors de l'utilisation de B7 EEHV à un pourcentage d'augmentation de 43% lors de l'utilisation de B20 EEHV.

Les résultats des émissions d'hydrocarbures (HC) lors de l'utilisation des différents carburants sont présentés Figure IV-5.

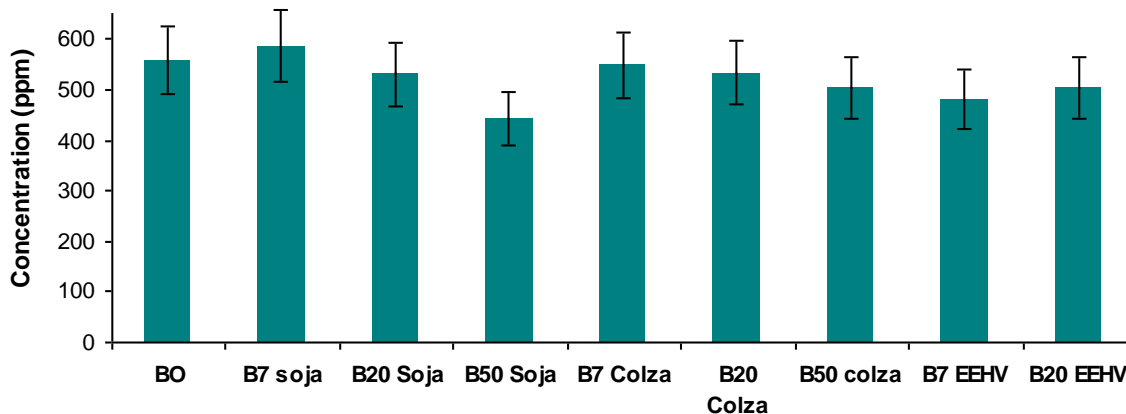


Figure IV-5 : Influence du carburant sur les émissions d'hydrocarbures

Compte tenu du coefficient de variation, il semble que l'introduction d'esters méthyliques dans le B0 à hauteur de 7 ou 20% ne modifie pas les émissions de HC. Cependant, comme il a été observé pour les émissions de CO, les émissions de HC diminuent lorsque la concentration en esters méthyliques augmente. Ainsi, en présence de 50% d'EMS, une diminution significative de 21% des émissions de HC par rapport à la référence B0 est observée. De façon surprenante par rapport aux résultats obtenus à partir de l'analyse des émissions de CO, l'introduction d'EEHV présente un impact positif sur les émissions HC. Une diminution de la concentration en HC dans les gaz d'échappement de 14% et 10% a été mesurée en présence de 7% et 20% d'EEHV respectivement.

Afin de mieux comprendre ces résultats, un indice de combustion (I_c) a été calculé selon la formule :

$$I_c = \frac{(HC + CO)}{CO_2} \times 100$$

Cet indice permet d'évaluer la qualité de la combustion. Lorsque cet indice diminue, il est possible de conclure sur l'amélioration de la combustion. Le Tableau IV-5 rassemble les valeurs de cet indice en fonction du carburant.

Carburant	Ic
B0	15,9
B7 soja	16,3
B20 soja	15,2
B50 soja	13,1
B7 colza	16,4
B20 colza	15,5
B50 colza	15,1
B7 EEHV	13,8
B20 EEHV	15,1

Tableau IV-5 : Indice de combustion en fonction du carburant

Cet indice permet de mettre en évidence que lors de l'augmentation de la part d'EMS et d'EMC dans les carburants, la combustion est améliorée. En effet, cet indice passe de 16,3 à 13,1 lorsque l'on passe du B7 soja au B50 soja et de 16,4 à 15,1 lorsque l'on passe du B7 colza au B50 colza. Cette amélioration de la combustion des carburants contenant des EMS et EMC, par rapport à la combustion du B0, peut être attribuée à l'oxygène présent dans les molécules d'esters méthyliques². En effet, le taux d'oxygène présent dans le carburant augmente avec l'augmentation de la part d'esters méthyliques introduit.

Dans le cas des EEHV, une diminution de l'Ic est observée par rapport à l'Ic du B0, puis une augmentation de celui-ci est observée avec l'augmentation de la teneur en EEHV.

L'étude bibliographique présentée dans le premier chapitre de ce manuscrit a montré qu'il est difficile d'établir des relations entre les émissions de CO et de HC et les propriétés physiques et chimiques des carburants. Cependant, deux paramètres semblent particulièrement influencer les émissions de CO et de HC : la teneur en oxygène dans le carburant et l'indice de cétane, directement corrélé à la densité du carburant³. La plupart des études menées sur banc moteur ou à rouleaux, en absence de système de post-traitement, observent une diminution des émissions des émissions de CO et HC avec l'utilisation de biocarburants⁴⁻⁶. Ces auteurs attribuent cet effet positif des biocarburants à leur teneur en oxygène plus importante et à leur plus faible volatilité. Inversement, Valente et al.³, observent une augmentation des émissions de CO et de HC lors de l'utilisation d'esters méthyliques de soja à 5%, 20%, 35%, 50% et 85% en mélange avec du gazole dans le moteur d'un groupe électrogène. Ils expliquent l'augmentation des émissions de CO par l'augmentation de la viscosité engendrée par l'introduction des huiles végétales. Cette augmentation

de la viscosité entraîne une vaporisation du carburant plus difficile par rapport à la vaporisation d'un gazole classique. Il en résulte des zones localement riches qui provoquent une augmentation des émissions de CO générées pendant la combustion due à un manque d'oxygène localement.

Les caractérisations des différents carburants, présentées paragraphe III.2 du chapitre II, révèlent une augmentation de la viscosité selon l'ordre suivant : B0 < EMS < EMC < EEHV. La viscosité des EEHV étant deux fois plus importante que celle du B0 de référence.

Il semble donc que l'augmentation de la viscosité et l'augmentation de la teneur en oxygène lors de l'ajout de biocarburants aient des effets inverses sur les émissions de CO et de HC. Ainsi, il semble que lors de l'ajout d'esters méthyliques en faible quantité (7%), l'impact de l'augmentation de la viscosité soit plus important que celui de l'augmentation de la teneur en oxygène. Avec l'augmentation du taux d'esters méthyliques, l'impact positif de la teneur en oxygène sur la combustion augmente, entraînant ainsi une diminution des émissions de CO et HC.

L'indice de combustion (I_c) mesuré avec le B50 soja, plus faible que celui mesuré avec le B50 colza, peut être attribué au fait que les EMS possèdent une teneur en oxygène (9,99%) plus importante que les EMC (8,38%). Cette hypothèse peut être proposée car la viscosité de ces deux biocarburants est très proche (4,42 cSt pour les EMS et 4,55 cSt pour les EMC).

Le comportement des EEHV est quant à lui différent. Les émissions importantes de CO peuvent être attribuées à la viscosité plus élevée (6,53 cSt) de ce carburant. Cependant, les émissions de HC, plus faibles que celles mesurées avec le B0, ne suivent pas la même tendance. Il semble donc que le mécanisme de combustion des EEHV soit différent de celui des esters méthyliques.

2. Les oxydes d'azote

Comme le montre la Figure IV-6, l'introduction de biocarburants dans le moteur du groupe électrogène n'impacte pas significativement les émissions de NOx. Il est à noter que la température des gaz d'échappement lors de ces analyses ne varient que très peu. En effet, sur l'ensemble des tests, la température moyenne est de $308 \pm 4^\circ\text{C}$ en amont du catalyseur.

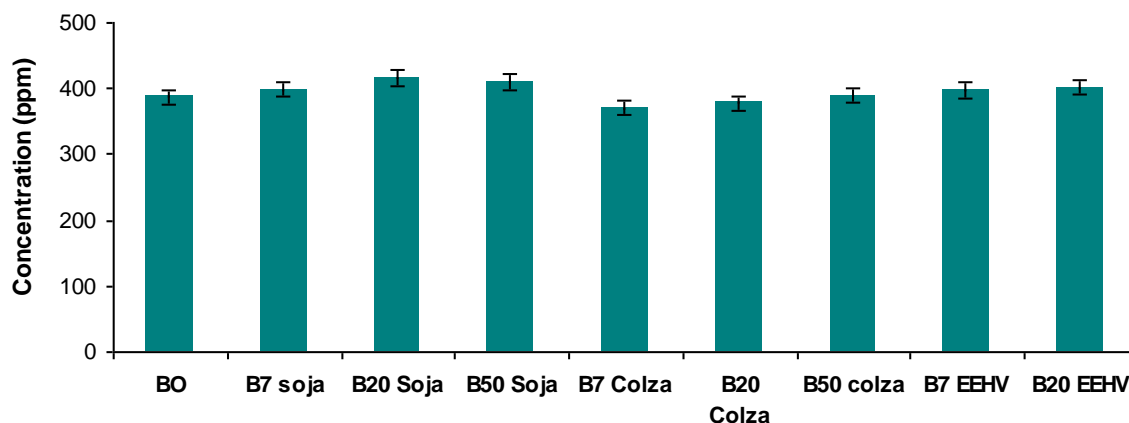


Figure IV-6 : Influence du carburant sur les émissions d’oxydes d’azote

Il semble cependant que les émissions de NOx augmentent légèrement lors de l’augmentation du taux d’esters méthyliques présent dans le carburant. Des différences sont observées lorsque l’on s’intéresse aux émissions de NO et de NO₂. Bien que les émissions de NO soient largement supérieures aux émissions de NO₂, et représentent entre 89% et 93% des émissions de NOx, une comparaison du rapport NO/NO₂ (Tableau IV-6) se révèle intéressante.

Carburant	NO/NO ₂
B0	8,8
B7 soja	8,7
B20 soja	9,6
B50 soja	10,5
B7 colza	8,4
B20 colza	11,8
B50 colza	11,7
B7 EEHV	12,5
B20 EEHV	10,6

Tableau IV-6 : Rapport NO/NO₂ et température des gaz d’échappement en fonction du carburant

Avec l’augmentation de la concentration en EMC et EMS, le rapport NO/NO₂ augmente, conséquence de l’augmentation des émissions de NO et de la diminution des émissions de NO₂. En effet, de légères augmentations des émissions de NO de 8% et 3% sont observées lors de l’utilisation des B50 soja et B50 colza respectivement. Et des diminutions des émissions de NO₂ de 10% et 22% sont observées lors de l’utilisation des B50 soja et B50 colza respectivement.

Une étude réalisée par McCormick et al⁷ révèle que la densité du carburant impacte directement les émissions de NOx. Plus la densité augmente, plus les émissions de NOx sont importantes. Lors de l'analyse des carburants, il a été observé que le B0 présente la densité la plus faible (0,795) et que les différents esters présentent des densités supérieures à 0,834.

Une augmentation de la densité due à l'introduction de biodiesel dans le B0 peut donc expliquer l'augmentation des émissions de NOx observée.

3. Les composés organiques

Les gaz d'échappement émis par la combustion du B0, des trois mélanges contenant des EMC et des mélanges contenant des EMS ont été entraînés à travers des cartouches contenant du Tenax afin de piéger les composés organiques volatils présents dans les gaz. Les cartouches ont ensuite été désorbées et analysées par CPG/SM équipée d'un thermodésorbeur. Les carbonyles présents dans les gaz d'échappement ont également été prélevés par barbotage dans une solution de 2,4-DNPH. La faible quantité d'EEHV que nous avons de disponible ne nous a pas permis de réaliser ces analyses.

a) Les composés organiques volatils

Une liste détaillée des composés émis par le B0 se trouve en annexe 5. Plus de 90 composés ont été identifiés. La Figure IV-7 présente le chromatogramme des émissions de COV émis par le B0 obtenu lors de l'analyse en CPG/SM.

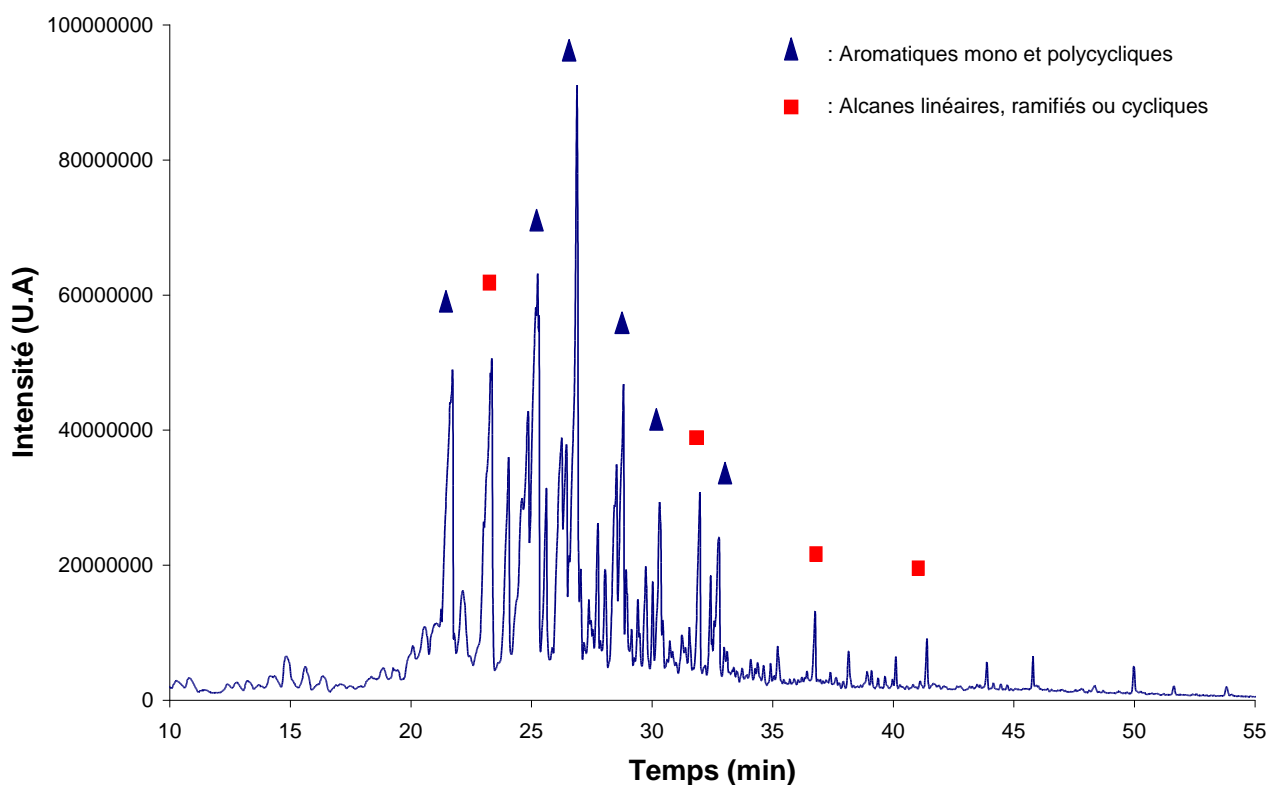


Figure IV-7 : Chromatogramme des émissions de COV émis lors de la combustion de B0 obtenue par analyses CPG/SM

Les différents composés organiques identifiés ont été regroupés par famille de composés afin de faciliter l'analyse des résultats. La distribution molaire des espèces présentes dans les gaz d'échappement du B0 avant le système de dépollution est présentée Tableau IV-7.

	B0	B7 soja	B20 soja	B50 soja	B7 colza	B20 colza	B50 colza
Hydrocarbures aromatiques mono- et polycycliques	65	72	67	44	69	66	28
Alcanes linéaires, ramifiés et cycliques	26	14	18	21	20	21	27
Alcènes linéaires, ramifiés et cycliques	3,6	3,3	3,0	15	2,9	3,2	16
Esters	0,2	3,7	5,0	11	3,1	3,0	12,0
Autre espèces (alcynes, alcool, acides, carbonyles...)	5,2	6,4	9,3	9,0	5,0	6,7	17,6

Tableau IV-7 : Distribution molaire des espèces présentes dans les gaz d'échappement des différents carburants avant le système de dépollution

Les composés observés présentent entre 6 et 20 carbones. Ceci est dû à la technique d'échantillonnage utilisée (cartouches Tenax) qui permet d'observer ce type de composés.

Les composés émis en plus grande quantité par la combustion des différents carburants sont les hydrocarbures aromatiques mono- et polycycliques. Il s'agit principalement de composés dérivés du benzène. Des émissions de toluène, naphtalène et dérivés du naphtalène ont également été observées. Pour le B0, les hydrocarbures aromatiques mono- et polycycliques représentent 65% des émissions de COV observées. Les alcanes linéaires, ramifiés et cycliques représentent 26% des émissions de COV. Les alcènes représentent 3,6% des émissions de COV observées. Enfin, différentes espèces comme des acides, des alcools, des alcynes, des carbonyles, des esters et des composés chlorés ont été observé en plus faible quantité. Ces résultats sont en accord avec les résultats de l'étude présentée par Caplain et al⁸. Lors d'une étude sur 13 véhicules Diesel suivant la norme Euro 3, alimentés par du carburant gazole commercial, les auteurs ont observé que 54% à 75% des émissions de COV sont des hydrocarbures aromatiques, 18% à 31% des COV émis sont des alcanes linéaires ou fonctionnalisés et 2% à 6,4% sont des alcènes linéaires ou fonctionnalisés.

Lors de l'ajout de biodiesel dans le carburant, les résultats montrent que la distribution des espèces émises évolue mais que les composés principalement émis sont toujours des hydrocarbures aromatiques mono- et polycycliques et des alcanes linéaires, ramifiés et cycliques. Les résultats montrent que la quantité d'alcènes émis augmente de manière importante lors de l'utilisation de B50 soja et de B50 colza. En effet, les émissions d'alcènes représentent 3,6% des émissions de COV du B0 et plus de 15% pour les émissions de COV des B50 testés. Ceci est une conséquence du plus grand degré d'insaturations des biodiesels par rapport à un gazole conventionnel.

Lors de l'ajout de biocarburant, une augmentation des émissions d'esters est observée. La présence d'esters dans les gaz d'échappement est directement reliée à la composition du carburant. Plus il y a d'esters méthyliques dans le carburant, plus il y a d'esters méthyliques à l'échappement.

Une augmentation des « autres espèces » est également observée lors de l'augmentation de la quantité de biocarburant. Celle-ci est due à l'augmentation des composés oxygénés comme les alcools, conséquence des atomes d'oxygènes présents dans les molécules d'esters.

b) Les composés carbonylés

Dans ce paragraphe, les composés carbonylés ayant entre 1 et 7 carbones vont être au centre de l'attention. Ces composés carbonylés ont été piégés dans une solution de 2,4-DNPH et la solution obtenue a été analysée par HPLC.

Après une étude bibliographique, il a été choisi d'analyser sept composés carbonylés : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acroléine, l'acétone, le propanal, le butyraldéhyde et le benzaldéhyde. La Figure IV-8 rassemble les résultats des analyses des émissions de composés carbonylés détectés dans les gaz d'échappement des différents carburants.

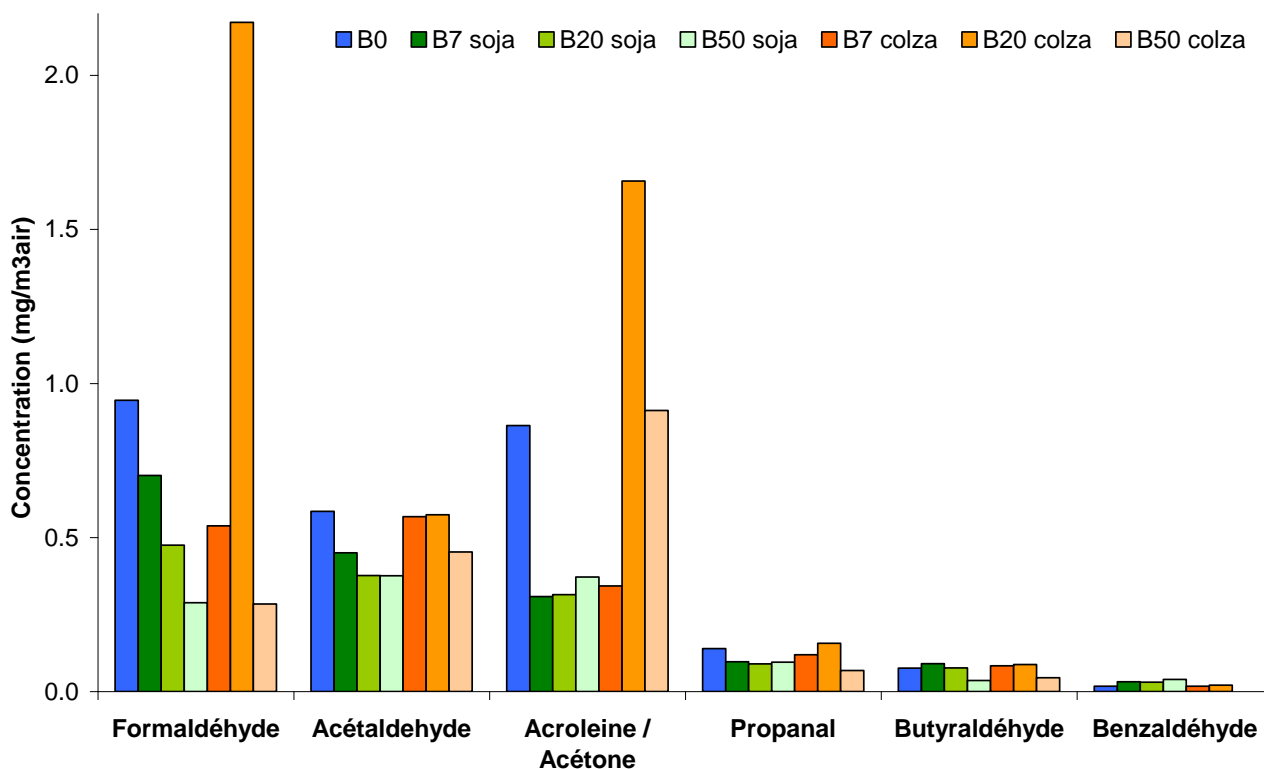


Figure IV-8 : Emissions de composés carbonylés dans les gaz d'échappement

L'acroléine et l'acétone ont été analysés et quantifiés ensemble car leur séparation s'est révélée délicate lors des analyses en HPLC.

Les résultats montrent que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acroléine/acétone sont les composés majoritairement présents quel que soit le carburant utilisé. Ils représentent entre 86% et 94% en masse des émissions de carbonyles pour les différents carburants. Le formaldéhyde est le composé majoritairement émis par la combustion du B0, B7 soja et le B20 colza et représente 36%, 42% et 47% respectivement des émissions de composés carbonylés. Lors de l'augmentation de la quantité d'EMS introduite dans le carburant, un changement dans la distribution des carbonyles est observé. Avec le B7 soja, les émissions de formaldéhyde représentent 42% des émissions totales de composés carbonylés et les émissions d'acroléine/acétone représentent 18% des émissions. Avec le B20 soja, les émissions de formaldéhydes représentent 35% des émissions de carbonyles et les émissions d'acroléine/acétone représentent 23% des émissions. Lors de l'utilisation de B50 soja, cette tendance s'inverse et les émissions de formaldéhyde ne représentent plus que 24% des émissions totales de composés carbonylés et les émissions d'acroléine/acétone représentent 31%

des émissions. Cette même tendance est également observée lors de l'introduction d'esters méthyliques de colza.

L'ajout de biodiesel dans le carburant semble avoir un effet positif sur les émissions de carbonyles, entraînant une diminution de la masse de composés carbonylés émis par rapport aux émissions du B0. Ainsi, des pourcentages de réduction en masse de 36%, 48% et 54% ont été observés lors de l'utilisation de B7 soja, B20 soja et B50 soja. L'ajout d'esters méthyliques de colza entraîne également une diminution des émissions de composés carbonylés de 36% et 33% pour le B7 colza et B50 colza respectivement. Un comportement particulier est observé pour le B20 colza. Une augmentation de 78% de la quantité de composés carbonylés est observée. Il est donc difficile de conclure sur l'impact de l'ajout d'esters méthyliques de colza sur les émissions de composés carbonylés.

D'après l'étude bibliographique menée dans le premier chapitre de cette thèse, il est difficile de conclure quant à l'impact des biocarburants sur les émissions de composés carbonylés. Toutefois, une diminution de la quantité de carbonyles émis a également été observée par Karavalakis et al.⁴. Ces auteurs proposent deux hypothèses pour expliquer la diminution des émissions de composés carbonylés. La première est relative à la composition des biocarburants. Le formaldéhyde provenant de la combustion incomplète des hydrocarbures aliphatiques saturés, si la composition du carburant diminue en hydrocarbures aliphatiques saturés, alors les émissions de formaldéhydes diminuent. Lors de l'analyse des carburants dans le chapitre II, il a été mis en évidence que les esters méthyliques sont composés principalement de chaînes carbonées insaturées. De plus, l'analyse des émissions de COV présentée dans le paragraphe précédent met en évidence une diminution des émissions d'alcane linéaires, ramifiés et cycliques et une augmentation des émissions d'alcènes linéaires, ramifiés et cycliques lors de l'utilisation de biocarburants. La deuxième explication permettant de comprendre la diminution des émissions de composés carbonylés est la suivante : la décomposition des esters par décarboxylation pourrait réduire la probabilité de former des intermédiaires de combustion oxygénés par rapport à la combustion de gazole.

Il est à noter que jusqu'à présent les études sur les émissions de composés carbonylés ont été réalisées sur des bancs moteurs ou des bancs à rouleaux et qu'aucune étude sur les émissions de composés carbonylés émis par des groupes électrogènes n'a été réalisée. Bien que dans la littérature, les résultats soient controversés, les résultats de notre étude montrent que les biocarburants entraînent une diminution des émissions des composés carbonylés les plus petits, également les plus nocifs.

4. Les particules

Dans ce paragraphes, nous allons nous intéresser aux particules ayant un diamètre géométrique compris entre 30 nm et 10 µm. Ces particules ont été étudiées en nombre et en masse pour les différents carburants (Figure IV-9).

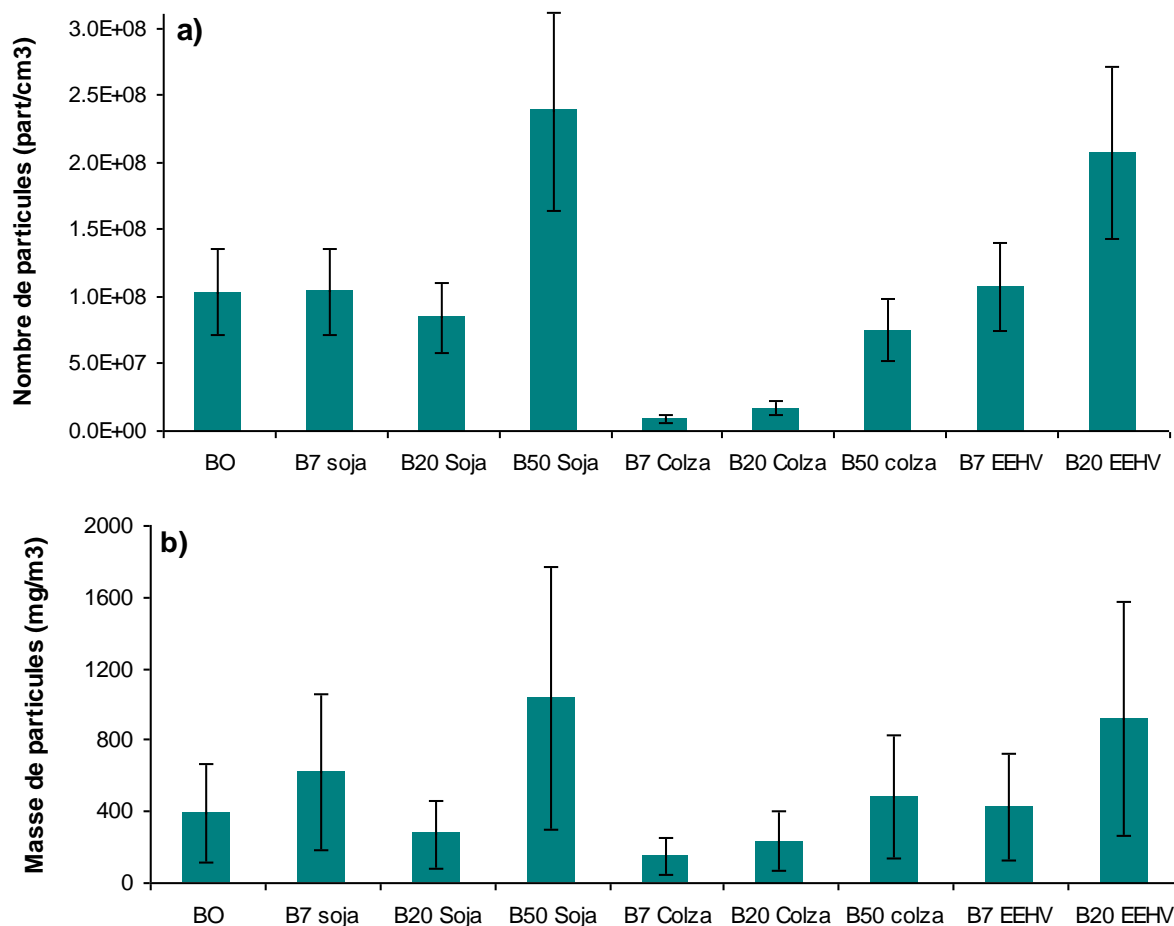


Figure IV-9 : Influence du carburant sur a) le nombre de particules émises et b) la masse de particules émises

Les résultats montrent que l'introduction d'esters méthyliques de soja en faible quantité (7% et 20%) n'influence que faiblement les émissions de particules en nombre. Cependant, une forte augmentation des émissions de particules en nombre, de 130%, est observée lors de l'utilisation de B50 soja par rapport aux émissions de particules du B0.

L'ajout d'esters méthyliques de colza diminue fortement les émissions de particules. Des diminutions du nombre de particules de 91%, 84% et 28% ont été enregistrées lors de l'ajout de 7%, 20% et 50% d'EMC respectivement.

L'introduction d'EEHV dans le réservoir entraîne une augmentation du nombre de particules émises de 4% et 100% lors de l'utilisation de B7 EEHV et de B20 EEHV. Pour tous les biocarburants

testés, il est à noter que l'augmentation du pourcentage d'introduction des biocarburants, entraîne une augmentation du nombre de particules émises.

Si l'on regarde les résultats des émissions de particules en masse, on peut voir que les résultats suivent les variations du nombre de particules. Une différence de pourcentages est toutefois observée. Ces différences proviennent d'une différence de la distribution des particules en fonction de leur taille. La Figure IV-10 présente l'influence de l'introduction des biocarburants sur la distribution en nombre des particules pour les EMS (a), EMC (b) et EEHV (c). Les PM 0,1 sont les particules ayant un diamètre géométrique inférieur à 0,1 μm et les PM 0,1-1 sont les particules ayant un diamètre géométrique compris entre 0,1 et 1 μm . Il est a noté que, pour tous les carburants étudiés, plus de 99% du nombre de particules émises a une taille inférieure à 1 μm (PM 1).

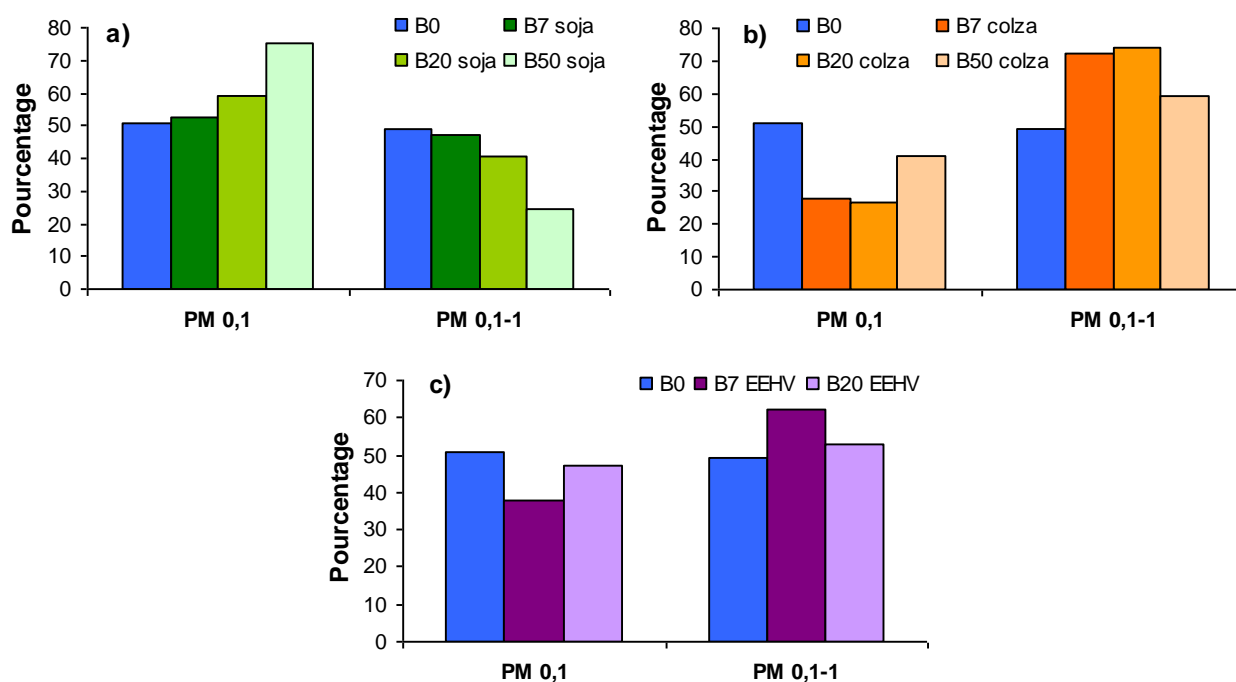


Figure IV-10 : Influence sur la distribution en nombre des particules émises par a) les EMS, b) les EMC et c) les EEHV

Lors de l'introduction d'EMS dans le carburant, une augmentation de la part des PM 0,1 émises est observée par rapport aux émissions du B0. En effet, le pourcentage de PM 0,1 émises par le B0 est de 51% et lors de l'utilisation de B7 soja, B20 soja et B50 soja, la part des PM 0,1 est de 53%, 59% et 76% respectivement. À l'inverse, l'introduction d'EMC et d'EEHV entraîne une diminution du pourcentage de PM 0,1 émises et une augmentation des plus grosses particules dont le diamètre géométrique est compris entre 0,1 et 1 μm . Quel que soit le biocarburant utilisé, l'augmentation du pourcentage d'introduction de celui-ci entraîne une augmentation du pourcentage de PM 0,1 émises.

En lien avec les résultats de la littérature⁹⁻¹¹, il est possible de conclure que l'augmentation de la teneur en biodiesel dans les carburants favorise la formation de particules plus petites.

Bien que la littérature propose des résultats différents sur l'impact des biocarburants sur le nombre total de particules, tous s'accordent sur le fait que l'introduction des biocarburants entraîne une diminution du diamètre des particules dû à un changement de leur nature chimique. En effet, une augmentation de la fraction organique soluble (SOF) et une diminution du noyau solide des particules sont observées lors de l'utilisation de biocarburants.

III. Impact du changement de carburant sur le système de post traitement

Dans cette partie, les analyses avant et après catalyseurs sont comparées. Ces mesures ont été réalisées afin de définir l'impact de la nature du carburant sur l'efficacité du système de post traitement « Diesel Particulate NOx Reduction » (DPNR). Il est à noter que la fonction du catalyseur permettant la réduction des émissions de NOx a été inhibée. En effet, aucun système permettant de passer d'une phase pauvre à une phase riche n'a été installé sur la ligne d'échappement. Les sites d'adsorption des NOx sont donc considérés comme saturés.

1. La fonction d'oxydation

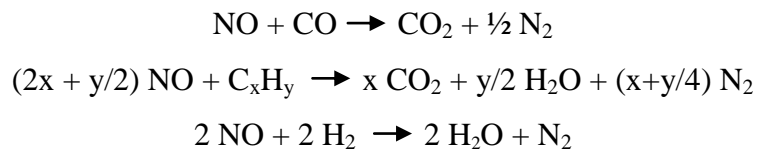
a) Les composés gazeux

Afin d'observer l'influence des biocarburants sur la capacité d'oxydation du DPNR, les rapports des émissions de NO_x et de HC en amont sur les émissions en aval du catalyseur ont été calculés et regroupés dans le Tableau IV-8. Les rapports NO sur NOx en amont et en aval du catalyseur sont également présentés. Il est à noter que les émissions de CO observées en amont du catalyseur ont été totalement oxydées.

Carburant	$\frac{NO_{\text{amont}}}{NOx_{\text{amont}}}$	$\frac{NO_{\text{aval}}}{NOx_{\text{aval}}}$	$\frac{NOx_{\text{amont}}}{NOx_{\text{aval}}}$	$\frac{HC_{\text{amont}}}{HC_{\text{aval}}}$
B0	0,90	0,22	0,97	14
B7 soja	0,90	0,26	1,08	32
B20 soja	0,91	0,24	1,08	52
B50 soja	0,92	0,23	1,05	71
B7 colza	0,90	0,21	1,00	226
B20 colza	0,92	0,21	1,06	186
B50 colza	0,92	0,22	1,06	54
B7 EEHV	0,93	0,37	1,00	140
B20 EEHV	0,92	0,35	1,00	671

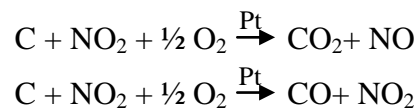
Tableau IV-8 : Rapport des émissions amont/aval des différents gaz analysés

Les résultats montrent que la fonction d'oxydation du DPNR est très efficace quel que soit le carburant utilisé. En effet, la totalité des émissions de CO ont été oxydées en CO₂ et l'analyse des émissions de HC montre une diminution de 93% à 99,8% de leurs émissions entre les analyses avant et les analyses après le catalyseur. Le plus faible taux de conversion est obtenu pour le B0 et le plus important a été obtenu avec le B20 EEHV. Il est intéressant de noter que l'oxydation des HC dans le DPNR est plus importante lors de l'utilisation des biocarburants. En présence d'EMS et d'EEHV, le taux d'oxydation croît avec la teneur en biodiesel. Cette activité de la fonction d'oxydation est également observée lors du calcul NO/NOx en amont et en aval du catalyseur. Ainsi, avant le catalyseur, le rapport NO/NOx est compris entre 0,90 et 0,93. La majorité des NOx émis se trouve sous la forme de NO. Après catalyseur, le rapport NO/NOx est compris entre 0,21 et 0,37, indiquant que le NO présent dans les émissions avant le catalyseur a été oxydé en NO₂ sur les sites platine du catalyseur d'oxydation. Ainsi, en moyenne plus de 70% des émissions de NO présentes initialement dans les gaz d'échappement sont converties en NO₂ en sortie du DPNR. Le calcul du rapport $NOx_{\text{Amont}}/NOx_{\text{Aval}}$ permet de mettre en évidence une diminution jusqu'à 8% des émissions de NOx entre les émissions en amont du catalyseur et les émissions en aval lors de l'utilisation de biocarburants. Cette faible diminution des émissions peut être expliquée par un milieu localement riche qui entraîne la réduction d'une petite quantité de NOx selon les réactions suivantes :

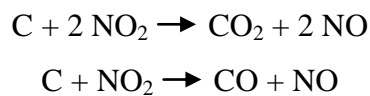


Ces réactions ont lieu à de hautes températures proches de 500°C. Ces températures peuvent être atteintes localement grâce aux réactions d'oxydation des suies au sein du filtre à particules. Ces réactions exothermiques catalysées par le platine sont les suivantes¹² :

- les réactions coopératives, prépondérantes



- Les réactions directes



Cette diminution des émissions de NOx peut également être expliquée par l'adsorption des NOx à la surface des suies.

b) Les composés organiques volatils

Les analyses qualitatives des composés organiques volatils (COV) réalisées en amont et en aval du système DPNR ont été comparées (Figure IV-11).

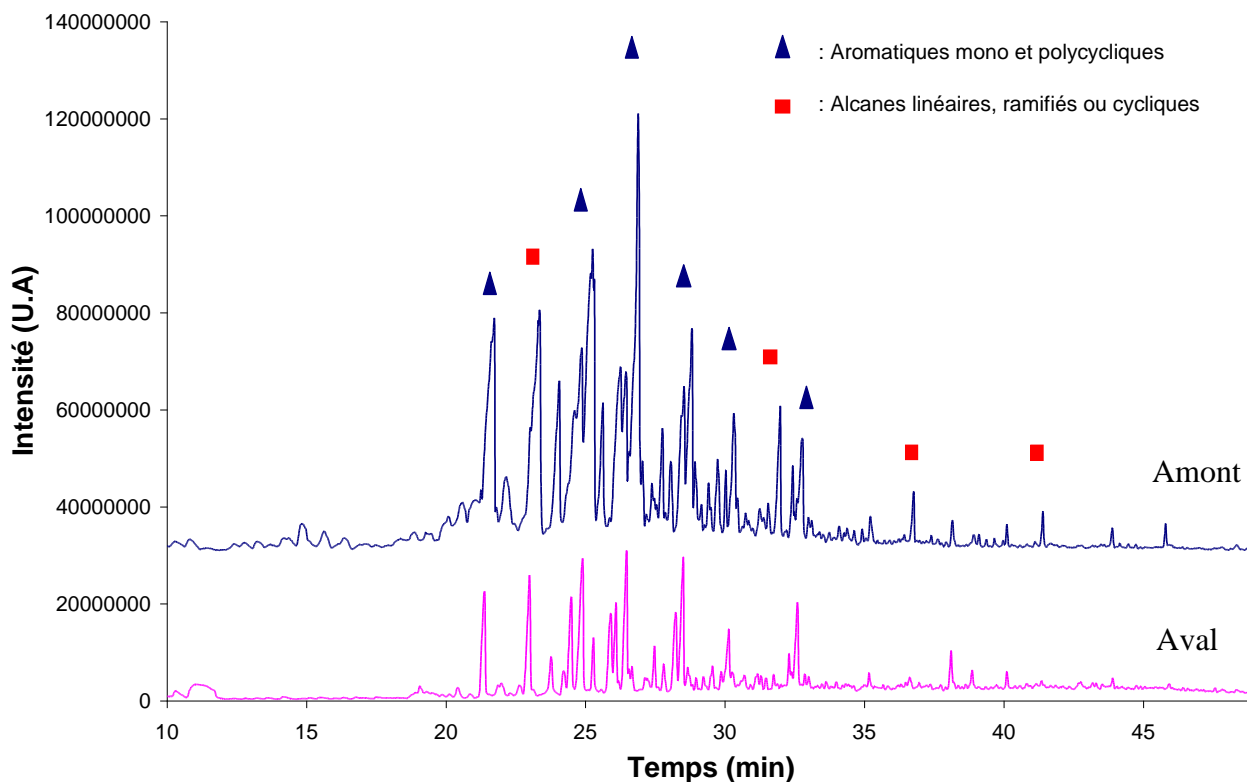


Figure IV-11 : Chromatogramme des émissions de COV émises avant et après le catalyseur lors de la combustion de B0 obtenu par analyse en CPG/SM.

En accord avec les résultats précédents, les analyses montrent que la quantité de COV émis par les différents carburants après le catalyseur est plus faible que la quantité de COV présente en amont du catalyseur. La quantité d'hydrocarbures aromatiques émise est diminuée d'un facteur trois et cette diminution est plus importante pour les autres composés (alcanes, alcènes...). La distribution des émissions de COV présente des différences en amont et en aval du catalyseur. Le pourcentage de variation est présenté dans le Tableau IV-9 pour les différents carburants.

	B0	B7 soja	B20 soja	B50 soja	B7 colza	B20 colza	B50 colza
Hydrocarbures aromatiques mono- et polycycliques	80	48	47	71	68	48	35
Alcanes linéaires, ramifiés et cycliques	10	36	38	16	26	37	37
Alcènes linéaires et ramifiés et cycliques	1,5	2,3	2,3	2,1	1,5	2,0	4,4
Esters	1,4	5,9	4,2	5,7	1,8	0,8	4,6
Autre espèces (alcynes, alcool, acides, carbonyles...)	6,9	8,2	8,6	4,9	2,4	12	19

Tableau IV-9 : Distribution molaire des espèces présent dans les gaz d'échappement des différents carburants après le système de dépollution

En aval du catalyseur, comme en amont, les espèces observées majoritairement sont des hydrocarbures aromatiques et des alcanes. En effet, ces espèces représentent plus de 70% des COV analysés en aval du catalyseur.

La comparaison des résultats amont et aval permet d'observer une augmentation de la part d'hydrocarbures aromatiques lors de l'augmentation de la teneur en biodiesel dans les carburants. Ainsi, lors de l'ajout de 7% d'EMS, une diminution de 33% de la part des hydrocarbures aromatiques, entre l'amont et l'aval du catalyseur, est observée et lors de l'ajout de 50% d'EMS, une augmentation de 60% est observée. Cette même tendance est observée lors de l'ajout d'EMC.

Entre les mesures en amont et en aval du catalyseur, une diminution de la part des émissions d'alcène est observée. Ceci est dû à une grande réactivité de ces composés sur le catalyseur.

La teneur en esters diminue dans les gaz d'échappement en aval du DPNR, sauf pour les émissions du B0 et du B7 soja.

c) Les composés carbonylés

Des analyses de piégeage des composés carbonylés ont été réalisées avant et après le catalyseur. La Figure IV-12 présente les résultats obtenus après le DPNR pour les différents carburants.

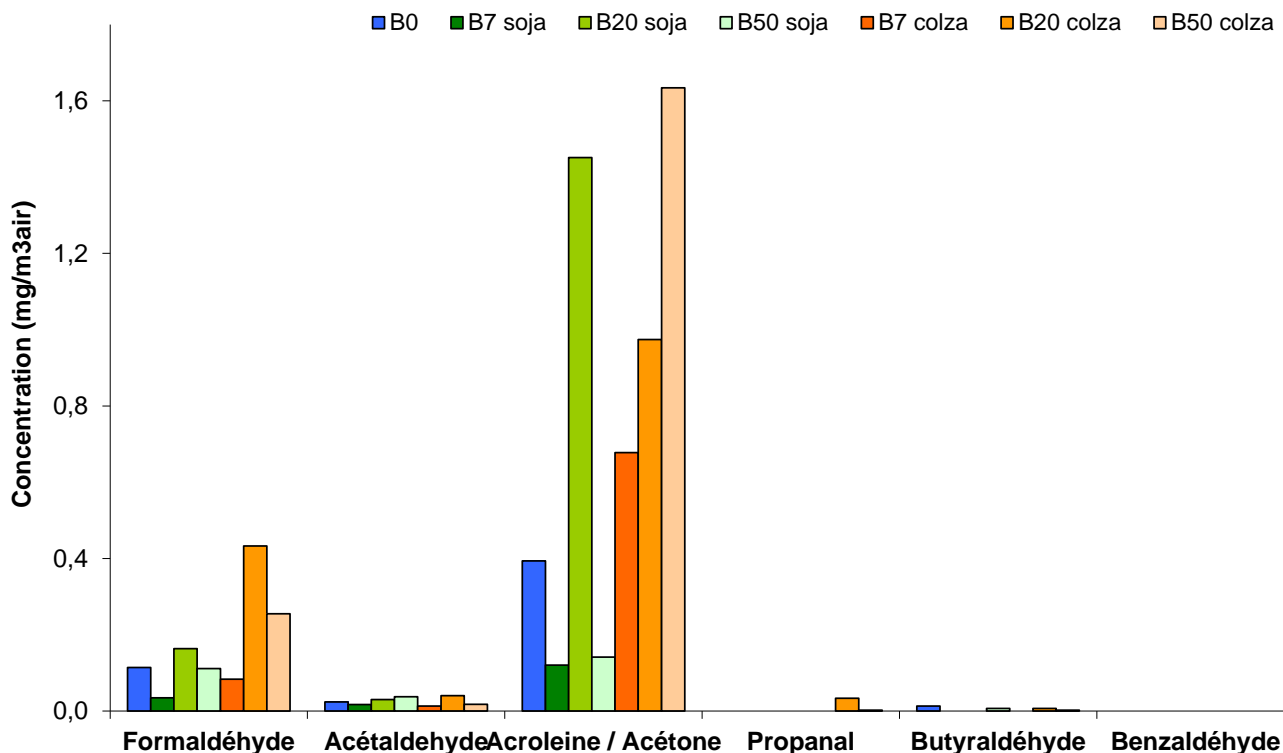


Figure IV-12 : Analyse des composés carbonylés après le DPNR pour les différents carburants

Après le catalyseur, la distribution des espèces est sensiblement différente de la distribution en amont du DPNR. En effet, la part d'acroléine/acétone augmente et atteint entre 48% et 88% des émissions de carbonyles alors qu'elle ne représentait que 18% à 52% des émissions avant le DPNR pour les différents carburants. Ainsi, le formaldéhyde, l'acroléine et l'acétone représentent entre 97% et 100% des émissions de carbonyles après le DPNR. Les quelques pourcents restant englobent les émissions d'acétaldéhyde, de propanal et de butyraldéhyde. Le benzaldéhyde n'est plus observé dans les émissions après le DPNR. Le Tableau IV-10 présente les pourcentages de variation entre l'amont et l'aval du catalyseur en fonction des différents composés et des différents carburants.

Carburant	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acroléine / Acétone	Propanal	Butyraldéhyde	Benzaldéhyde	Masse totale
B0	-88	-96	-54	-100	-83	-100	-79
B7 soja	-95	-96	-61	-100	-100	-100	-90
B20 soja	-65	-92	361	-100	-100	-100	21
B50 soja	-61	-90	-62	-100	-81	-100	-75
B7 colza	-84	-98	98	-100	-100	-100	-54
B20 colza	-80	-93	-41	-78	-92	-100	-68
B50 colza	-10	-96	79	-96	-94	-	8

Tableau IV-10 : Pourcentage de variation des émissions de composés carbonylés entre l’amont et l’aval du catalyseur en fonction du carburant

Une diminution jusqu’à 90% des émissions en masse a été observée lors de l’utilisation de B7 soja.

2. La filtration des particules fines

a) Analyses en nombre et en masse des particules

Dans ce paragraphe, le nombre de particules en amont et en aval du DPNR est comparé et l’efficacité de filtration des particules est étudiée. Pour tous les carburants étudiés, il faut préciser que la capacité de filtration du DPNR est très importante. En effet, un abattement de plus de 99% du nombre de particules est observé quel que soit le carburant étudié. L’ordre de grandeur du nombre de particules mesuré en amont du catalyseur est de 1.10^8 p/cm³ et l’ordre de grandeur du nombre de particules mesuré en aval du catalyseur est de 1.10^5 p/cm³. Bien que cette réduction du nombre de particule soit importante, le nombre de particules mesurées dans les émissions après catalyseur est environ 100 fois plus important que le nombre de particules mesuré dans l’air ambiant (ordre de grandeur : 1.10^3 part/cm³). La Figure IV-13 présente les particules en nombre et en masse émises après le catalyseur.

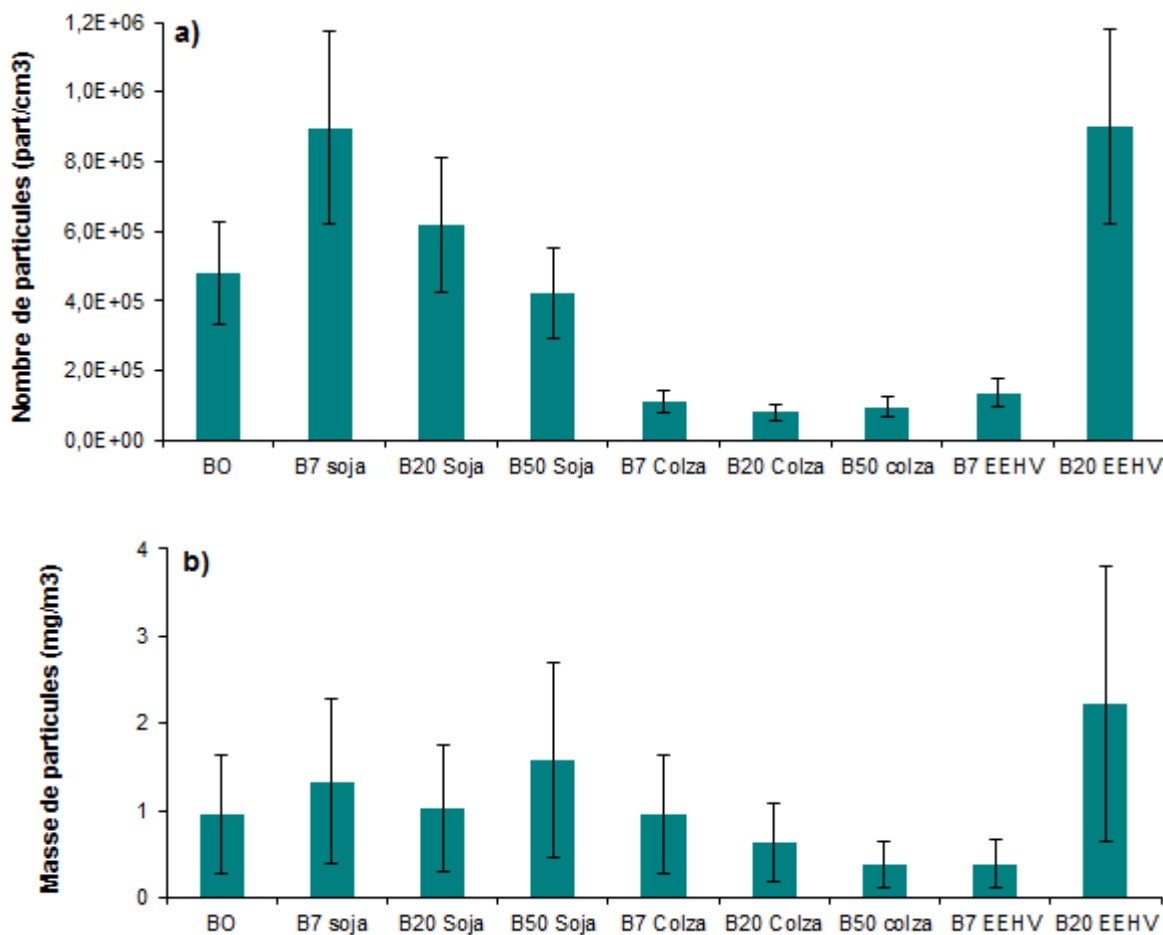


Figure IV-13 : Particules émises en aval du DPNR a) en nombre et b) en masse

L'introduction de 7% d'EMS dans le B0 entraîne une augmentation du nombre de particules émises par rapport au nombre émis par le B0. Lors de l'augmentation du taux d'EMS, le nombre de particules diminue et le B50 présente des émissions de particules en nombre similaire aux émissions du B0. Lors de l'introduction d'EMC, le nombre de particules émis diminue fortement et est équivalent quel que soit la teneur en EMC introduite. Avec l'introduction de B7 EEHV dans le réservoir, une diminution des émissions en nombre est observée et à l'inverse, lors de l'utilisation de B20 EEHV, une forte augmentation des émissions est visible.

Le Tableau IV-11 rassemble les rapports amont/aval des particules en nombre en fonction de leur diamètre géométrique.

	$\frac{\text{PM 0,1}_{\text{amont}}}{\text{PM 0,1}_{\text{aval}}}$	$\frac{\text{PM 0,1-1}_{\text{amont}}}{\text{PM 0,1-1}_{\text{aval}}}$	$\frac{\text{PM 1-10}_{\text{amont}}}{\text{PM 1-10}_{\text{aval}}}$
B0	164	319	537
B7 soja	81	227	787
B20 soja	115	190	227
B50 soja	753	319	1048
B7 colza	39	159	97
B20 colza	135	270	381
B50 colza	622	956	1239
B7 EEHV	759	816	1358
B20 EEHV	202	261	226

Tableau IV-11 : Rapport des émissions amont/aval des particules en nombre en fonction de leur diamètre géométrique

Ce tableau permet d'observer des différences de filtration entre les particules en fonction de leur diamètre géométrique. Le rapport amont/aval augmente lorsque l'on passe des PM 0,1 au PM 1-10 pour tous les carburants testés. En moyenne, un pourcentage d'augmentation du rapport amont/aval de 300% est observé. La capacité de filtration est donc plus importante pour les particules plus grosses. Lors de l'ajout d'EMS et d'EMC, les rapports amont/aval des particules de différents diamètres géométriques augmentent lorsque la concentration en biodiesel dans le carburant augmente. Cette meilleure efficacité de filtration des particules émises par les B50 peut être due à une différence de composition des particules ou à une différence de la taille des particules émises. Afin de consolider ces hypothèses, une étude de la distribution log-normale des particules en amont et en aval du DPNR a été effectuée. La Figure IV-14 présente les résultats obtenus pour les esters méthyliques de soja.

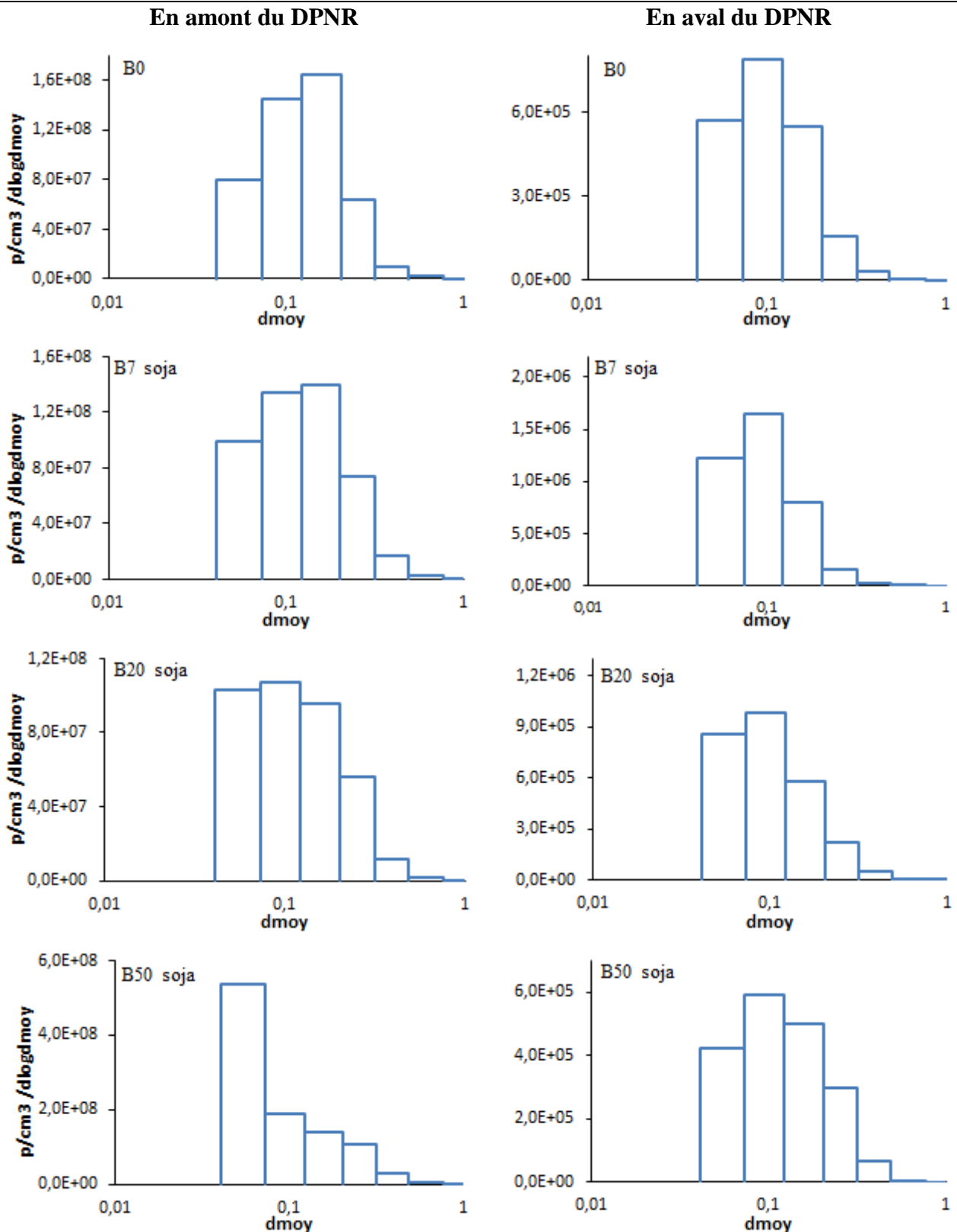


Figure IV-14 : Distribution log-normale des particules émises par les EMS en amont et en aval du DPNR en fonction du diamètre moyen (μm)

Lors de l'ajout d'EMS dans le carburant, un décalage du diamètre moyen des particules vers un diamètre plus faible est observé en amont du catalyseur, comme cela a été décrit dans le paragraphe

II.4. de ce chapitre. Les résultats en aval du catalyseur montrent que la distribution des particules en fonction de leur diamètre moyen est centrée sur un diamètre moyen de 0,1 μm pour les différents carburants. La Figure IV-15 présente les résultats obtenus pour les esters méthyliques de colza.

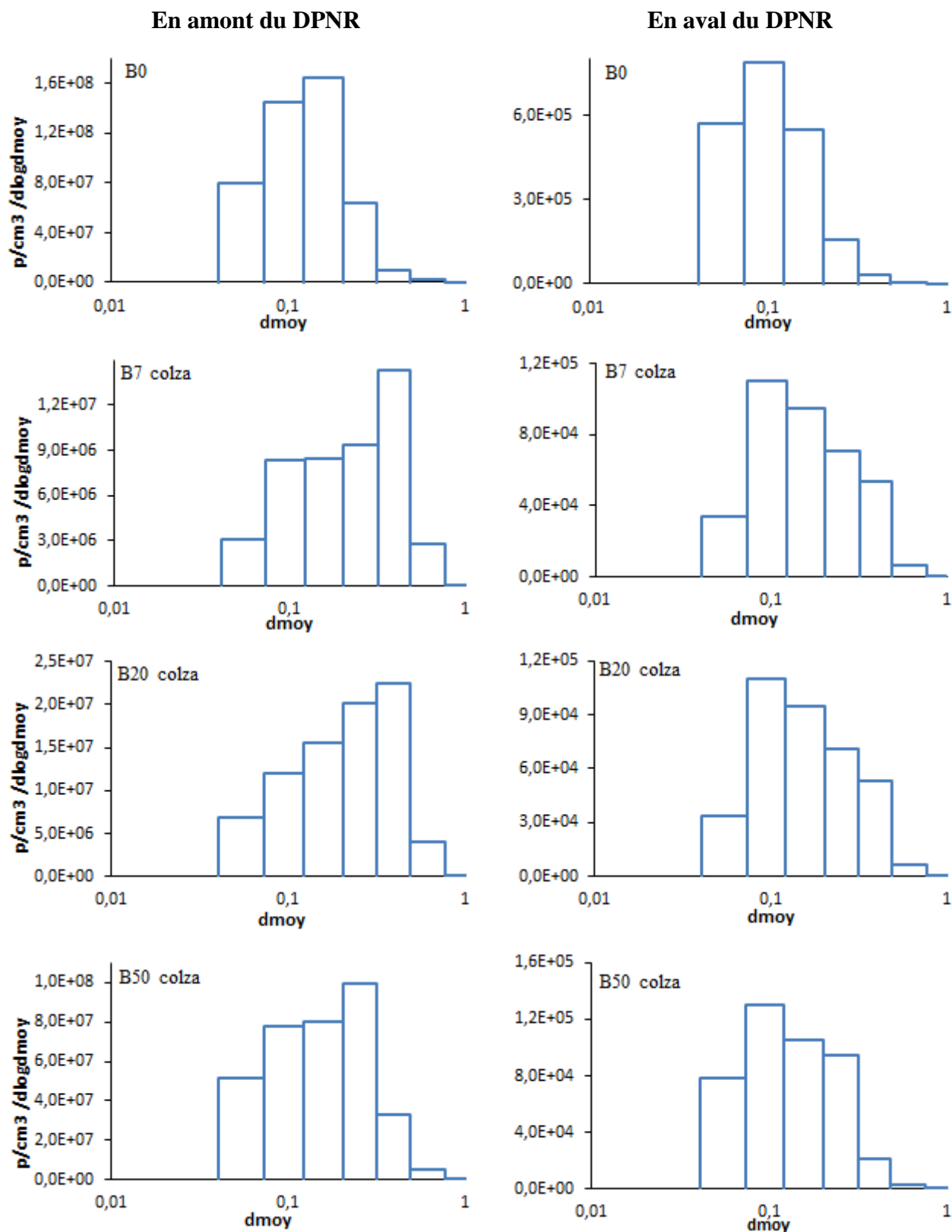


Figure IV-15 : Distribution log-normale des particules émises par les EMC en amont et en aval du DPNR

Les résultats montrent que la distribution log-normale des particules en amont du catalyseur émises par les EMC est très différente de celle des EMS. En effet, lors de l'utilisation d'EMS, la fraction de particules la plus importante présente un diamètre d'environ 0,16 μm et lors de l'utilisation d'EMC, la fraction de particules présente un diamètre proche de 0,40 μm .

En amont du catalyseur, une augmentation du diamètre moyen des particules est observée lors de l'utilisation de B7 colza par rapport à l'utilisation de B0. Avec l'augmentation de la teneur en EMC, une diminution du diamètre moyen est constatée. En aval du catalyseur, de manière identique à ce qui a été observé lors de l'utilisation des EMS, le diamètre moyen est centré sur 0,1 μm .

La Figure IV-16 présente les résultats obtenus pour les esters éthyliques d'huile végétale usagée.

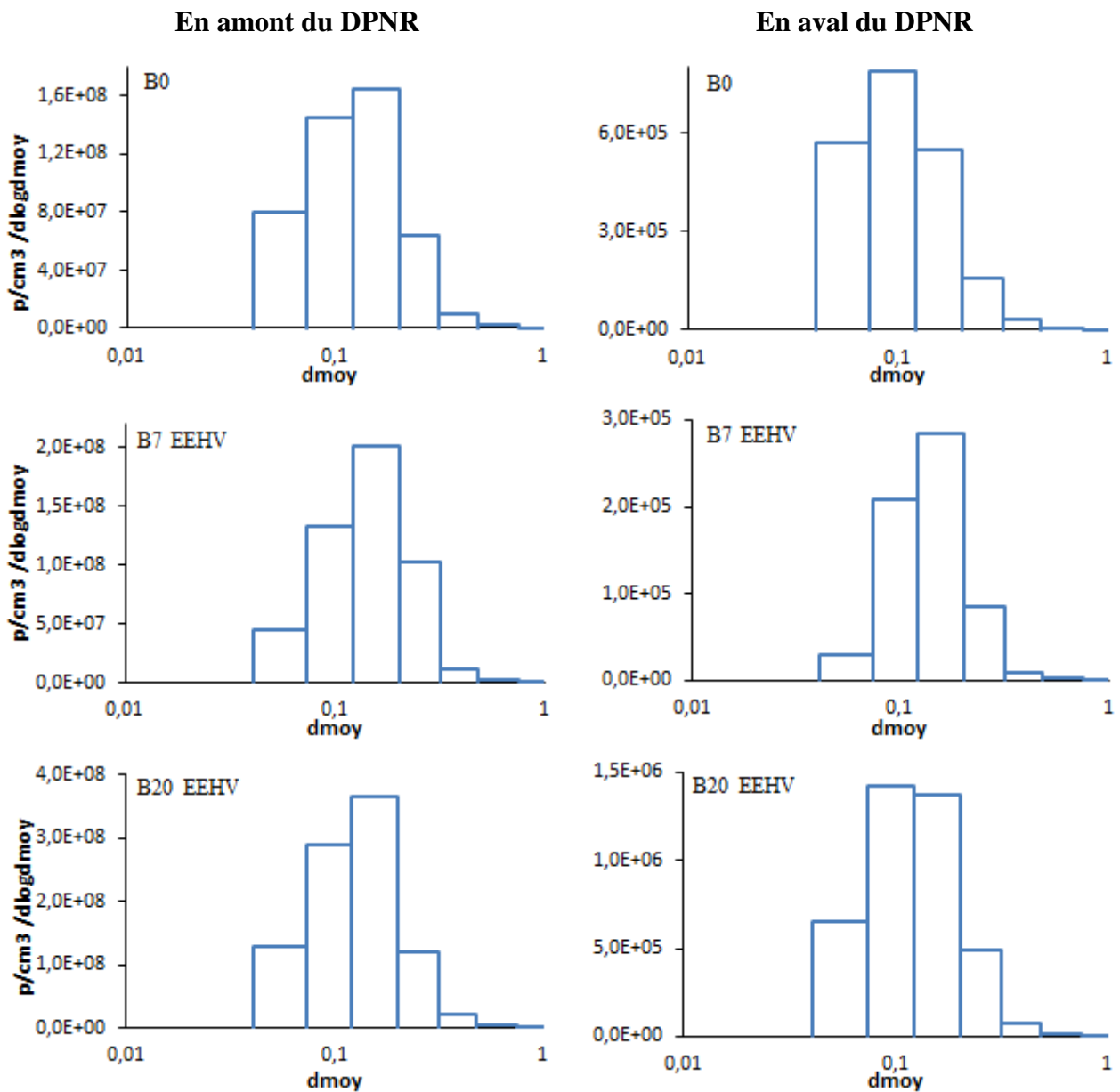


Figure IV-16 : Distribution log-normale des particules émises par les EEHV en amont et en aval du DPNR

Bien que les différences entre le B0, le B7 EEHV et le B20 EEHV soient moins marquées que lors de l'utilisation des EMS et des EMC, un changement de la distribution des particules est observé après le catalyseur. En effet, un décalage du diamètre moyen des particules vers des particules plus fines est observé entre l'amont et l'aval du catalyseur. Ainsi, en amont du catalyseur, le diamètre moyen des particules est centré sur 0,16 μm quel que soit la concentration d'EEHV. Lors de l'utilisation de B7 EEHV, bien que le diamètre moyen des particules soit également égale à 0,16 μm , un changement de la distribution est observé et lors de l'utilisation de B50 EEHV, le diamètre moyen des particules est de 0,10 μm .

Dans cette partie, des différences de distribution en taille des particules et de capacité de filtration du DPNR ont été observées en fonction de la teneur et de la nature du biodiesel utilisé. Des analyses de la réactivité des suies ont été réalisées afin de confirmer cette hypothèse.

b) Analyses de la réactivité des suies

Afin d'analyser la réactivité des suies, des expériences de combustion en isotherme à 300°C et des Oxydations en Température Programmée (OTP) jusqu'à 700°C ont été réalisées sur les suies collectées en amont du DPNR.

Dans un premier temps, des tests de combustion des suies à 300°C sous flux gazeux composé de 350 ppm de NO_2 et 12% de O_2 ont été réalisées. Ces analyses ont été réalisées sur les suies émises par les EMS, les EEHV et le B0. Les analyses sur les suies générées par les EMC n'ont pas été réalisées par manque de matière. Ces tests permettent d'observer la vitesse de combustion des suies en mode isotherme. La Figure IV-17 présente l'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation ramenée à la masse initiale de suies introduite dans le réacteur, en fonction du temps.

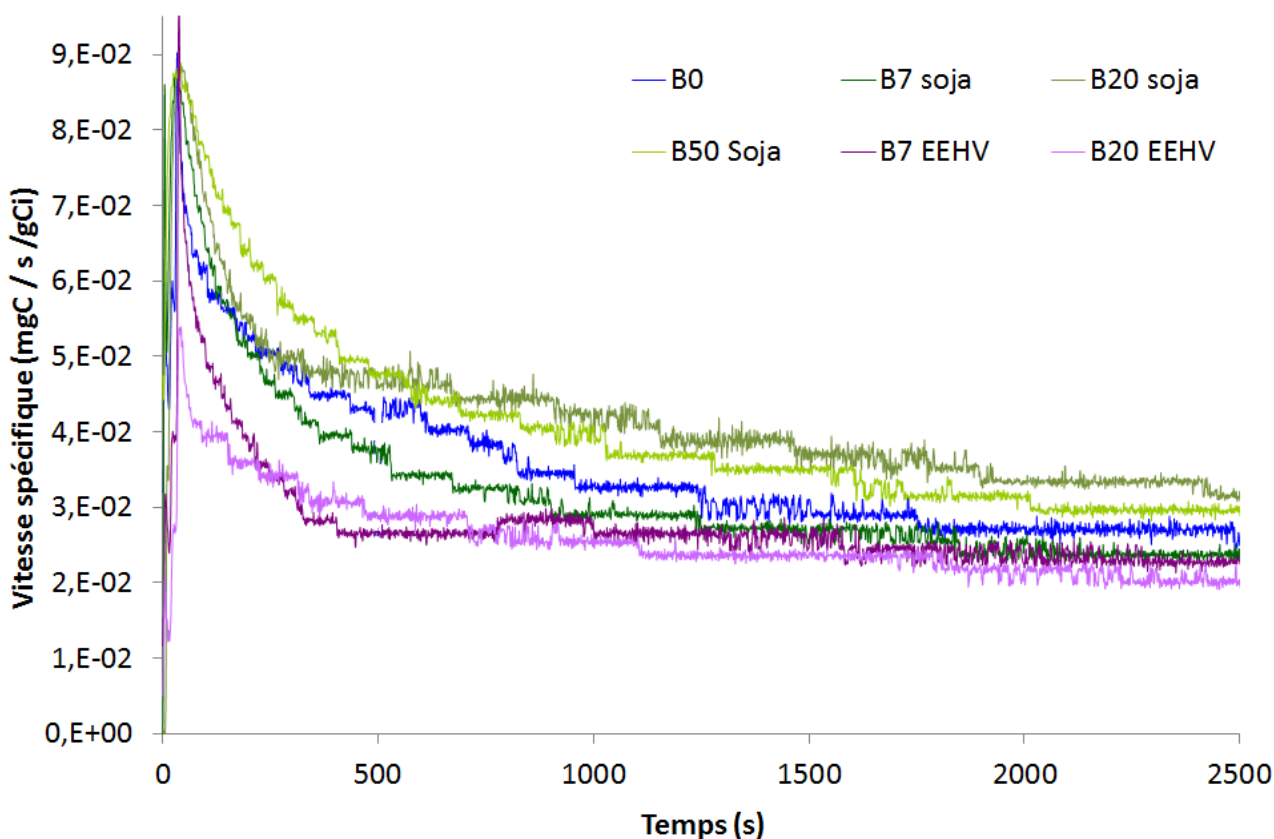


Figure IV-17 : Combustion des suies en mode isotherme à 300°C sous 350 ppm de NO₂ et 12% de O₂

Le Tableau IV-12 présente les vitesses spécifiques d'oxydation des suies générées par la combustion des différents carburants.

Carburant	Vitesse spécifique (10 ⁻² mg/s/gCi) à 2000s	Pourcentage de variation par rapport à B0
B0	2,7	-
B7 soja	2,3	-15 %
B20 soja	3,3	22 %
B50 soja	3,2	19 %
B7 EEHV	2,5	-7 %
B20 EEHV	2,2	-19 %

Tableau IV-12 : Vitesses spécifiques d'oxydation des suies générées par la combustion des différents carburants.

Les résultats montrent que les vitesses spécifiques de combustion des suies générées par les carburants contenant des esters méthyliques de Soja sont plus grandes que celle des suies émises par le B0. Bien que les suies B7 soja présentent une vitesse spécifique plus faible que celle du B0, les

vitesses spécifiques de combustion des suies émises par le B20 soja et le B50 soja présentent des augmentations de 22 % et 19 % respectivement. À l'inverse, la combustion des suies B7 EEHV et B20 EEHV présente des vitesses spécifiques plus faibles que celle des suies B0, avec des diminutions de 7 % et 19% de la vitesse spécifique respectivement. Les suies générées par la combustion des carburants contenant des EMS sont les suies les plus réactives, suivies de celle émises par le B0 et celle émises par les EEHV.

Lors de ces analyses, il a été observé que le bilan d'azote n'est atteint que 500 secondes après le début du test. Au cours de cette période transitoire, il est possible de supposer que le déficit en azote observé est dû à l'adsorption du NO_2 sur les suies pour former des espèces de surface de type $\text{C}(\text{NO}_2)$ et $\text{C}(\text{ONO}_2)$, comme cela a été décrit par Jeguirim et al¹³. Le Tableau IV-13 présente les émissions de CO_2 et de NO à l'état stationnaire. Ces valeurs ont été relevées à 3000s.

Carburant	CO_2	NO	CO_2/NO
B0	30	52	0,58
B7 soja	27	48	0,57
B20 soja	39	62	0,63
B50 soja	33	56	0,59
B7 EEHV	21	39	0,54
B20 EEHV	24	43	0,56

Tableau IV-13 : Emissions de CO_2 et NO à 3000s

Le rapport CO_2/NO a été calculé afin de pouvoir déterminer la part de réactions directes et de réactions coopératives lors de la combustion des suies. D'après ces réactions décrites dans le paragraphe III. 1. a. de ce chapitre, le rapport CO_2/NO est égal à 0,5 si la réaction directe est exclusive et le rapport CO_2/NO est égal à 1 si le carbone réagit uniquement selon les réactions coopératives. Les résultats montrent que le rapport CO_2/NO , pour les différentes suies, est compris entre 0,54 et 0,63 ce qui implique que les deux types de réactions ont bien lieu avec une prédominance des réactions directes.

Des tests d'oxydation en température programmée des suies (OTP) ont ensuite été réalisés. Ces analyses ont été effectuées sous 350 ppm de NO_2 et 12% de O_2 , à une rampe de température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 750°C . Ces analyses permettent de connaître la gamme de température dans laquelle l'échantillon de suie est oxydé et de comparer la combustion des suies émises par les

différents carburants. La Figure IV-18 présente l'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation ramenée à la masse de suies initialement introduite en fonction de la température.

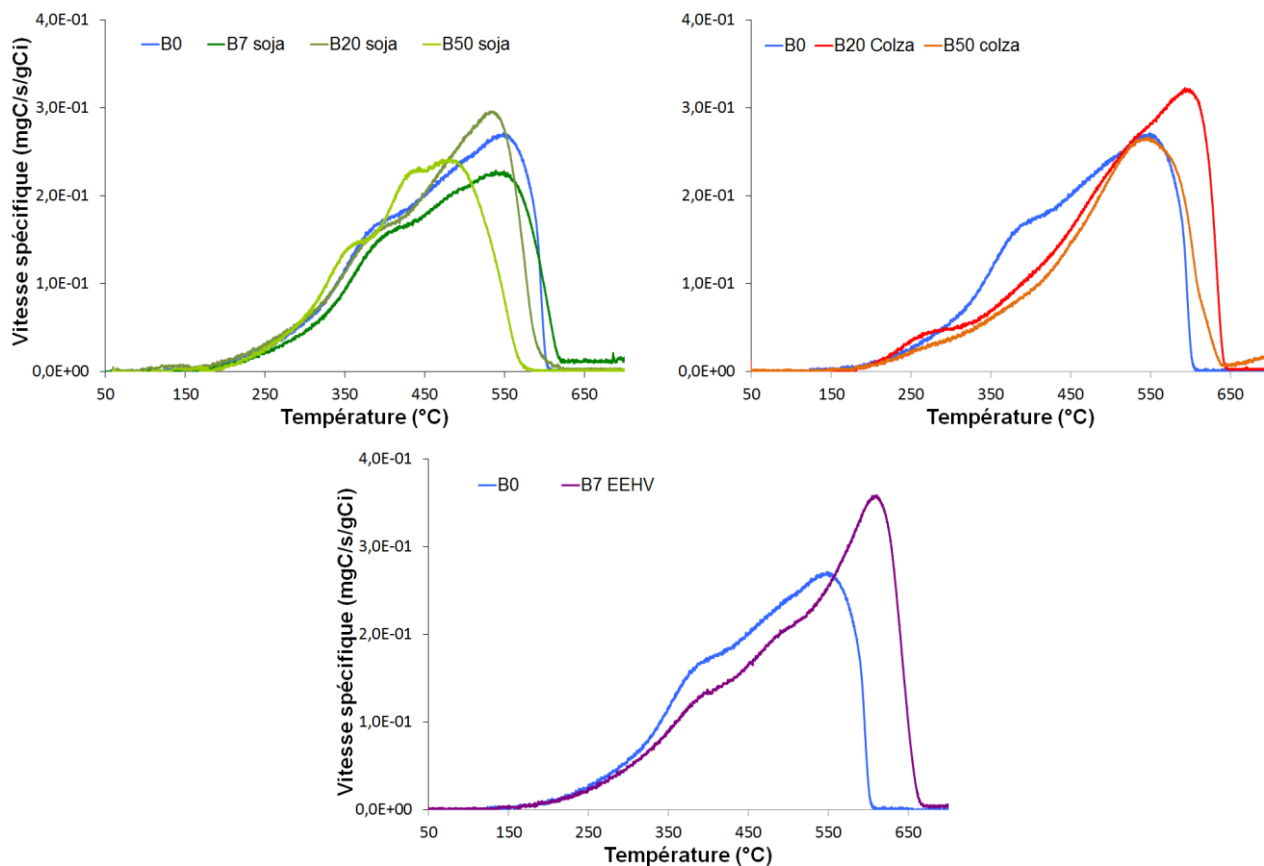


Figure IV-18 : Oxydation en température programmée (OTP) sous 350 ppm de NO_2 et 12% d' O_2 de la température ambiante à 750°C

Le Tableau IV-14 rassemble les températures de début ($T_{\text{début}}$), les températures de fin (T_{fin}) de combustion des différentes suies ainsi que la température à laquelle la vitesse spécifique maximale est atteinte (T_{max}).

Carburant	$T_{\text{début}}$ (°C)	T_{fin} (°C)	T_{max} (°C)
B0	140	602	543
B7 soja	142	616	534
B20 soja	153	617	525
B50 soja	175	583	475
B20 colza	164	642	591
B50 colza	140	635	541
B7 EEHV	134	664	602

Tableau IV-14 : Gamme de température dans laquelle les suies générées par les différents carburants brûlent ainsi que la température à laquelle la vitesse spécifique maximale est atteinte

Les analyses d'oxydation en température programmée des suies présentent un premier épaulement vers 350°C-400°C visible pour les suies de tous les carburants sauf les EMC. Cet épaulement traduit la combustion de la fraction organique soluble (SOF) adsorbée à la surface des suies. Pour les EMS, cet épaulement se déplace vers des températures plus basses lors de l'augmentation de la teneur en ester. Lors de l'analyse des suies émises par le B50 soja, un second épaulement est visible vers 420°C. Ce second pic peut également être deviné sur les analyses des suies émises par le B0, le B7 EEHV, le B7 soja et le B20 soja, reflétant une augmentation de la quantité de SOF adsorbée ainsi qu'un changement de la nature des composés adsorbés.

Le pic principal, correspondant à la combustion du noyau de carbone, est à 543°C pour le B0 et est fortement décalé vers des températures plus basses lors de l'augmentation de la teneur en EMS. Il atteint 475°C lors de l'oxydation des suies émises par le B50 soja. La combustion de la SOF permet donc d'amorcer la combustion du noyau de carbone à plus faible température.

La combustion des suies émises par les EMC présentent un comportement très différent. En effet, l'introduction de 20% d'EMC dans le B0 entraîne une augmentation de la température du pic principal de 50°C. Il a été observé précédemment dans ce chapitre que la distribution en taille des particules tend vers des particules de tailles plus grosses lors de l'utilisation de B20 colza. Ainsi, les suies émises par le B20 colza sont plus difficiles à oxyder, ceci étant dû à leur taille. Lors de l'ajout d'une plus grande quantité d'EMC dans le carburant, la température de combustion des suies diminue, la présence d'un épaulement vers 250°C trahit la présence de SOF adsorbé à la surface des particules et la taille de ces particules diminue.

Les suies émises par le B7 EEHV présentent un comportement similaire à celui des suies B0 mais le pic principal est plus important que celui du B0 et la température d'apparition de ce pic est plus élevée. Les suies sont donc plus difficiles à oxyder, ce qui est en accord avec ce qui a été observé lors de la combustion des suies en mode isotherme.

c) Discussion

Les résultats montrent que la réactivité des suies augmente lors de l'ajout d'esters méthyliques de soja dans le carburant. Cela implique que la composition des particules est différente. Ainsi, on peut conclure à une augmentation de la fraction soluble des particules lors de l'augmentation du pourcentage de biodiesel incorporé dans le carburant. Cette hypothèse est en accord avec les résultats obtenus par Dwivedi et al¹⁴, ils ont observé une augmentation de la SOF lors de l'utilisation d'un carburant contenant 20% d'ester méthyliques d'huile de son de riz.

Il a été montré dans la littérature que l'augmentation de la réactivité des suies et donc de la vitesse de combustion est liée à plusieurs facteurs¹⁵. Tout d'abord, la nature des groupements de surface influence la vitesse de combustion. Les liaisons C=O sont plus réactives que les liaisons C=C, elles même plus réactives que de simples liaisons carbone-carbone. La structure de la matière carbonée influence également la réactivité des suies, en offrant un accès plus ou moins facile à l'oxygène du milieu¹⁶. Ainsi, du carbone amorphe est plus réactif que le fullerène et le graphite. Enfin, la présence de fraction organique soluble (SOF) à la surface des suies influence également leur réactivité. La réactivité diminue si la part d'aromatiques à la surface des suies augmente ou que la part d'hydrocarbures diminue.

Nous avons pu observer dans ce chapitre que la part de HC diminue avant le catalyseur et que la quantité de HC émise augmente après le catalyseur lors de l'augmentation de la quantité de biodiesel introduit. Il est donc possible de conclure que la réactivité des suies vient d'une augmentation de la SOF contenant des hydrocarbures. Ce qui est en accord avec l'hypothèse proposée dans ce chapitre. Il est donc possible de conclure que l'utilisation d'esters méthyliques de soja entraîne un changement de la nature chimique des suies. La taille du noyau carboné est plus faible et la quantité de SOF adsorbée est plus grande.

IV. Utilisation des zéolithes comme pièges pour les polluants

1. Capacité d'adsorption

Après avoir déterminé les capacités de piégeage des différentes zéolithes au laboratoire avec des molécules sondes, les capacités d'adsorption à 70°C des zéolithes ont été étudiées pour l'adsorption des gaz d'échappement Diesel. Il est à noter qu'il s'agit d'une étude préliminaire permettant de déterminer la faisabilité de ces analyses ainsi que les protocoles associés. Ainsi, ces essais n'ont été réalisés qu'une fois. Les résultats sont donc à prendre avec précaution.

Il a été choisi de tester deux zéolithes hydrophiles : les zéolithes EMC-1 et EMC-2, ainsi que deux zéolithes hydrophobes : les zéolithes silicalite-1 et SSZ-23.

Après avoir été conditionnées dans des cartouches, les zéolithes ont été dégazées à 350°C pendant 15h afin d'éliminer toute trace d'eau et de composés organiques ayant pu s'adsorber dans leur porosité. Ces cartouches ont ensuite été insérées dans la ligne de prélèvement des gaz d'échappement. Elles ont ensuite été mises au contact des gaz d'échappement du B0, après le catalyseur, pendant 75 minutes. La zéolithe chargée en COV ainsi obtenue a été introduite dans une balance thermogravimétrique afin d'observer la quantité de COV adsorbée (Tableau IV-15).

Zéolithes	Capacité d'adsorption (g/100g zéolithe anhydre)
EMC-1 (FAU)	26
EMC-2 (EMT)	24
Silicalite-1 (MFI)	20
SSZ-23 (STT)	24

Tableau IV-15 : Capacité d'adsorption à 70°C des gaz d'échappement des zéolithes

Cette analyse permet d'observer la capacité d'adsorption des gaz d'échappement dans ces zéolithes. La zéolithe EMC-1 présente une capacité d'adsorption comparable à celle obtenue lors des tests réalisés avec des molécules sondes. En effet, des capacités d'adsorption de 20,7 %, 27,4 % et 22,5 % massique ont été observées pour le n-hexane, le p-xylène et l'acétone respectivement. De même, l'EMC-2 présente une capacité d'adsorption cohérente avec les résultats obtenus au laboratoire. Des pourcentages massiques compris entre 20,0 % pour le n-hexane et 25,6 % pour le p-xylène avaient été obtenus. Pour les zéolithes hydrophobes : les zéolithes Silicalite-1 et SSZ-23, les valeurs de capacité d'adsorption obtenues sont un peu supérieures à celles obtenues lors des tests au laboratoire présentés dans le paragraphe III.1 du chapitre III. Cette différence pourrait être due à de l'adsorption de surface.

2. Espèces piégées

Dans cette partie, les espèces piégées dans les cartouches contenant des zéolithes ont été analysées et identifiées en CPG/SM. Les tests ont été réalisés en aval du système de dépollution avec du carburant B0 car si l'on souhaite les utiliser comme matériau adsorbant dans une ligne d'échappement, c'est la place la plus probable que ces matériaux pourraient occuper. Le Tableau IV-16 présente les distributions des espèces piégées en fonction de leur famille chimique.

	EMC-1 (FAU)	EMC-2 (EMT)	Silicalite-1 (MFI)	SSZ-23 (STT)
Hydrocarbures aromatiques mono- et polycycliques	84	43	38	67
Alcanes linéaires et ramifiés et cycliques	8	54	51	16
Alcènes linéaires et ramifiés et cycliques	0	1	9	9
Autre espèces (alcynes, alcool, acides, esters, carbonyles...)	8	2	3	8

Tableau IV-16 : Distribution des espèces piégées en fonction de la zéolithe étudiée

Les résultats montrent que la composition des gaz adsorbés est très différente en fonction de la zéolithe utilisée comme pièges. En comparant la distribution des émissions de COV émis par le carburant B0 (paragraphe III.1. de ce chapitre) et celle retenue par les différentes zéolithes, une certaine sélectivité des zéolithes face aux différents composés est observable. Ainsi, les zéolithes EMC-1, EMC-2 et SSZ-23 adsorbent des hydrocarbures aromatiques en grande quantité. L'adsorption de ces composés, dans les zéolithes EMC-1 et EMC-2, étant favorisée grâce aux interactions π - π entre les cations de compensation et les cycles aromatiques. La zéolithe SSZ-23 adsorbe, quant à elle, préférentiellement des alcanes linéaires.

Afin d'observer le comportement des zéolithes face aux carbonyles que nous avons étudié dans ce chapitre, les cartouches contenant les zéolithes ont été placées en amont du catalyseur lors de la combustion de B0 et les gaz d'échappement ont été aspirés à travers la zéolithe suivant la procédure présentée dans le paragraphe II.3. du chapitre II. Les barboteurs de solution de 2,4-DNPH placés en aval de la cartouche de zéolithe ont ensuite été analysés par HPLC. Pour cette étude, il a été choisi de placer les cartouches en amont du catalyseur lors de la combustion de B0 car c'est dans ces conditions qu'une grande quantité de carbonyles a été observée (cf paragraphe II.3.b. de ce chapitre). Le Tableau IV-17 présente le pourcentage de variation de la concentration en composés carbonylés après une cartouche de zéolithe par rapport aux émissions du B0 avant le catalyseur

Zéolithes	Pourcentage de variation par rapport aux émissions du B0
EMC-1 (FAU)	-83
EMC-2 (EMT)	-87
Silicalite-1 (MFI)	-88
SSZ-23 (STT)	-91

Tableau IV-17 : Pourcentage de variation de la concentration en composés carbonylé après une cartouche de zéolithe par rapport aux émissions du B0 avant le catalyseur

Les résultats montrent que les zéolithes EMC-1, EMC-2, Silicalite-1 et SSZ-23 sont efficaces pour l'adsorption des composés carbonylés. En effet, des diminutions des émissions de composés carbonylés supérieures 83 % ont été observées.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, trois études différentes ont été menées. Après avoir déterminé les conditions optimales d'expérimentation, une première étude a été réalisée sur l'influence de l'introduction de biocarburants sur les émissions à l'échappement. Cela a permis de mettre en évidence une différence de comportement des carburants étudiés. Ainsi, l'introduction d'esters méthyliques de soja et de colza entraîne une diminution des émissions de CO et de HC. Cette diminution est attribuée à l'augmentation de la teneur en oxygène engendrée par l'introduction d'esters. La combustion des EEHV entraîne une augmentation des émissions de CO et une diminution des émissions de HC. Ce comportement singulier est attribué à des mécanismes de combustion différents. Lors de l'introduction d'esters dans le carburant, aucun changement n'a été observé sur les émissions de NOx. Lors de l'analyse des émissions de composés organiques volatils, une diminution de la part des hydrocarbures aromatiques et une augmentation de la part des alcanes ont été observées lors de l'ajout d'esters méthyliques dans le B0. Une diminution globale des émissions de composés carbonylés est à noter. L'influence des biocarburants sur les émissions de particules n'est pas identique quel que soit l'origine des esters introduits. Lors de l'utilisation des EMS, une augmentation des PM 0,1 est observée. Cette augmentation est imputée à une augmentation de la SOF et à une diminution du noyau solide des particules. Inversement, lors de l'introduction d'EMC et d'EEHV, une diminution des PM 0,1 est observée et une augmentation des PM 0,1-1 est visible.

La seconde étude qui a été menée porte sur l'impact du changement de carburant sur l'efficacité du DPNR. Cette étude a permis de montrer que la fonction d'oxydation et la filtration des particules sont très efficaces quel que soit le carburant utilisé. Cela a également permis de mettre en évidence l'adsorption de NO_x sur les particules de carbone retenues par le DPNR, une certaine sélectivité du DPNR face aux différents COV émis ainsi qu'une bonne capacité d'oxydation des composés carbonylés. Une analyse plus poussée des particules émises en amont et en aval du catalyseur ainsi que des suies collectées en amont du DPNR a permis de mettre en évidence une meilleure réactivité des suies émises par les EMS et de renforcer l'hypothèse selon laquelle la quantité de SOF augmente lors de l'augmentation de la teneur en EMS.

Enfin, la troisième étude réalisée traite de l'utilisation des zéolithes comme adsorbant de polluants. Les capacités d'adsorption de quatre zéolithes, présentées dans le chapitre III de ce manuscrit, ont été testées face aux gaz d'échappement du B0. Les premiers essais de cette étude sont concluants. Cela a permis de valider la faisabilité de ces analyses et d'observer que les zéolithes placées dans la ligne d'échappement, permettent d'adsorber une grande partie de ces composés carbonylés émis par la combustion du B0.

Références

- (1) Wang, Y. D.; Al-Shemmeri, T.; Eames, P.; McMullan, J.; Hewitt, N.; Huang, Y.; Rezvani, S. *Applied Thermal Engineering* **2006**, *26*, 1684–1691.
- (2) Rakopoulos, C. D.; Rakopoulos, D. C.; Hountalas, D. T.; Giakoumis, E. G.; Andritsakis, E. C. *Fuel* **2008**, *87*, 147–157.
- (3) Valente, O. S.; da Silva, M. J.; Pasa, V. M. D.; Belchior, C. R. P.; Sodré, J. R. *Fuel* **2010**, *89*, 3637–3642.
- (4) Karavalakis, G.; Stournas, S.; Bakeas, E. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*, 1745–1752.
- (5) Canakci, M.; Erdil, A.; Arcaklioglu, E. *Applied Energy* **2006**, *83*, 594–605.
- (6) Monyem, A.; H. Van Gerpen, J. *Biomass and Bioenergy* **2001**, *20*, 317–325.
- (7) McCormick, R. L.; Graboski, M. S.; Alleman, T. L.; Herring, A. M.; Tyson, K. S. *Environmental Science & Technology* **2001**, *35*, 1742–1747.
- (8) Caplain, I.; Cazier, F.; Nouali, H.; Mercier, A.; Déchaux, J.-C.; Nollet, V.; Joumard, R.; André, J.-M.; Vidon, R. *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, 5954–5966.
- (9) Lapuerta, M.; Rodriguezfernandez, J.; Agudelo, J. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 731–740.
- (10) Fontaras, G.; Karavalakis, G.; Kousoulidou, M.; Tzamkiozis, T.; Ntziachristos, L.; Bakeas, E.; Stournas, S.; Samaras, Z. *Fuel* **2009**, *88*, 1608–1617.
- (11) Tsolakis, A. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1418–1424.
- (12) Tschamber, V.; Jeguirim, M.; Villani, K.; Martens, J.; Ehrburger, P. *Appl. Catal. B-Environ.* **2007**, *72*, 299–303.
- (13) Jeguirim, M.; Tschamber, V.; Brillhac, J. F. *Int. J. Chem. Kinet.* **2009**, *41*, 236–244.
- (14) Dwivedi, D.; Agarwal, A. K.; Sharma, M. *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, 5586–5595.
- (15) Pesant, L. Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel, Université Louis Pasteur, 2005.
- (16) Lamharess, N. Etude de la réactivité des suies issues de la combustion des biocarburants: interaction avec le filtre à particules catalysé, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.

Conclusion

Le premier objectif de ce travail de thèse consistait à évaluer les émissions des polluants générés par la combustion de carburants au sein d'un moteur diesel (les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, les hydrocarbures dont les composés organiques volatils et les composés carbonylés, ainsi que les particules fines ayant un diamètre inférieur à 10 μm). Le moteur utilisé pour générer ces polluants est celui d'un groupe électrogène et différents carburants ont été testés : un gazole d'origine fossile (B0), des mélanges B0 – Esters Méthyliques d'Huile de soja (EMS) ou de colza (EMC) à 7% vol, 20% vol et 50% vol, et des mélanges B0 – Esters Éthyliques d'Huile Végétale de friture (EEHV) à 7% vol et 20% vol. Les résultats montrent que la nature des biocarburants ainsi que leur teneur ont un impact sur les polluants émis. Ainsi, en présence d'ester méthylique une réduction des émissions d'hydrocarbures (HC) et globalement une amélioration de la combustion, d'autant plus importante que la teneur en biodiesel est élevée, a été observée. Les esters éthyliques ont par contre un comportement différent suggérant ainsi la participation d'un mécanisme de combustion particulier conduisant à la formation de CO. Un impact positif des biodiesels sur les émissions de composés carbonylés a été mis en évidence. Bien que les carbonyles majoritairement produits soient, comme pour un gazole, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone et l'acroléine, l'ajout de biodiesel dans le carburant modifie la répartition des ces 4 composés et permet de réduire significativement les émissions de formaldéhyde. L'analyse des émissions de particules montrent que les facteurs d'émissions et la répartition granulométrique ne sont pas affectés par la présence de 7% de biodiesel dans le carburant. A plus forte teneur, les résultats obtenus sont particulièrement dépendant des propriétés chimiques des carburants. Ainsi, les esters méthyliques présentant dans leur composition des molécules à plus haut degré d'insaturation génèrent plus de particules.

Suite à cette évaluation, la question de l'impact de l'évolution des émissions polluantes lors de la présence de biodiesels sur l'efficacité des procédés de dépollution s'est posée. Au cours de ce travail de thèse des analyses en aval du système de dépollution « Diesel Particulate NO_x Reduction » (DPNR), commercialisé par Toyota, ont été réalisées. Le DPNR étant un système de traitement des gaz d'échappement permettant de traiter simultanément les polluants gazeux (CO, NO_x et THC) et les particules. Les résultats obtenus révèlent une augmentation de l'efficacité de la fonction d'oxydation du système catalytique. Ce phénomène est particulièrement marqué pour les émissions générées par les carburants contenant des esters éthyliques. L'analyse des particules en amont et en aval du DPNR a permis de mettre en évidence un changement de la composition des

particules lors de l'ajout d'esters méthyliques. Ainsi, une augmentation de la fraction organique soluble et une diminution de la taille du noyau carboné ont été observés.

Les réglementations sur les émissions de polluants Diesel étant de plus en plus strictes (Euro 6 en 2014), il est nécessaire de chercher de nouveaux matériaux pour le piégeage des polluants. Grâce à leur structure microporeuse organisée qui leur confère de remarquables capacités d'adsorption, les zéolithes s'avèrent être des solides de choix pour minimiser les risques de pollution. Pour atteindre cet objectif des zéolithes hydrophiles (de type structural FAU, EMT) et des zéosils (de type structural MFI, *BEA, CHA, STT) ont été synthétisées. Les produits obtenus ont fait l'objet de nombreuses caractérisations physico-chimiques (DRX, MEB, Adsorption d'azote,...). Ces zéolithes ont été choisies en fonction de leur taille de pores et de leur caractère hydrophobe/hydrophile. Les zéosils sont particulièrement intéressantes pour piéger les composés organiques volatils tels que les aldéhydes et éviter la co-adsorption de l'eau présente en quantité non négligeable dans les émissions des moteurs diesel. Des tests d'adsorption par thermogravimétrie ont ensuite été réalisés au laboratoire avec différentes molécules sondes représentatives des polluants émis par les moteurs Diesel (le n-hexane, le p-xylène et l'acétone). Ces zéolithes étant testées en vue d'une utilisation dans la ligne d'échappement, leur capacité d'adsorption a été étudiée à différentes températures : 25°C, 75°C et 150°C. À 25°C, les résultats montrent que les capacités d'adsorption varient en fonction de la molécule sonde et de la zéolithe. Avec l'augmentation de la température, les capacités d'adsorption de la plupart des zéolithes diminuent. Elles diminuent faiblement jusqu'à 75°C puis diminuent fortement pour les plus hautes températures. Cependant, un comportement exceptionnel a été observé pour la zéolithe chabazite de type structural CHA lors de l'adsorption de n-hexane et d'acétone : la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température et passe de 0,18 mmol/g_{zéolithe anhydre} à 25°C à 1,20 mmol/g_{zéolithe anhydre} à 150°C. Cette augmentation de la capacité d'adsorption à 150°C peut être expliquée par une légère respiration de la charpente zéolithique avec l'augmentation de la température.

Les perspectives de ce travail sont multiples. Après avoir étudié les émissions de polluants des esters méthyliques de soja, de colza et des esters éthyliques d'huile de friture usagée, il serait intéressant de tester d'autres carburants issus de la biomasse ainsi que des carburants « du futur » issus de la filière de troisième génération.

D'un point de vue dépollution, il serait intéressant d'étudier l'impact des biocarburants sur d'autres systèmes tels que la réduction catalytique sélective (SCR) ou des systèmes combinés filtre à particule/SCR par exemple.

Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence la grande capacité d'adsorption des zéolithes face aux polluants émis par les moteurs thermiques Diesel. Les perspectives de ce travail seraient d'échanger les zéolithes aluminosilicates présentant les capacités d'adsorption les plus élevées afin de leur conférer une activité catalytique. De telles structures sont particulièrement intéressantes pour les échanges cationiques. En effet, les cations sodium compensant le déficit de charge dû à la présence de l'aluminium dans les zéolithes aluminosilicates peuvent être avantageusement échangés par d'autres cations (Cu^{2+} , ...) pour conférer à la zéolithe des propriétés red/ox et décomposer par catalyse les COV. Ces matériaux étant pulvérulents, il conviendra de les mettre sous forme de pastilles, de billes, de films ou d'extrudés afin de les insérer directement dans la ligne d'échappement et éviter toute contamination secondaire.

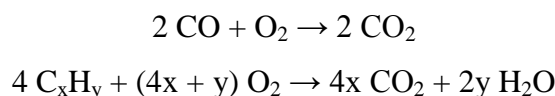
Annexes

Annexe 1 : Présentation des différents systèmes de dépollution moteur	199
Annexe 2 : Analyse des Modes de défaillance et leurs Effets (AMDE) du banc d'essai.....	207
Annexe 3 : Protocole de synthèse de l'hydroxyde de N,N,N, triméthyladammonium (TMAdaOH)	220
Annexe 4 : Adsorption of Volatile Organic Compouds in pure silica CHA, *BEA, MFI and STT-type zeolites	221
Annexe 5 : Composés organiques volatils principaux identifiés dans les gaz d'échappement du B0	249

Annexe 1 : Présentation des différents systèmes de dépollution moteur

I. Le catalyseur d'oxydation

Au début des années 90, différents constructeurs européens automobiles tels que BMW et Audi ont installés sur leurs véhicules un catalyseur d'oxydation afin de respecter les réglementations concernant les émissions de HC et de CO. Le catalyseur d'oxydation permet d'augmenter la cinétique des réactions entre l'oxygène de l'air et les polluants émis. Les réactions mises en jeu sont présentées ci-dessous.



Le catalyseur d'oxydation est constitué d'une phase active composée majoritairement de platine, imprégnée sur une sous-couche en alumine (washcoat). Le support est une structure monolithique, généralement en céramique, présentant des canaux. La céramique du monolithe est généralement de la cordiérite, un minéral de formule $2 \text{MgO}, 2 \text{Al}_2\text{O}_3, 5 \text{SiO}_2$. Les propriétés de ce matériau le rendent très intéressant pour cette utilisation. En effet, la cordiérite possède un faible coefficient de dilatation ce qui lui permet de résister aux chocs thermiques et une température de fusion d'environ 1450°C lui permettant de conserver ses propriétés catalytiques à des températures très hautes¹. Le catalyseur d'oxydation permet également d'oxyder en partie la fraction organique soluble adsorbée sur les particules fines. Cela entraîne une diminution de la taille des particules émises.

Les zéolithes sont utilisées dans les catalyseurs d'oxydation afin d'améliorer les performances du système lors du démarrage à froid². La Figure 1 montre l'effet de l'ajout de zéolithes à un catalyseur au platine sur les performances d'oxydation des HC. Lors du démarrage à froid, le catalyseur n'est pas suffisamment chaud pour oxyder les HC et CO. Ces polluants vont s'adsorber dans la zéolithe. A plus haute température, ils seront désorbés et oxydés par le platine.

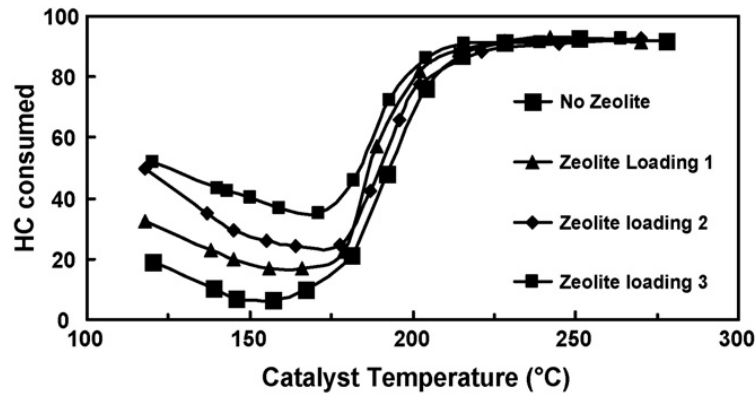


Figure 1 : Effet de l'incorporation des zéolithes dans un catalyseur d'oxydation²

La fonction des zéolithes, en adsorbant les HC, est également d'empêcher ces composés d'inhiber les sites actifs de platine. Les zéolithes utilisées pour cette application sont généralement les zéolithes de type *BEA, FAU et la zéolithe ZSM-5 de type structural MFI³.

II. Le traitement des NOx

1. La Réduction Catalytique Sélective (SCR)

Il s'agit d'un système permettant de réduire la quantité de NOx émise dans les gaz d'échappement grâce à l'injection d'ammoniac dans les gaz d'échappement en amont du catalyseur (Figure 2).

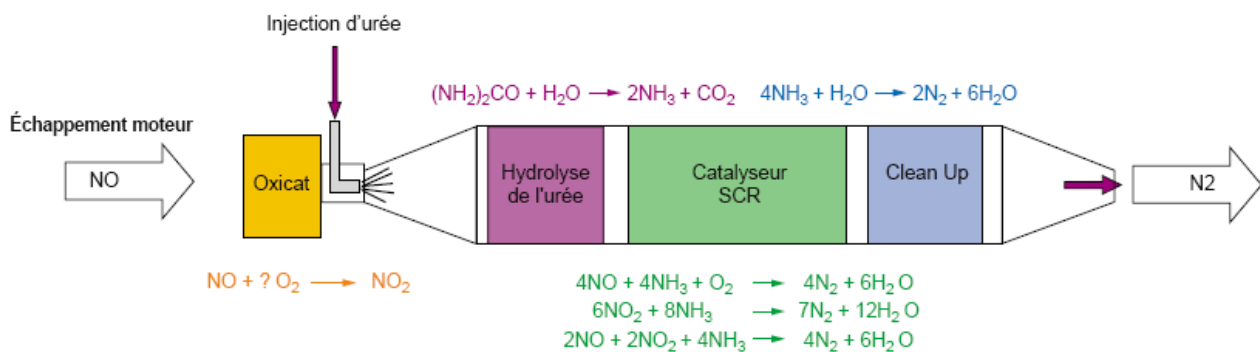
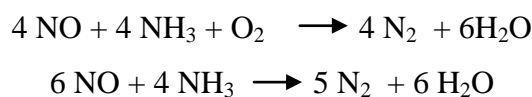
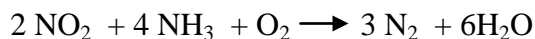
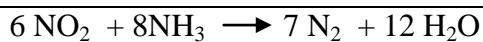


Figure 2 : schéma du système NH₃-SCR⁴

L'ammoniac va permettre de réduire les oxydes d'azote en diazote et eau selon les réactions suivantes⁵ :





Un catalyseur d'oxydation placé en amont du SCR permet d'augmenter la quantité de NO_2 dans les gaz d'échappement. Ceci est très utile car la cinétique de la réaction entre NO_2 et NH_3 est plus rapide que la cinétique de la réaction entre NO et NH_3 . Cela permet donc d'améliorer la conversion, notamment à basse température⁶.

Le catalyseur SCR est composé d'oxyde de vanadium (V_2O_5) et d'oxyde de tungstène (WO_3)⁷ (ou de molybdène (MoO_3)) supporté par les oxydes tels que TiO_2 , Al_2O_3 et SiO_2 ⁵. Le catalyseur « clean up », placé en aval du système permet de traiter les éventuels rejets d'ammoniac excédentaires.

Ce système présente une efficacité de ~90% lorsque les gaz d'échappement sont situés dans la fenêtre de température du catalyseur (200-500°C).

L'ammoniac nécessaire à ce système est conditionné sous forme de solution aqueuse d'urée à ~30%, l'AdBlue. Ce système, très efficace, est utilisé par différents constructeurs comme DaimlerChrysler, Volvo et Renault trucks sur les poids lourds. L'inconvénient principal de ce système réside dans la nécessité d'embarquer à bord du véhicule l'urée nécessaire à son bon fonctionnement. Ce système était jusqu'à maintenant réservé aux poids lourds mais il vient de faire son apparition sur les voitures particulière de chez Mercedes.

Différentes études ont été réalisées sur l'utilisation de zéolithes utilisées pour la réduction catalytique sélective des NO_x ^{8,9}. Les catalyseurs au Vanadium supporté sur des oxydes de titane, couramment utilisés, dans les systèmes NH_3 -SCR de NO_x , ont montré leurs limites aux basses et aux hautes températures¹⁰. C'est pourquoi, les zéolithes ont été étudiées. Des zéolithes de type ***BEA**, **FER**, **MOR**, **MFI**¹¹ et **FAU**¹² ont été échangées au Fer¹⁰, Cuivre¹³, Manganèse¹² ou Cérium¹⁴ et ont montrées des propriétés particulièrement intéressantes. Choi et al.¹⁵ ont observé qu'aux basses températures, l'activité catalytique de la mordenite est augmentée par les ions cuivre.

2. Le stockage et la réduction des NO_x (NSR)

Le NSR « piège à NO_x » est un système permettant de stocker les NO_x en phase pauvre et de les réduire en phase riche. Le système présente trois types de sites différents. Des sites d'oxydation, des sites de réduction et de site d'adsorption. Le mécanisme d'absorption des NO_x sur le composé à base de baryum a été décrit par Takahashi et al.¹⁶ (Figure 3). En mélange pauvre, le monoxyde d'azote réagit avec l'oxygène pour former du NO_2 . Cette réaction est catalysée par le platine. Le dioxyde d'azote ainsi formé réagit ensuite avec le baryum du matériau de stockage.

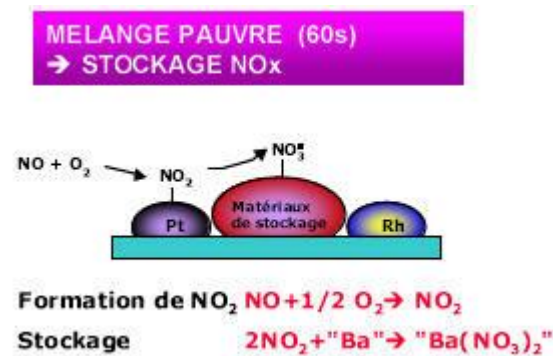


Figure 3 : Mode de fonctionnement du NSR en mélange pauvre¹⁷

Afin de désorber le matériau de stockage et de réduire les NO_x, de brèves incursions en phase riche sont réalisées régulièrement par injection d'hydrocarbures en grande quantité.

En mélange riche, le milieu est fortement réducteur. Les nitrates formés sont désorbés puis réduits en N₂ par les agents réducteurs (CO, HC, H₂). Cette réaction est catalysée par des métaux précieux comme le rhodium (Figure 4).

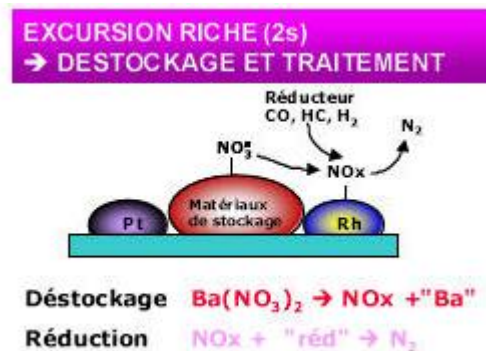


Figure 4 : Mode de fonctionnement du NSR en mélange riche¹⁷

Sur les voitures, des réglages moteurs (débit d'air, durée d'injection du carburant...) permettent de passer de la phase pauvre à la phase riche en très peu de temps. Ainsi, dans les systèmes actuels, la phase de stockage en milieu pauvre dure environ 60 secondes. Et la phase riche a une durée d'environ 2 secondes.

L'efficacité du piège à NO_x dépend de la température du catalyseur. La fenêtre de température optimale est comprise entre 250 et 450°C. Ce système permet de convertir ~ 90% des NO_x lorsqu'il est neuf. Après un test de durabilité effectué par Takahashi et al.¹⁶ équivalent à 100 000 km, en utilisant du gazole japonais contenant 30 ppm de composés soufrés, le catalyseur permet de

convertir ~ 60% des NO_x. Ce système est donc efficace et permet d'atteindre des taux d'efficacité comparables à ceux du système NH₃-SCR.

3. La recirculation des gaz d'échappement (EGR)

Le système de recirculation des gaz d'échappement permet de diminuer les émissions de NO_x en faisant recirculer une partie des gaz d'échappement dans la chambre de combustion. Les gaz d'échappement, appauvris en O₂, sont mélangés à l'air frais dans la chambre de combustion. Ce mélange entraîne une diminution de la concentration de O₂ dans la chambre de combustion qui a pour effet de réduire la température dans la chambre de combustion. Les deux paramètres principaux qui contrôlent la formation de monoxyde d'azote étant la teneur en oxygène et la température, quand la température diminue, la quantité de NO_x formée diminue.

La recirculation des gaz d'échappement est donc un moyen très efficace pour diminuer les émissions d'oxydes d'azote en abaissant la température des gaz d'échappement. Cependant, ce système augmente la quantité de particules formées. En effet, lorsque la température dans la chambre de combustion diminue, la quantité de particules formées augmente¹⁸. Il est donc nécessaire de les traiter grâce à un filtre à particule.

III. Le traitement des particules

Le traitement des particules est basé sur le piégeage des particules dans un filtre à particule (FAP) suivi par leur combustion dans le filtre. Le FAP est un monolithe en céramique (carbure de silicium ou cordiérite) présentant un canal sur deux bouché (Figure 5).

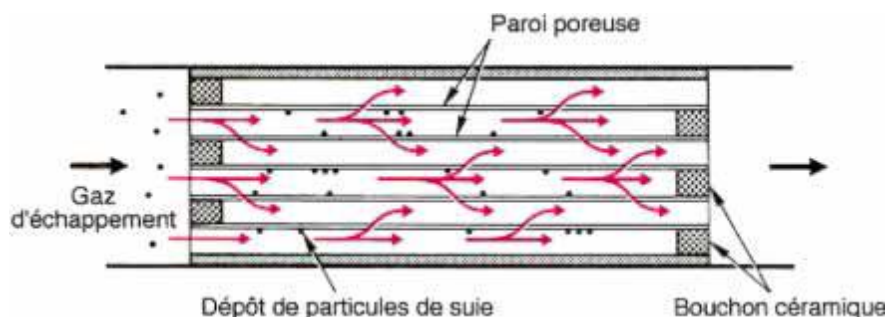


Figure 5 : Structure d'un filtre monolithique¹⁹

L'écoulement des gaz ne peut se faire qu'à travers les parois du filtre. Grâce à ce système, les particules de suies sont bloquées dans les canaux du filtre. L'efficacité de filtration du FAP est

supérieure à 90%. Au bout d'un certain temps d'utilisation, la paroi filtrante du filtre à particules est recouverte d'un lit de suies. Ceci entraîne une augmentation de la perte de charge dans le filtre, entraînant une contre pression en amont du filtre. Cela nuit au moteur et provoque une perte de puissance de celui-ci ainsi qu'une surconsommation de carburant. Il est donc nécessaire de régénérer le FAP régulièrement afin d'éviter ce phénomène.

La réaction de combustion des suies par O_2 nécessite une température comprise entre 550 et 600°C. Ces températures sont éloignées de celles communément observées dans la ligne d'échappement (150-450°C). Différentes techniques ont donc été mises au point afin de brûler les suies sans avoir à monter à de si hautes températures.

1. Le filtre à particule additivé

Il s'agit d'une technique de régénération des filtres à particules développée dans les années 2000 par PSA Peugeot Citroën (Figure 6).

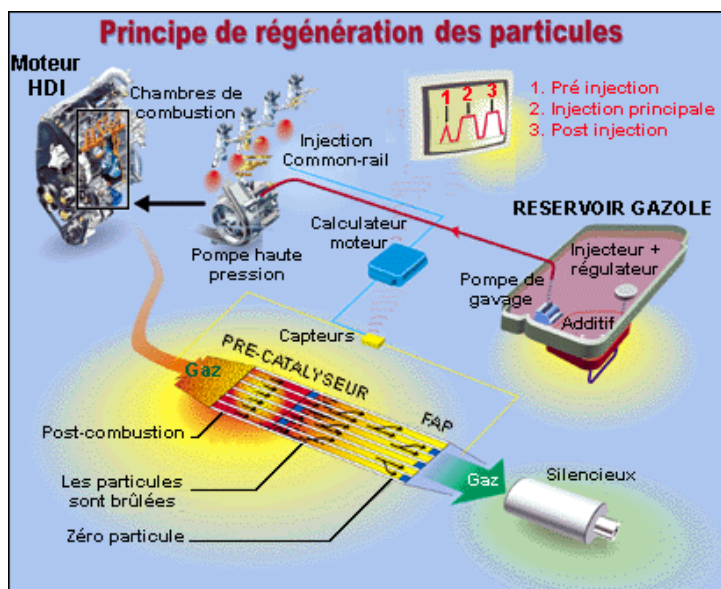


Figure 6: Schéma du fonctionnement du filtre à particule additivé (PSA)

Cette technique permet de brûler les suies accumulées dans le filtre sans avoir besoin de monter à des températures trop hautes. Ceci est rendu possible grâce à l'ajout d'un additif au carburant qui va imprégner les particules formées et leur permettre de réagir avec l'oxygène à des températures plus basses (diminution de la température d'oxydation de près de 100°C²⁰). Cet additif, (l'Eolys®) joue le rôle de catalyseur et est composé d'oxyde de cérium et d'oxyde de fer. Il a été mis au point par la société Rhodia. Ce catalyseur va également permettre d'augmenter la cinétique de combustion des suies.

2. Le filtre à particule catalysé

Dans ce cas, le filtre à particules est recouvert d'un washcoat imprégné de métaux précieux. Comme dans les catalyseurs d'oxydation, cela va permettre l'oxydation des HC et du CO. L'augmentation locale de la température due aux réactions d'oxydation va permettre d'oxyder des suies et d'empêcher leur accumulation. L'avantage de ce système est qu'il est économique mais cet avantage est terni par le risque d'inefficacité due à la nécessité du contact suies/catalyseur. Le système n'est efficace que pour la première couche de suies en contact avec le catalyseur et n'évite pas l'accumulation des suies dans le FAP.

3. Le filtre à régénération continue (CRT)

Le système de filtre à régénération continue a été développé et breveté par Johnson Matthey. Il est basé sur la combustion des suies par le NO_2 . Cette réaction présente une cinétique plus intéressante que la réaction de combustion des suies par O_2 . Le CRT est composé de deux parties : un catalyseur d'oxydation permettant notamment d'oxyder NO en NO_2 , suivi d'un filtre à particules (Figure 7).

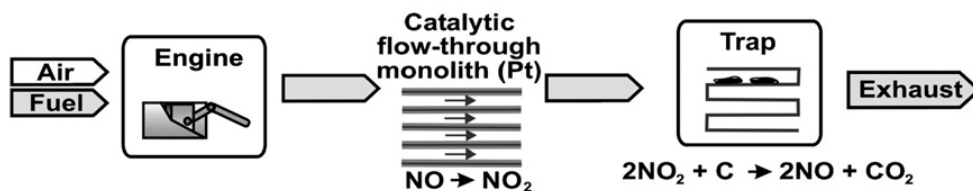


Figure 7 : Schéma du fonctionnement du CRT²¹

Ce système est intéressant car il fonctionne sur une large gamme de température (200 à 450°C), ce qui assure une régénération continue du filtre.

Références

- (1) Guyon, M. Dépollution des échappements diesel. Etude de la réduction des oxydes d'azote à l'aide de catalyseur à base de zéolithes, Université de Haute Alsace: Mulhouse, 1995.
- (2) Twigg, M. V. *Appl. Catal. B-Environ.* **2007**, *70*, 2-15.
- (3) Domesle, R.; Klein, H.; Kreuzer, T.; Lox, E. Catalyst for purifying the exhaust gases of diesel engines, and process for the preparation thereof **2004**.
- (4) IFP Les techniques de dépollution des véhicules industriels **2005**.
- (5) Pârvulescu, V. I.; Grange, P.; Delmon, B. *Catalysis Today* **1998**, *46*, 233-316.
- (6) Koebel, M.; Madia, G.; Elsener, M. *Catalysis Today* **2002**, *73*, 239-247.
- (7) Forzatti, P. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222*, 221-236.
- (8) Li, J.; Chang, H.; Ma, L.; Hao, J.; Yang, R. T. *Catal. Today* **2011**, *175*, 147-156.
- (9) Choi, B.; Foster, D. *Journal of the industrial and engineering chemistry* **2005**, *11*, 1-9.
- (10) Long, R. Q.; Yang, R. T. *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 332-339.
- (11) Rahkamaa-Tolonen, K.; Maunula, T.; Lomma, M.; Huuhtanen, M.; Keiski, R. L. *Catalysis Today* **2005**, *100*, 217-222.
- (12) Richter, M.; Trunschke, A.; Bentrup, U.; Brzezinka, K.-W.; Schreier, E.; Schneider, M.; Pohl, M.-M.; Fricke, R. *Journal of Catalysis* **2002**, *206*, 98-113.
- (13) Yim, S. D.; Kim, S. J.; Baik, J. H.; Nam, I.; Mok, Y. S.; Lee, J.-H.; Cho, B. K.; Oh, S. H. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 4856-4863.
- (14) Carja, G.; Kameshima, Y.; Okada, K.; Madhusoodana, C. D. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *73*, 60-64.
- (15) Choi, H.; Ham, S.-W.; Nam, I.-S.; Kim, Y. G. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 106-112.
- (16) Takahashi, N.; Shinjoh, H.; Iijima, T.; Suzuki, T.; Yamazaki, K.; Yokota, K.; Suzuki, H.; Miyoshi, N.; Matsumoto, S.; Tanizawa, T.; Tanaka, T.; Tateishi, S.; Kasahara, K. *Catalysis Today* **1996**, *27*, 63-69.
- (17) La dépollution.
- (18) Matti Maricq, M. *Journal of Aerosol Science* **2007**, *38*, 1079-1118.
- (19) Degobert, P. Pollution atmosphérique - Post-traitements.
- (20) Issa, M.; Petit, C.; Brillard, A.; Brilhac, J.-F. *Fuel* **2008**, *87*, 740-750.
- (21) Fino, D.; Specchia, V. *Powder Technol.* **2008**, *180*, 64-73.

Annexe 2 : Analyse des Modes de défaillance et leurs Effets (AMDE) du banc d'essai

BLOC FONCTIONNEL	SYSTÈME	SOUS SYSTÈME
RÉACTEUR & ENVIRONNEMENT	Moteur et ligne d'échappement	Moteur
		Ligne d'échappement
	ENVIRONNEMENT	Environnement
ANALYSE & ACQUISITION & RÉGULATION	ACQUISITION	Ordinateur
		Système d'acquisition température et pression
	ANALYSE	MEXA 7100D + OVN + HBF
		Contrôle MEXA
		Analyse carbonyles
	RÉGULATION	Température
Pression		
ALIMENTATION	GAZ	Gaz Réseau stockage et distribution
		Gaz bouteille stockage et distribution
		Détendeurs
		Console
	ÉLECTRICITÉ	Débitmètre
UTILITÉ	SECURITE	Électricité
		Équipement de protection individuel et collectif
	ENVIRONNEMENT	Détecteurs portatifs mobiles
		Utilité
		Rangement

Note	Non Détection	Critères de sélection
1	Détection totale	Les dispositions prises assurent une détection totale de la cause initiale ou du mode de défaillance, permettant ainsi d'éviter l'effet le plus grave provoqué par la défaillance pendant la production.
2	Détection exploitable	La cause ou le mode de défaillance sont décelables, mais le risque de ne pas être perçus existe.
4	Détection faible	La cause ou le mode de défaillance sont difficilement décelables, ou les éléments de détection sont peu exploitables.
6	Sans détection	Rien ne permet de détecter la défaillance avant que l'effet ne se produise.

Niveaux de gravité	
1	marginal
2	sérieux
4	important
6	majeur

Niveaux de probabilité / Fréquence	
1	événement extrêmement rare
2	événement rare
4	événement possible
6	événement fréquent

Échelle criticité	
1	Minimum
1-8	Peu critique
9-27	Moyennement critique
27-64	Critiques
64+	Très critique
216	Maximum

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Fonction(s)	Mode(s) de Défaillance	Cause(s)	Effet Local
moteur	Moteur + ligne d'échappement	Moteur	Moteur	<ul style="list-style-type: none"> Produire les polluants à analyser 	Ne démarre pas S'arrête	Défaillance primaire (matériel) casse Manque de carburant	Ne produit plus de polluant
			Réservoir	<ul style="list-style-type: none"> Contenir le carburant 	Fuite	Défaillance primaire (matériel) Desolidarisation tuyau/réservoir	Fuite de carburant Départ de feu
		Ligne d'échappement	Ligne d'échappement avant catalyseur	<ul style="list-style-type: none"> Amortir les vibrations du moteur Relier le moteur au catalyseur Confiner les gaz d'échappement Permettre l'analyse des gaz 	Fuite de gaz d'échappement Casse	Défaillance primaire (matériel) Desolidarisation ligne d'échappement/moteur Desolidarisation ligne d'échappement/catalyseur	Fuite de gaz d'échappement Erreur sur analyses
			Ligne d'échappement après catalyseur	<ul style="list-style-type: none"> Evacuer les gaz d'échappement Permettre l'analyse des gaz 	Fuite	Défaillance primaire (matériel) Desolidarisation ligne d'échappement/catalyseur	Fuite de gaz d'échappement Erreur sur analyses
			Piquages pour analyses de la pression et de la température	<ul style="list-style-type: none"> Permettre l'analyse de la température et de la pression 	Fuite	Défaillance primaire (matériel) Desolidarisation ligne d'échappement/piquage	Fuite de gaz d'échappement Pas d'information sur la température et la pression
			Piquages pour analyses des gaz	<ul style="list-style-type: none"> Permettre l'analyse des gaz 	Fuite	Défaillance primaire (matériel) Desolidarisation ligne d'échappement/piquage	Fuite de gaz d'échappement
	Environnement	Environnement	Calorifuge entre les brides	<ul style="list-style-type: none"> Assurer l'étanchéité du système 	Défaut d'isolation	Détérioration matériel	Laisse passer les gaz d'échappement Erreur sur les analyses
			Balance	<ul style="list-style-type: none"> Peser le carburant consommé 	Erreur de pesée	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	Pas ou mauvaise pesée
			Support de la ligne	<ul style="list-style-type: none"> Supporter la charge située dessus (catalyseur, ligne d'échappement) 	Ne supporte plus la charge	Défaillance primaire (matériel) Point fragile	possibilité d'accident, de chute de la ligne
			coussins gonflable	<ul style="list-style-type: none"> Amortir les vibrations du moteur 	N'amortit plus ou pas suffisamment les vibration du moteur	Défaillance primaire (matériel)	Plus d'amortissement des vibrations du moteur
			Système ventilation Extracteur	<ul style="list-style-type: none"> Extraire les gaz émis du système et les rejeter à l'atmosphère Assurer une bonne ventilation de la pièce 	Arrêt de ventilation/diminution ventilation	Défaillance primaire (matériel) Coupage de courant	Absence d'extraction des fumées
			Pièces de maintien	<ul style="list-style-type: none"> Maintenir les barboteurs 	Ne maintient pas /ou mal les barboteurs	Casse d'un barboteur	Rupture de la pièce
			Tuyaux	<ul style="list-style-type: none"> Conduire/Contenir les flux (gaz+matière) 	Ne confine plus correctement Ne conduit plus correctement	Rupture de Confinement Défaut structure Point "fragile" - Joints Bouchage	Fuite de gaz d'échappement Erreur sur analyses

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Effet Système	G	P	D	C	Détection	Action(s) Corrective(s)	Recommandations	
moteur	Moteur	Moteur	Moteur	Pas manip	1	1	1	1	détection visuelle détection auditive	maintenance	Maintenance/contrôle	
			Réservoir	Arrêt du moteur Risque d'incendie	4	4	1	16	détection visuelle détection olfactive	Vérification des raccords avec le moteur Papier absorbant Extincteur CO2	Maintenance/contrôle	
	Ligne d'échappement	Ligne d'échappement	Ligne d'échappement avant catalyseur	Non possibilité d'analyser les gaz d'échappement Emission de gaz toxiques Asphyxie => arrêt du moteur	4	4	1	16	détection visuelle détection auditive détection olfactive	Vérification des raccords entre la ligne, le moteur et le catalyseur maintenance Détecteur CO/O2	Ne pas toucher les lignes d'échappement pendant les manip car elles chauffent (300-400°C)	
			Ligne d'échappement après catalyseur	Non possibilité d'analyser les gaz d'échappement Emission de gaz toxiques Asphyxie => arrêt du moteur	4	4	1	16	détection visuelle détection auditive détection olfactive	Vérification des raccords entre la ligne et le catalyseur maintenance Détecteur CO/O2	Ne pas toucher les lignes d'échappement pendant les manip car elles chauffent (300-400°C)	
			Piquages pour analyses de la pression et de la température	Non possibilité d'analyser les gaz d'échappement Emission de gaz toxiques Asphyxie => arrêt du moteur	4	4	1	16	détection visuelle détection auditive détection olfactive	Vérification des raccords maintenance Détecteur CO/O2	Maintenance/contrôle	
			Piquages pour analyses des gaz	Non possibilité d'analyser les gaz d'échappement Emission de gaz toxiques Asphyxie => arrêt du moteur	4	4	1	16	détection visuelle détection auditive détection olfactive	Vérification des raccords maintenance Détecteur CO/O2	Maintenance/contrôle	
	Environnement	Environnement	Environnement	Calorifuge entre les brides	Erreur sur les analyses Gaz d'échappement dans la pièce => arrêt de la manip	2	2	2	8	Détection visuelle	Choix prévisionnel matériau	Contrôle/Maintenance
				Balance	Non suivi de la consommation de carburant	1	1	1	1	détection visuelle	maintenance	Contrôle/Maintenance
				Support de la ligne	Détérioration du pilote si la structure tombe Risque de feu si la structure tombe pendant que le moteur tourne (éléments chauds)	2	6	2	24	Détection visuelle Détection sonore	Vérification visuelle régulière de la structure	Contrôle/Maintenance
				coussins gonflable	Augmentation du bruit	1	6	1	6	Détection visuelle Détection sonore	Vérification des coussins et de l'arrivée d'air pour les gonfler	Contrôle/Maintenance
				Système ventilation Extracteur	Emission de gaz toxiques Asphyxie	4	4	2	32	Détection matérielle Détection sonore Coupeur de courant	Pas de manip si la ventilation ne fonctionne pas	Contrôle/Maintenance
				Pinces de maintien	Risques de casse d'un barboteur Si les barboteurs sont pleins, déversement du liquide	4	2	2	16	Détection visuelle	Vérification des pinces Bac de rétention sous barboteur	Contrôle/Maintenance
				Tuyaux	Non possibilité d'analyser les gaz d'échappement Emission de gaz toxiques Asphyxie => arrêt du moteur	4	2	1	8	Détection visuelle	Choix prévisionnel matériau Détecteur CO/O2	Contrôle/Maintenance

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Fonction(s)	Mode(s) de Défaillance	Cause(s)	Effet Local		
A N A L Y S E A C Q U I S I T I O N R E G U L A T I O N	A c q u i s i t i o n	O r d i n a t e u r	Ecran	o Afficher les données	N'affiche plus les informations	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité, unité centrale)	Pas d'information sur les données du système		
			Clavier/Souris	o Permettre l'entrée des données	Ne permet plus l'entrée des données	Défaillance primaire (matériel)	Impossibilité de rentrer les données		
			Unité centrale/Système d'exploitation	o Gérer le matériel et les programmes internes	Ne fonctionne plus correctement	Bug Windows Défaillance primaire (unité centrale) Défaillance secondaire (électricité)	Redémarrage du système d'exploitation immédiat nécessaire Défaillance pour l'écran		
			Logiciel d'acquisition, de paramétrage et de contrôle	o Enregistrer les données o Paramétrer les données	Non paramétrage des données Pas d'acquisition	Bug Logiciel Erreur opérateur	Redémarrage du système d'exploitation immédiat nécessaire Défaillance pour l'écran		
		D e s S c r e e s t i s m i r o e t e n e m t	S c r e e s t i s m i r o e t e n e m t	M E X A 7 1 0 0 D + O V N + H E L P I	Module Nudam ND6013 (Température)	o Acquérir le signal et le transmettre au module ND6520	N'acquière plus correctement le signal Ne le transmet plus au module ND6520	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	Pas de liaison entre l'ordinateur et capteur de température
					Module Nudam ND6017 (Pression)	o Acquérir le signal et le transmettre au module ND6520	N'acquière plus correctement le signal Ne le transmet plus au module ND6520	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	Pas de liaison entre l'ordinateur et capteur de pression
					Module Nudam ND6520 (site de pour)	o Acquérir le signal, le transformer en signal RS232 et le transmettre à l'ordinateur	N'acquière plus correctement le signal Ne le transforme pas correctement Ne le transmet plus à l'ordinateur	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	Pas de liaison entre l'ordinateur et les capteurs de pression et de température
				Alimentation électrique	o Alimenter en électricité - la ligne d'acquisition - les analyseurs - Les pompes - la ventilation	N'alimente plus correctement tous ces systèmes	Court circuit Courant trop fort Fuite de courant	Pas de courant Départ de feu Risque d'électrocution	
		M E X A 7 1 0 0 D + O V N + H E L P I	M E X A 7 1 0 0 D + O V N + H E L P I	C o n t r ô l e M E X A d e	HBF	o Filtre à chaud (200°C) les gaz d'échappement	Colmatage du filtre Ne filtre plus correctement	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Pas de filtration des gaz Non fonctionnement du back flush
					Analyseur CO/CO ₂	o Mesurer les quantités de CO/CO ₂	Non mesure ou mauvaise mesure	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Mauvaise ou non information sur les concentrations de ces gaz
					Analyseur NO _x /NO	o Mesurer les quantités de NO _x /NO	Non mesure ou mauvaise mesure	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Mauvaise ou non information sur les concentrations de ces gaz
					OVN, Analyseur de THC et CH ₄	o Mesurer les quantités de THC et CH ₄	Non mesure ou mauvaise mesure	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Mauvaise ou non information sur les concentrations de ces gaz
					Analyseur de O ₂	o Mesurer la quantité de O ₂	Non mesure ou mauvaise mesure	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Mauvaise ou non information sur les concentrations de ces gaz
					Pompe (MEXA)	o Pomper les gaz pour les analyser	Ne pompe plus les gaz	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Pas de gaz à analyser
					SHS	o Système de refroidissement des gaz permettant la condensation de l'eau	Ne permet plus le refroidissement des gaz	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Non refroidissement des gaz
					ELPI	o Mesure la quantité de particules	Non mesure ou mauvaise mesure	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Mauvaise ou non information sur les concentrations des particules
		C o n t r ô l e M E X A d e	C o n t r ô l e M E X A d e	C o n t r ô l e M E X A d e	Diluteur (pression 4.5 bar)	o Echantillonnage. Diluer les gaz d'échappement à analyser avec ELPI	Ne permet plus de diluer les gaz d'échappement Envoi les gaz d'échappement dans la salle de manip Problème de pression	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Mauvaise information sur les concentrations des particules Emission de gaz toxiques
Pompe ELPI	o Pomper les gaz pour les analyser				o Ne pompe plus les gaz	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Pas de gaz à analyser		
Ecran tactile de la MEXA	o Afficher les données o Contrôler la baie d'analyse				N'affiche plus les informations Ne permet plus le contrôle du système	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité, unité centrale)	Pas d'information sur les données du système		
C o n t r ô l e M E X A d e	C o n t r ô l e M E X A d e	C o n t r ô l e M E X A d e	Clavier/Souris (MEXA)	o Permettre l'entrée des données	Ne permet plus l'entrée des données	Défaillance primaire (matériel)	Impossibilité de rentrer les données		
			Unité centrale/Système d'exploitation (MEXA)	o Gérer le matériel et les programmes internes	Ne fonctionne plus correctement	Bug Windows Défaillance primaire (unité centrale) Défaillance secondaire (électricité)	Redémarrage du système d'exploitation immédiat nécessaire Défaillance pour l'écran		

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Effet Système	G	P	D	C	Détection	Action(s) Corrective(s)	Recommandation
A N A L Y S E A C Q U I S I T I O N R E G U L A T I O N	A c q u i s i t i o n	O r d i n a t e u r	Ecran	Pas d'information sur les données du système => arrêt de la manip	2	2	1	4	Détection visuelle	Redondance Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance
			Clavier/Souris	Pas d'enregistrement des données => arrêt de la manip	2	2	1	4	Détection visuelle	Redondance Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance
			Unité centrale/Système d'exploitation	Pas d'enregistrement des données => arrêt de la manip	2	2	1	4	Détection visuelle	Choix système d'exploitation Anti Bug	Contrôle/Maintenance
			Logiciel d'acquisition de paramétrage et de contrôle	Pas d'acquisition des données => arrêt de la manip	2	2	1	4	Détection visuelle	Anti bug Redondance logiciel	Contrôle/Maintenance
		T e m p p y q r e s u a s t i t i o n e t e n o e n t	Module Nudam ND6013 (Température)	Pas d'acquisition des données => arrêt de la manip	1	2	2	4	Détection visuelle	Vérification des branchements	Contrôle/Maintenance
			Module Nudam ND6017 (Pression)	Pas d'acquisition des données => arrêt de la manip	1	2	2	4	Détection visuelle	Vérification des branchements	Contrôle/Maintenance
			Module Nudam ND6520 (tête de pont)	Pas d'acquisition des données => arrêt de la manip	1	2	2	4	Détection visuelle	Vérification des branchements	Contrôle/Maintenance
			Alimentation électrique	Risque d'endommager le système	2	6	4	48	Détection visuelle	Vérification des branchements Modification du système électrique	Contrôle/Maintenance
	M E X A 7 1 0 0 D + O V N + H B F	A n a l y s e s	HBF	Risque d'endommager la baie d'analyse => arrêt de la manip	4	2	4	32	Détection visuelle	Maintenance (Vérification de la propreté du filtre)	Filtre chaud à 200°C. Faire attention lors de la manipulation
			Analyseur CO/CO ₂	Pas ou peu d'information => arrêt de la manip	2	1	1	2	Détection visuelle	Choix prévisionnel (gamme/gaz analyse) Voyant Maintenance Etalonnage	Contrôle/Maintenance
			Analyseur NO ₂ /NO	Pas ou peu d'information => arrêt de la manip	2	1	1	2	Détection visuelle	Choix prévisionnel (gamme/gaz analyse) Voyant Maintenance Etalonnage	Contrôle/Maintenance
			OVN, Analyseur de THC et CH ₄	Pas ou peu d'information => arrêt de la manip	2	1	1	2	Détection visuelle	Choix prévisionnel (gamme/gaz analyse) Voyant Changement des filtres Etalonnage	Contrôle/Maintenance
			Analyseur de O ₂	Pas ou peu d'information => arrêt de la manip	2	1	1	2	Détection visuelle	Choix prévisionnel (gamme/gaz analyse) Voyant Maintenance Etalonnage	Contrôle/Maintenance
			Pompe (MEXA)	Pas d'information sur les gaz => arrêt de la manip	4	2	2	16	Détection visuelle	Vérification de la pompe Changement huile	Augmentation de la température de la pompe lors de l'utilisation. Ne pas toucher
			SHS	Risque d'endommager les analyseurs gaz CO ₂ , CO et O ₂ => arrêt de la manip	4	2	2	16	Détection visuelle	Voyant Changement des filtres	
			ELPI	Pas ou peu d'information => arrêt de la manip	2	1	1	2	Détection visuelle	Nettoyage de l'appareil Etalonnage	Contrôle/Maintenance
			Diluteur (pression 4.5 bar)	Aphyxie Mauvaise information => arrêt de la manip	2	2	2	8	Détection visuelle	Nettoyage de l'appareil Vérification des branchements	Contrôle/Maintenance
Pompe ELPI			Pas d'information sur les gaz => arrêt de la manip	2	2	1	4	Détection visuelle	Vérification de la pompe Changement huile	Augmentation de la température de la pompe lors de l'utilisation. Ne pas toucher	
C o n t r ô l e M E X A d e	A n a l y s e s	Ecran tactile de la MEXA	Pas d'information sur les données du système => arrêt de la manip	2	2	1	4	Détection visuelle	Redondance Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance	
		Clavier/Souris (MEXA)	Pas d'enregistrement des données => arrêt de la manip	4	2	1	8	Détection visuelle	Redondance Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance	
		Unité centrale/Système d'exploitation (MEXA)	Pas d'enregistrement des données => arrêt de la manip	4	2	1	8	Détection visuelle	Choix système d'exploitation Anti Bug	Contrôle/Maintenance	

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Fonction(s)	Mode(s) de Défaillance	Cause(s)	Effet Local
Régulation	Analyseur	Analyseur	Raccord à la ligne d'échappement avec vanne	<ul style="list-style-type: none"> Permettre l'analyse des gaz Assurer l'étanchéité du système 	Fuite	Défaillance primaire (matériel)	Fuite de gaz d'échappement
			Filtre	<ul style="list-style-type: none"> Protéger les barboteurs et empêcher que ceux-ci ne se bouchent 	Bouchage du filtre Ne filtre plus ou pas correctement Rupture du filtre	Trop de particules Faiblesse du filtre	Fuite de gaz d'échappement Erreur sur analyses
			Barboteur	<ul style="list-style-type: none"> Permettre l'analyse des aldéhydes et cétones 	Bouchage des frites des barboteurs Casse du barboteur	Trop de particules car mauvaise action du filtre Cluete ou fissuration du barboteur	Erreur sur analyses Endommagement des barboteurs
			Produits chimiques	<ul style="list-style-type: none"> Permettre l'analyse des aldéhydes et cétones (ACN, DNPH) Nettoyage des appareils (Isopropanol, Ethanol, Acétone) 	Dispersion de la solution	Erreur de manipulation	Risque chimique (voir fiche de sécurité)
			pompe	<ul style="list-style-type: none"> Pomper les gaz d'échappement (analyse des aldéhydes et cétones) 	Ne pompe plus les gaz	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Pas de gaz à analyser
			Rotamètre	<ul style="list-style-type: none"> Connaître le débit des gaz à analyser (analyse des aldéhydes et cétones) 	N'indique pas la bonne valeur de débit	Défaillance primaire (matérielle) Erreur opérateur	Erreur sur analyses
	Réglage	Température	Capteurs de température Sondes pt100	<ul style="list-style-type: none"> Mesurer la température et envoyer le signal au module ND6013 	Ne mesure pas plus la température ou ne la mesure pas correctement	Défaillance primaire (matériel)	Pas d'information sur les données du système
				Ne transmet plus le signal au module			
		Pression	Capteurs de pression différentiel JUMO	<ul style="list-style-type: none"> Mesurer la pression avant/après catalyseur et envoyer le signal au module ND6017 	Ne mesure pas plus la pression ou ne la mesure pas correctement	Défaillance primaire (matérielle) Défaillance secondaire (électricité) Erreur opérateur	Pas d'information sur les données du système
				Ne transmet plus le signal au module			

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Effet Système	G	P	D	C	Détection	Action(s) Corrective(s)	Recommandations
Régulation	Analyseur	Analyseur	Raccord à la ligne d'échappement avec vanne	Non possibilité d'analyser les gaz d'échappement Manque d'air => arrêt de la manip	2	2	1	4	détection visuelle détection auditive détection olfactive	maintenance détecteur	Maintenance/contrôle
			Filtre	Erreur sur les analyses	1	1	1	1	détection visuelle détection olfactive	maintenance	Maintenance/contrôle
			Barboteur	Erreur sur les analyses Dispersion de la solution de DNPH dans ACN	4	2	2	16	détection visuelle détection olfactive	maintenance	Maintenance/contrôle
			Produits chimiques	Risque chimique (voir fiche de sécurité)	4	2	2	16	détection visuelle détection olfactive	précaution de manipulation	
			pompe	Erreur sur les analyses	2	1	1	2	détection visuelle détection auditive	Vérification de la pompe Changement huile	Maintenance/contrôle
			Rotamètre	Erreur sur les analyses	2	1	1	2	détection visuelle	maintenance	Maintenance/contrôle
	Réglage	Température	Capteurs de température Sondes pt100	Pas d'information sur la température => arrêt de la manip	4	1	1	4	Détection visuelle	Nettoyage de la sonde Vérification du bon fonctionnement	Contrôle/Maintenance
		Pression	Capteurs de pression différentiel JUMO	Pas d'information sur la pression donc sur l'encrassement du catalyseur	4	1	1	4	Détection visuelle	Entretien	

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Fonction(s)	Mode(s) de Défaillance	Cause(s)	Effet Local
A L I M E N T A T I O N	G A Z	G a z R é s e a u x	Compresseur (atelier)	Compresser de l'air et le fournir à une certaine pression dans le réseau (8 bars)	Ne compresse plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité) Rupture de confinement	Plus d'air comprimé dans le réseau Fuite d'air comprimé
			Détendeur/Manomètre Air Comprimé	Réguler la pression	Ne régule plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Fuite de gaz Défaut d'air
			Tuyaux/Canalisation Air comprimé	Conduire les flux (gaz)	Ne confine plus correctement Ne conduit plus correctement	Défaillance primaire Rupture de Confinement Bouchage	Fuite de Gaz Surpression
			Bouteilles N ₂ dans réserve gaz	Contenir le gaz (N ₂) sous pression	Ne confine plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Fuite de gaz
			Bouteilles O ₂ dans réserve gaz	Contenir le gaz (O ₂) sous pression	Ne confine plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Fuite de gaz
			Bouteille HELID-S (60% He - 40 % H ₂) dans la réserve gaz	Contenir le gaz sous pression HELID-S (60% He - 40 % H ₂)	Ne confine plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Fuite de gaz
			Détendeur/Manomètre N ₂	Réguler la pression	Ne régule plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Trop/Pas assez de gaz dans la manip Fuite de gaz
			Détendeur/Manomètre O ₂	Réguler la pression	Ne régule plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Trop/Pas assez de gaz dans la manip Fuite de gaz
			Détendeur/Manomètre Helid-S	Réguler la pression	Ne régule plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Trop/Pas assez de gaz dans la manip Fuite de gaz
			Tuyaux Helid-S	Conduire les flux (gaz)	Ne confine plus correctement Ne conduit plus correctement	Défaillance primaire Rupture de Confinement Bouchage	Fuite de Gaz Surpression
			Tuyaux N ₂	Conduire les flux (gaz)	Ne confine plus correctement Ne conduit plus correctement	Défaillance primaire Rupture de Confinement Bouchage	Fuite de Gaz Surpression
			Tuyaux O ₂	Conduire les flux (gaz)	Ne confine plus correctement Ne conduit plus correctement	Défaillance primaire Rupture de Confinement Bouchage	Fuite de Gaz Surpression
		G a z B o u t e i l l e s	Bouteille gaz sous pression Propène	Contenir le gaz sous pression	Ne confine plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Fuite de gaz
			Bouteille gaz sous pression Propane (1,5 % de propane dans air)	Contenir le gaz sous pression	Ne confine plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Fuite de gaz
			Bouteille gaz sous pression Air (B50) (80% N ₂ - 20% O ₂)	Contenir le gaz sous pression	Ne confine plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Fuite de gaz
			Bouteille gaz pressurisé Gaz étalon (B50) Mélange de CO à 4500 ppm N ₂	Contenir le gaz sous pression	Ne confine plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Fuite de gaz
			Bouteille gaz pressurisé Gaz étalon (B50) Mélange de NO à 4500 dans N ₂	Contenir le gaz sous pression (étalon : NO dans N ₂)	Ne confine plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Fuite de gaz
			Bouteille gaz pressurisé Gaz étalon (B50) Mélange de CO ₂ à 18% dans N ₂	Contenir le gaz sous pression (étalon : Mélange de SO ₂ dans N ₂)	Ne confine plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Fuite de gaz
			Tuyaux propane	Conduire les flux (gaz)	Ne confine plus correctement Ne conduit plus correctement	Défaillance primaire Rupture de Confinement Bouchage	Fuite de Gaz Surpression
			Tuyaux Air	Conduire les flux (gaz)	Ne confine plus correctement Ne conduit plus correctement	Défaillance primaire Rupture de Confinement Bouchage	Fuite de Gaz Surpression
			Tuyaux Gaz Étalon CO	Conduire les flux (gaz)	Ne confine plus correctement Ne conduit plus correctement	Défaillance primaire Rupture de Confinement Bouchage	Fuite de Gaz Surpression
			Tuyaux Gaz Étalon NO	Conduire les flux (gaz)	Ne confine plus correctement Ne conduit plus correctement	Défaillance primaire Rupture de Confinement Bouchage	Fuite de Gaz Surpression
			Tuyaux Gaz Étalon CO ₂	Conduire les flux (gaz)	Ne confine plus correctement Ne conduit plus correctement	Défaillance primaire Rupture de Confinement Bouchage	Fuite de Gaz Surpression
Raccords : Swagelok Raccord rapide	Raccorder les tuyaux entre eux Raccorder les tuyaux aux appareils Confiner les flux	Ne raccorde pas ou plus correctement Ne confine plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Bouchage Rupture de confinement	Trop/Pas assez de gaz dans la manip Fuite de gaz Surpression			

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Effet Système	G	P	D	C	Détection	Action(s) Corrective(s)	Recommandations
A L I M E N T A T I O N	G A Z	G a z R é s e a u x	Compresseur (atelier)	Plus d'air comprimé dans le réseau	2	1	4	8	Détection visuelle/sonore	Choix matériel Second compresseur en parallèle	Contrôle/Maintenance
			Détendeur/Manomètre Air Comprimé	Suppression Mauvaise réaction de combustion	2	2	4	16	Détection matérielle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance
			Tuyaux/Canalisation Air comprimé	RAS	4	1	4	16	Détection matérielle	Choix prévisionnel Détecteur gaz	Contrôle/Maintenance
			Bouteilles N ₂ dans réserve gaz	Atmosphère inerte dans le local	4	1	4	16	Détection visuelle/sonore	Aération dans local extérieur	Contrôle/Maintenance
			Bouteilles O ₂ dans réserve gaz	Atmosphère enrichie en oxygène	4	1	4	16	Détection visuelle/sonore	Aération dans local extérieur	Contrôle/Maintenance
			Bouteille HELID-S (60% He - 40 % H ₂) dans la réserve gaz	Atmosphère explosive ATEX	4	2	4	32	Détection matérielle	Aération dans local extérieur	Contrôle/Maintenance
			Détendeur/Manomètre N ₂	Suppression Atmosphère inerte	2	2	4	16	Détection matérielle	Aération dans local extérieur	Contrôle/Maintenance
			Détendeur/Manomètre O ₂	Suppression Atmosphère chargée en oxygène	2	2	4	16	Détection matérielle	Aération dans local extérieur	Contrôle/Maintenance
			Détendeur/Manomètre Helid-S	Suppression Atmosphère chargée en oxygène	2	2	4	16	Détection matérielle	Aération dans local extérieur	Contrôle/Maintenance
			Tuyaux Helid-S	Suppression Atmosphère inerte	4	1	4	16	Détection matérielle	Choix prévisionnel Détecteur gaz	Contrôle/Maintenance
			Tuyaux N ₂	Suppression Atmosphère inerte	4	1	4	16	Détection matérielle	Choix prévisionnel Détecteur gaz	Contrôle/Maintenance
			Tuyaux O ₂	Suppression Atmosphère chargée en oxygène	4	1	4	16	Détection matérielle	Choix prévisionnel Détecteur gaz	Contrôle/Maintenance
		G a z B o u t e i l l e s	Bouteille gaz sous pression Propène	Atmosphère explosive ATEX	4	2	4	32	Détection matérielle	Choix de la taille de la bouteille (Bouteille B1) Support adapté	Contrôle/Maintenance
			Bouteille gaz sous pression Propane (1,5 % de propane dans air)	Atmosphère explosive ATEX	4	2	4	32	Détection matérielle	Choix de la taille de la bouteille (Bouteille B11) Fixation au mur	Contrôle/Maintenance
			Bouteille gaz sous pression Air (B50) (80% N ₂ - 20% O ₂)	Atmosphère explosive ATEX	4	2	4	32	Détection matérielle	Choix prévisionnel Fixation au mur	Contrôle/Maintenance
			Bouteille gaz pressurisé Gaz étalon (B50) Mélange de CO à 4500 ppm N ₂	Atmosphère TOXIQUE	4	2	4	32	Détection matérielle	Choix prévisionnel Fixation au mur Détecteur gaz	Contrôle/Maintenance
			Bouteille gaz pressurisé Gaz étalon (B50) Mélange de NO à 4500 dans N ₂	Atmosphère TOXIQUE	4	2	4	32	Détection matérielle	Choix prévisionnel Fixation au mur	Contrôle/Maintenance
			Bouteille gaz pressurisé Gaz étalon (B50) Mélange de CO ₂ à 18% dans N ₂	Atmosphère TOXIQUE	4	2	4	32	Détection matérielle	Choix prévisionnel Fixation au mur	Contrôle/Maintenance
			Tuyaux propane	Atmosphère explosive ATEX	4	1	4	16	Détection matérielle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance
			Tuyaux Air	RAS	4	1	4	16	Détection matérielle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance
			Tuyaux Gaz Étalon CO	Atmosphère TOXIQUE	4	1	4	16	Détection matérielle	Choix prévisionnel Détecteur gaz	Contrôle/Maintenance
			Tuyaux Gaz Étalon NO	Atmosphère TOXIQUE - CORROSIF	4	1	4	16	Détection matérielle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance
Tuyaux Gaz Étalon CO ₂	Atmosphère TOXIQUE - CORROSIF	4	1	4	16	Détection matérielle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance			
Raccords : Swagelok Raccord rapide	Suppression Atmosphère inerte, toxique, corrosive ou explosive	2	2	4	16	Détection manuelle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance			

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Fonction(s)	Mode(s) de Défaillance	Cause(s)	Effet Local			
A L I M E N T A T I O N	G A Z	D é t e n d e u r s	Détendeur/Manomètre Air	○ Réguler la pression	Ne régule plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Trop/Pas assez de gaz dans la manip Fuite de gaz			
			Détendeur/Manomètre Propène	○ Réguler la pression	Ne régule plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Trop/Pas assez de gaz dans la manip Fuite de gaz			
			Détendeur/Manomètre propane	○ Réguler la pression	Ne régule plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Trop/Pas assez de gaz dans la manip Fuite de gaz			
			Détendeur/Manomètre Etalon : CO	○ Réguler la pression	Ne régule plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Trop/Pas assez de gaz dans la manip Fuite de gaz			
			Détendeur/Manomètre Etalon : NO	○ Réguler la pression	Ne régule plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Trop/Pas assez de gaz dans la manip Fuite de gaz			
			Détendeur/Manomètre Etalon : CO2	○ Réguler la pression	Ne régule plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement	Trop/Pas assez de gaz dans la manip Fuite de gaz			
	A L I M E N T A T I O N	É L E C T R I C I T E	C o n s o l e	Console BROOKS	○ Afficher les débits ○ Informer les débits ○ Commander les débits	N'affiche plus les informations Ne permet plus la commande	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	Mauvaise information sur les débits		
				Liaison Console / Débitmètre	○ Assurer le bon lien entre la console et les débitmètres	Ne fais plus correctement le lien entre la console et le débitmètre	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	Plus de liaison entre la console et le débitmètre		
			D i t é m è r e	Débitmètre (propène)	○ Mesurer le débit ○ Réguler au débit souhaité	Ne mesure plus correctement le débit Ne régule plus correctement le débit	Défaillance primaire (débitmètre) Défaillance secondaire (électricité, mauvaise information)	Mauvaise quantité de gaz injecté dans le réacteur		
					Interrupteur Lumière	○ Ouvrir/Fermer le circuit électrique Lumière	Ne ferme plus/n'ouvre plus le circuit	Défaillance primaire (matériel)	Plus de courant pour la lumière	
			A L I M E N T A T I O N	É L E C T R I C I T E	A r r i v é e s é l e c t r i c i t é	Interrupteur Ventilation	○ Ouvrir/Fermer le circuit électrique Ventilation ○ Réglage de l'intensité de l'extraction	Ne ferme plus/n'ouvre plus le circuit	Défaillance primaire (matériel)	Plus de courant pour la ventilation
						Prise d'alimentation sur goulotte derrière baie d'analyse	○ Alimenter en électricité - HBF - OVN	N'alimente plus en électricité - HBF - OVN	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	Pas de courant
Prise d'alimentation les 4 prises à côté du tableau électrique	○ Alimenter en électricité - la baie d'analyse	N'alimente plus la baie d'analyse				Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	Pas de courant			
Prise d'alimentation goulotte dans le box	○ Alimenter en électricité - balance	N'alimente plus - la balance				Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	Pas de courant			
Prise d'alimentation goulotte au dessus de la paillasse	○ Alimenter en électricité - écran d'ordinateur - unité centrale de l'ordinateur	N'alimente plus l'ordinateur				Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	Pas de courant			
			Tableau électrique	○ Alimenter en électricité le laboratoire - Protéger les appareils et personne avec le disjoncteur différentiel	N'alimente plus le laboratoire Ne protège plus	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	Pas de courant			

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Effet Système	G	P	D	C	Détection	Action(s) Corrective(s)	Recommandations	
A L I M E N T A T I O N	G A Z	D é t e n d e u r s	Détendeur/Manomètre Air	Surpression	2	2	4	16	Détection manuelle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance	
			Détendeur/Manomètre Propène	Surpression Atmosphère explosive ATEX	2	2	4	16	Détection manuelle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance	
			Détendeur/Manomètre propane	Surpression Atmosphère explosive ATEX	2	2	4	16	Détection manuelle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance	
			Détendeur/Manomètre Étalon : CO	Surpression Atmosphère TOXIQUE	2	2	4	16	Détection manuelle	Choix prévisionnel Détecteur gaz	Contrôle/Maintenance	
			Détendeur/Manomètre Étalon : NO	Surpression Atmosphère TOXIQUE - CORROSIF	2	2	4	16	Détection manuelle	Choix prévisionnel Détecteur gaz	Contrôle/Maintenance	
			Détendeur/Manomètre Étalon : CO2	Surpression Atmosphère TOXIQUE - CORROSIF	2	2	4	16	Détection manuelle	Choix prévisionnel Détecteur gaz	Contrôle/Maintenance	
	C o n s o l e			Console BROOKS	Trop ou Pas assez de gaz Mauvaise proportion de gaz Manipulation dans de mauvaise condition	2	2	2	8	Détection visuelle Détection matériel	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance
				Liaison Console / Débitmètre	Pas ou peu d'information => arrêt de la manip	4	2	2	16	Détection matérielle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance
	A L I M E N T A T I O N	É L E C T R I C I T E	A r r i v é e s é l e c t r i c i t é	Débitmètre (propène)	Mauvaise proportion des gaz dans le système	4	2	2	16	Détection matérielle	Calibration annuel du fabricant Étalonnage de contrôle Redondance alimentation Voyant Choix maxime	Contrôle/Maintenance
				Interrupteur Lumière	Plus d'alimentation pour la lumière	1	2	4	8	Détection visuelle Détection manuelle		Contrôle/Maintenance
				Interrupteur Ventilation	Plus d'alimentation pour les prises	2	2	4	16	Détection visuelle Détection manuelle		Contrôle/Maintenance
				Prise d'alimentation sur goulotte derrière baie d'analyse	Pas de courant	2	1	2	4	Détection matérielle		Contrôle/Maintenance
				Prise d'alimentation les 4 prises à côté du tableau électrique	Pas de courant	2	1	2	4	Détection matérielle	Voyant	Contrôle/Maintenance
Prise d'alimentation goulotte dans le box				Pas de courant	2	1	2	4	Détection matérielle	Voyant	Contrôle/Maintenance	
Prise d'alimentation goulotte au dessus de la paillasse				Pas de courant	2	1	2	4	Détection matérielle	Voyant	Contrôle/Maintenance	
Tableau électrique	Pas de courant	2	1	2	4	Détection matérielle		Contrôle/Maintenance				

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Fonction(s)	Mode(s) de Défaillance	Cause(s)		
U T I L I T É	S E C U R I T E	É q u i p e m e n t d e	Gants	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Assurer la protection des mains - des produits chimiques - de la chaleur - de la saleté 	N'assure plus/ou pas correctement la protection des mains	Défaillance primaire (matériel)		
			Casque anti-bruit	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Atténuer le bruit 	N'assure plus/ou pas correctement la protection du système auditif	Défaillance primaire (matériel)		
			Lunettes ou masque de protection	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Assurer la protection des yeux 	N'assure plus/ou pas correctement la protection des yeux	Défaillance primaire (matériel)		
			Box moteur	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Séparer la manipulation (le banc moteur) et les manipulateurs 	N'assure plus/ou pas correctement la séparation	Bris du plexiglas Porte non fermée		
			Hotte avec extraction pour les préparations	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Assurer la protection des manipulateurs 	N'assure plus/ou pas correctement la protection des manipulateurs	Défaillance primaire (matériel)		
			Dräger Micro pac Plus CO	<ul style="list-style-type: none"> ✕ détecter une quantité anormale de CO et alarmer 	Ne détecte pas correctement la quantité limite N'alarme pas	Défaillance primaire (matériel)		
				Néons	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Assurer une bonne ambiance lumineuse 	N'éclaire plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	
				Ventilation	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Aspirer l'air interne et l'envoyer à l'extérieur 	N'aspire plus correctement l'air interne/ne renvoie plus correctement vers l'extérieur	Défaillance primaire (matériel) Défaillance secondaire (électricité)	
				Fenêtre	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Séparer intérieur/extérieur ✕ Si ouverte, ventiler la salle ✕ Permet de renouveler l'air d'admission du moteur 	Ne sépare plus correctement Si manip, il faut qu'elle soit ouverte donc risque de ne pas pouvoir l'ouvrir	Défaillance primaire (casse matérielle)	
				Ballon Eau Chaude	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Stocker et chauffer l'eau 	Ne stocke plus correctement Ne chauffe plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement Défaillance secondaire (électricité)	
				Lavabo	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Distribuer de l'eau/évacuer 	Ne distribue plus correctement	Défaillance primaire (matériel) Rupture de confinement Bouchage	
		R a n g e m e n t			Placards matériels divers	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Stocker le matériel utile temporairement 	Ne stocke plus correctement	Défaillance primaire (matériel) casse
					Table de Rangement	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Stocker matériels divers et permettre d'en disposer très rapidement 	Ne stocke plus correctement	Défaillance primaire (matériel) casse
					Outils divers (clés, marteau, tournevis ...)	<ul style="list-style-type: none"> ✕ Aider la manipulation 	Ne permet plus la manipulation	

Bloc	Système	Sous Système	Composant	Effet Local	Effet Système	G	P	D	C	Détection	Action(s) Corrective(s)	Recommandations	
U T I L I T É	S E C U R I T É	É q u i p e m e n t i o n d e	Gants	Risque de lésions au niveau des mains - Brûlure à cause des produits chimiques - Brûlures à cause de la chaleur		2	2	1	4	Détection visuelle	Choix du matériel des gants et renouvellement - Nitrile ou latex pour la protection chimique - Cuir pour la chaleur	Contrôle/Maintenance Changement régulier	
			Casque anti-bruit	Risque de lésions auditive		2	2	1	4	Détection sensitive	Choix du matériel	Contrôle/Maintenance	
			Lunettes ou masque de protection	Risques de lésions oculaires		2	2	1	4	Détection visuelle	Choix des lunettes de protection Changement matériel	Contrôle/Maintenance	
			Box moteur	Défaut de protection des manipulateurs	Défaut de protection des autres manipulateurs	2	2	1	4	Détection visuelle	Changement matériel	Contrôle/Maintenance	
			Hotte avec extraction pour les préparations	Risques d'intoxication		2	2	1	4	Détection visuelle	Changement matériel	Contrôle/Maintenance	
			Dräger Micro pac Plus CO	Risque lié à la non détection	Zone toxique non détectée	1	2	2	4	Détection visuelle	Reconditionnement Annuel avec certificat d'étalonnage par le fabricant	Contrôle/Maintenance	
			R a n g e m e n t	Néons	Diminution éclairage	Diminution éclairage Risque de blessure si chute de débris	2	2	2	8	Détection visuelle	Choix prévisionnel Grille anti chute	Contrôle/Maintenance
		Ventilation		Pas de renouvellement d'air	Pas de renouvellement d'air ambiant. Risque de stabilisation de l'air.	2	1	2	4	Détection sonore	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance	
		Fenêtre		Verre brisé, risque de blessure	RAS	1	4	1	4	Détection visuelle	Choix prévisionnel	Ouvrir la fenêtre lors de la mise en route du moteur	
		Ballon Eau Chaude		Fuite d'eau (peut être chaude)	Formation de flaque/milieu humide	2	2	2	8	Détection visuelle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance	
	Lavabo	Fuite d'eau (peut être chaude)		Formation de flaque/milieu humide	2	2	2	8	Détection visuelle	Choix prévisionnel	Contrôle/Maintenance		
		Placards matériels divers	Mélange des outils à disposition	Perte de temps pour trouver l'outil adéquat à la situation Risque de chute (sol encombré)	2	2	1	4	Détection visuelle	Organisation espace	Contrôle/Maintenance		
		Table de Rangement	Mélange des outils à disposition	Perte de temps pour trouver l'outil adéquat à la situation Risque de chute (sol encombré)	2	2	1	4	Détection visuelle	Organisation espace	Contrôle/Maintenance		
		Outils divers (clés, marteau, tournevis ...)	Outil à remplacer	Perte de temps pour trouver un autre outil	2	2	2	8	Détection visuelle	Organisation espace	Contrôle/Maintenance		

Annexe 3 : Protocole de synthèse de l'hydroxyde de N,N,N, triméthyladamammonium (TMAdaOH)

- Dissoudre 6 g de 1-adamantanamine dans 300 mL de méthanol absolu
- Ajouter 40g d'hydrogencarbonate de potassium
- Ajouter 91 mL d'iodure de méthyle au goutte à goutte à température ambiante sous atmosphère inerte (argon ou azote) sous agitation (450-500 rpm)
- Au bout de 5 jours, le produit de départ a disparu et des cristaux apparaissent
- Evaporer à l'évaporateur rotatif le méthanol et l'excès d'iodure de méthyle
- Placer le solide obtenu dans 600 mL de chloroforme sous agitation pendant 5h.
- Filtrer le mélange sur filtre Büchner
- Evaporer le chloroforme à l'évaporateur rotatif. Une poudre blanche est obtenue. Le produit obtenu est du TMAdaI Faire une RMN
- Recristalliser le produit obtenu dans 30 mL de méthanol absolue.

Il faut maintenant échanger les ions iodures par des ions hydroxyle sur une résine hydroxylée (Dowex SBR LC NG, (OH)). Utiliser 1 g de résine pour $1 \cdot 10^{-3}$ de TMAdaI

- Dissoudre le TMAdaI dans de l'eau distillée (la plus petite quantité possible)
- Ajouter la résine et agiter à ~1250 rpm pendant 24h
- Filtrer le mélange et laver la résine à l'eau
- Lyophiliser le filtrat dans un flacon en PP
- Faire une RMN pour vérifier la pureté du produit

Le rendement de cette réaction est d'environ 50%.

Annexe 4 : Adsorption of Volatile Organic Compounds in pure silica CHA, *BEA, MFI and STT-type zeolites

A-F. Cosseron^{1,2}, T. Jean Daou^{1,}, L. Tzani¹, H. Nouali¹, I. Deroche¹, B. Coasne², V. Tchamber³*

¹ *Univ de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), LRC 7228, 3 bis rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse, France.*

² *Institut Charles Gerhardt Montpellier, CNRS - ENSCM - Université Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 05, France*

³ *Univ de Haute Alsace (UHA), Laboratoire Gestion des Risques et Environnement, 3B, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France*

* *Corresponding author: jean.daou@uha.fr, Telephone number: +33 3 89 33 67 39, Fax number: +33 3 89 33 68 85*

Abstract

Four pure silica zeolites, chabazite (CHA-structure type) and SSZ-23 (STT-structure type) with cage-like structure and silicalite-1 (MFI-structure type) and beta (*BEA-structure type) with channel structure, were synthesized and fully characterized. Their sorption properties were examined using gravimetric method combined with Grand Canonical Monte Carlo simulations (GCMC). Of particular interest is the large difference in the adsorption rates of *n*-hexane, *p*-xylene and acetone observed for these zeosils at 25°C, 75°C and 150°C. As expected, in most cases, a decrease in the adsorption capacity is observed with increasing the molar volume of the used probe molecule and the temperature. An exception is observed for the pure silica CHA-type zeolite due to its small pore size which prevents molecules from entering its porosity. However, at higher temperature, the window size widens slightly and allows *n*-hexane and acetone, which have kinetic diameter close to the pore opening, to enter easily in chabazite. As a result, for this zeosil, an increase in the adsorption capacity compared to that obtained at 25°C is observed. All these zeosils are promising for technological uses in car exhaust gas decontamination.

Keywords: VOC adsorption, zeolite, hydrophobic zeolite, cage-like structure, channel structure

1. Introduction

The reduction of volatile organic compounds (VOC) emission is an issue of common concern. Indeed, these compounds are toxic to the human health and some of them, such as formaldehyde or benzene, are confirmed carcinogens [1]. Moreover, they can lead to severe environmental problems such as the formation of photochemical oxidant species. The transport sector is a major source of VOC; hundreds of several VOC in the C₂-C₁₅ range have been identified in car exhaust gas [2]. Trapping these pollutants is therefore necessary. Among the possible supports used for VOC adsorption, pure silica zeolites (zeosils) seem to be excellent candidates [3]. In particular, these materials have the supplementary advantage of being hydrophobic so that their VOC sorption properties are not hindered by the significant quantity of water present in car exhaust gas.

The choice of the zeosil-structural type is also of critical influence in order to achieve good retention of organic pollutants. Zeosils such as chabazite (CHA-structure type), SSZ-23 (STT-structure type), silicalite-1 (MFI-structure type) and beta (*BEA-structure type) offer considerable potential for use in VOC adsorption applications because of their large free microporous volume, as well as their mechanical and thermal stabilities [4].

The MFI-structure type is characterized by a porous network formed by the interconnection of straight circular channels (5.4 Å x 5.6 Å²) with sinusoidal and elliptical channels (5.1 Å x 5.4 Å²). The latter structure is of particular interest for several environmental applications such as the removal and/or remediation of anions in water [5] and VOCs [6–9]. Depending on the silicon to aluminum molar ratio of the microporous framework, ZSM-5 and Silicalite-1 are two zeolites presenting the MFI structure. The latter is the pure silica form whereas zeolite ZSM-5 is an aluminosilicate with Si/Al ratios that can vary between 10 and 500.

Zeolite beta consists of 3D interconnecting channels formed by 12-membered rings. The pore diameters of the structure are approximately 6.6 x 6.7 Å² (linear channels) and 5.6 Å x 5.6 Å² (sinusoidal channels), which is similar to other large-pore molecular sieves such as FAU-type zeolites. In contrast to the latter, pure silica beta zeolite is a highly hydrophobic material, exhibiting

significant physical interactions with organic molecules. Several sorption tests were led on *BEA-type powders, showing excellent affinity for linear alkanes and aromatics such as toluene [10–13]. Stelzer et al. carried out competitive sorption tests on water/toluene mixtures as a function of the Si/Al ratio [13]. They showed that the amount of adsorbed water decreases dramatically upon increasing the Si/Al ratio in the zeolite beta framework. Lu et al. reported simulated data for the separation of butane isomers in pure silica *BEA [14].

Chabazite is a relevant example of small pore zeolite, offering a highly selective and spatially constraining environment for the adsorption and diffusion of species. Chabazite has a 3D pore network with ellipsoidal cages of $6.7 \times 10 \text{ \AA}^2$ which are connected through 8-membered ring (8MR) windows with pore apertures of $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}^2$. Each cage is connected to 6 neighboring cavities. Because of the small pore size, mainly adsorption of small gaseous molecules has been studied [15–18] and only few studies have dealt with the experimental and simulated adsorption of VOC in pure silica CHA-type zeolite [19–24]. Ruthven et al. [25] showed that pure silica CHA-type zeolite allows kinetic separation of light olefins from paraffins. Olson et al. [22] studied the adsorption of ethene and ethane between 30°C and 80°C in pure silica CHA-type zeolite.

The tetrahedral framework of SSZ-23 zeosil (STT) can be thought of as 2D arrays of cages, with molecular access between the cages in the planes of the arrays restricted by the 7MR and 9MR pore opening ($3.7 \text{ \AA} \times 5.3 \text{ \AA}^2$ and $2.4 \times 3.5 \text{ \AA}^2$). To our knowledge, this is the first time that SSZ-23 zeosil is considered for VOC adsorption.

The sorption properties of the four pure silica zeolites above, chabazite and SSZ-23 with cage like structure and silicalite-1 and beta with channel structure, have been examined. Herein, we report a joint experimental/molecular simulation study of the adsorption of *n*-hexane, *p*-xylene and acetone on these zeosils at three different temperatures 25°C, 75°C and 150°C. While experiments consist of gravimetric adsorption method for these three molecules, molecular simulations are performed for the adsorption of *n*-hexane by means of Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations.

2. Experimental

2.1 Zeolite synthesis

2.1.1. MFI-type zeosil (Silicalite-1) synthesis

The silicalite-1 zeolite was synthesized for the first time in 1977 by the researchers of the Union Carbide Corporation [26]. The synthesis gel has the following molar composition: 1 SiO₂; 0.1 TPABr; 0.2NH₄F; 30 H₂O (TPABr = tetrapropyl ammonium bromide). Seven days at 200°C are needed for the crystallization in a PTFE-lined stainless steel autoclave. After being filtered, washed with water and dried at 70°C overnight, the zeolite was calcined at 550°C during 6 h in order to remove the template.

2.1.2. *BEA-type zeosil synthesis

The beta zeosil was synthesized according to the fluoride route as described in 1996 by Cambor et al. [27]. 0.6 TEAOH; 1 SiO₂; 0.6 HF; 5 H₂O (TEAOH = tetraethyl ammonium hydroxyde) is the gel molar composition. The crystallization took 24 h at 150°C in a PTFE-lined stainless steel autoclave. The zeolite was then filtered, washed with water and dried at 70°C overnight. In order to remove the template, the zeolite was then calcined under air at 550°C during 7 h.

2.1.3. STT-type zeosil (SSZ-23) synthesis

Cambor et al. [28] described the synthesis of the zeolite SSZ-23 using N,N,N-trimethyl-1-adamantammonium hydroxide (TMAdaOH) as a structure-directing agent (SDA). The first step consists of the synthesis of TMAdaOH according to the procedure described by Cambor et al. [29]. The silica (Aerosil 200, Degussa) was added under stirring to the aqueous solution of TMAdaOH. The mixture was then transferred to a 120 mL PTFE-lined stainless steel autoclave and heated for 11 days at 150°C under stirring (60 rpm). After the crystallization step, the white product was filtered, washed several times with distilled water, and finally dried at 70°C overnight. The gel

molar composition is 1 SiO₂: 0.25 TMAdaOH: 44 H₂O. The as-made sample was then calcined during 5 hours at 650°C under air to completely remove the organic template.

2.1.4. CHA-type zeosil synthesis

The procedure for the synthesis of pure silica chabazite zeolite has been described by Diaz-Cabanas et al. [30] The gel molar composition for the synthesis of this zeosil is 1 SiO₂ : 0.5 TMAdaOH : 0.5 HF : 3 H₂O. As for the synthesis of SSZ-23, TMAdaOH was synthesized first. Then silica, under tetraethyl orthosilicate (TEOS) form, was added in the aqueous solution of TMAdaOH. After thirty minutes under stirring at 300 rpm, ethanol and water in the solution was evaporated. Hydrofluoric acid was then added to the mixture. After 1h under ultrasound, the gel was transferred to a PTFE-lined stainless steel autoclave and heated at 150°C for 5 days. After the crystallization step, the powder was filtered, washed with distilled water and dried at 70°C overnight. Then the sample was calcined at 600°C during 3 hours to remove the organic template.

2.2 Characterization of zeosils

The purity and the crystallinity of the calcined zeosils were checked by XRD analysis. X-ray diffraction patterns of the different samples were recorded using a PANalytical MPD X'Pert Pro diffractometer operating with Cu K α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm) equipped with an X'Celerator real-time multiple strip detector (active length = $2.122^\circ 2\theta$). The powder pattern was collected at 22°C in the range $3 < 2\theta < 50^\circ$ with a 2θ angle step of 0.017° and a time step of 220 s.

The size and the morphology of the crystals were determined by scanning electron microscopy (SEM) using a Philips XL 30 FEG microscope.

Nitrogen adsorption/desorption isotherms were measured using a Micromeritics ASAP 2420 apparatus. Prior to the adsorption measurements, the calcined samples were outgassed at 300°C overnight under vacuum. The specific surface area (S_{BET}) and microporous volume (V_{micro}) were calculated using the BET and t -plot methods, respectively.

2.3 Adsorption measurements

2.3.1 Dynamic adsorption measurements

Dynamic adsorption measurements were performed under different VOC atmospheres (*n*-hexane, *p*-xylene, acetone) and controlled value of relative pressure $P/P_0 = 0.5$ (P is the pressure and P_0 the saturation vapor pressure at a given temperature of the considered organic compound) using a thermogravimetric balance Setaram TG92 instrument. The experiment begins with an activation phase. The zeosil is heated up to 350°C to remove all adsorbate traces. Then, the sample is cooled to the desired temperature: 25°C, 75°C or 150°C, and the organic compound is introduced to the system in order to saturate the zeosil. The adsorbed amount is then reported every 20 seconds.

The characteristics of the VOC are summarized in Table 1.

	Boiling point (K)	Vapor pressure at 298K ^a (KPa)	Molar volume at 298K (L.mol ⁻¹)	Kinetic diameter, (Å)
<i>n</i> -hexane	342	≈ 20.0	0.13198	4.3
<i>p</i> -xylene	411.36	≈ 1.2	0.12205	5.8
acetone	329	≈ 30.4	0.07342	4.7

^a Calculated using the Antoine equation $\log P = A - B/(T + C)$; the coefficients A, B and C were found on the NIST website, P is pressure (Pa) et T the temperature (K).

Table 1. Characteristics of the probe molecules used for the adsorption measurements

Experiments were performed on 100 mg of zeosil.

2.3.2 CB-GCMC simulation

We have performed configurational bias Grand Canonical Monte Carlo (CB-GCMC) simulations of the adsorption of *n*-hexane within the four investigated zeosils in order to corroborate with the experimental data. The CB-GCMC algorithm implemented in the code “Towhee” [31-32] has been used to achieve this task. The details of our simulation approach as well as the parameters of the simulations are described in the Supplementary information part of the present paper.

3. Results and discussion

Our interest in high-silica zeolites and their potential use for car exhaust gas decontamination has prompted us to synthesize four zeosils and to examine the sorption of three selected VOC (*n*-

hexane, *p*-xylene, acetone) on these zeolites. These three molecular probes were chosen as they are representative of three major families of compounds found in car exhaust gas mixture (linear carbon chains, ketones and aromatics) [2]. By comparing these four zeolites, emphasis is placed on their adsorption capacities.

3.1 Characterization of the zeolites

The crystallinity and purity of the samples were checked by X-ray diffraction. According to the XRD pattern reported in Fig. 1, pure crystalline MFI, *BEA, STT and CHA-type zeolites have been obtained.

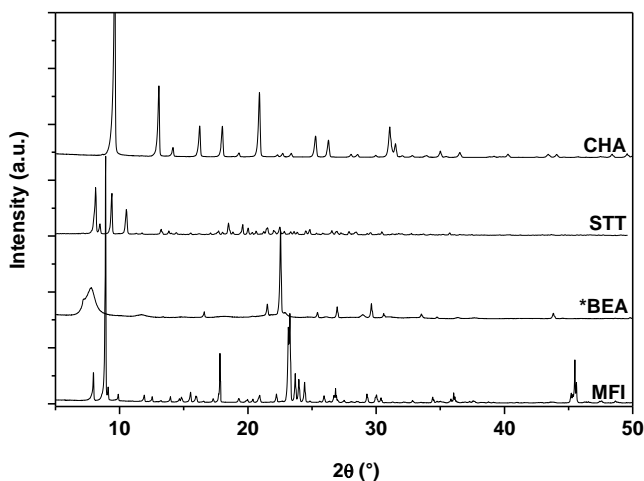


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the MFI, *BEA, STT and CHA-type zeolites.

The SEM micrographs given in Fig. 2 reveal the shape of zeolite particles. The silicalite-1 zeolite presents its characteristic prismatic plate of about 40 μm in length. The beta zeolite shows truncated bipyramidal crystals of 3 μm in length. Crystals of SSZ-23 zeolite displays a rectangular parallelepiped shape with a size of 10 x 4 x 5 μm³. The micrograph for chabazite zeolite reveals the pseudo-cubic shape and the intergrowth of the micrometric crystals.

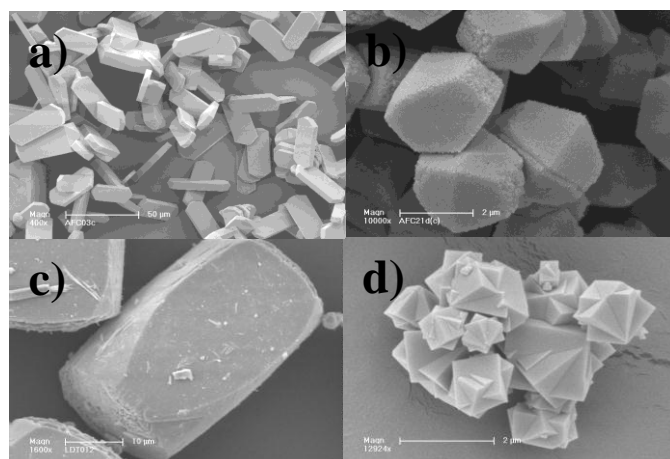


Fig. 2. SEM micrograph of the MFI (a), *BEA (b), STT (c) and CHA (d) type zeolite crystals.

Fig. 3 illustrates the N_2 adsorption-desorption isotherms of the calcined samples. As expected for microporous solids, type I adsorption isotherms are observed.

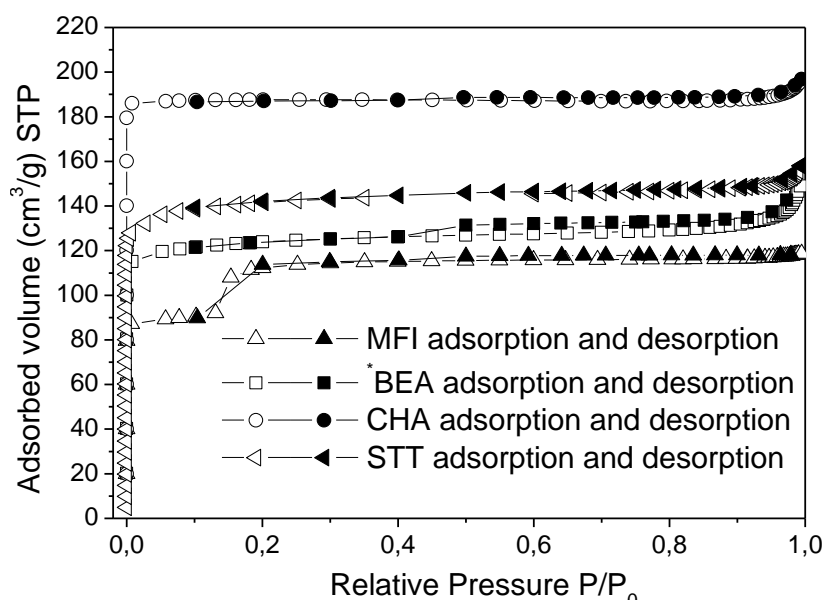


Fig. 3. N_2 adsorption-desorption isotherms of the MFI, *BEA, STT and CHA-type zeolites.

A step in the N_2 adsorption-desorption isotherm for the MFI-type zeolite can be observed between 0.1 and 0.2 P_0 which corresponds to a densification of the adsorbate phase [33].

The associated Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, microporous volume, pore opening and molecular weight of the four synthesized zeolites are reported in Table 2.

	STT	CHA	MFI	*BEA
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	536	803	377	493
V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.22	0.29	0.18	0.19
Pore opening (\AA)	3.7 x 5.3	3.8 x 3.8	5.1 x 5.5	6.6 x 6.7
	2.4 x 3.5		5.3 x 5.3	5.6 x 5.6
molecular weight of a unit cell (g/mol)	3840	2160	5760	3840

Table 2. Specific surface area, microporous volume, pore opening and molecular weight of a unit cell of the four zeolites.

3.2 Adsorption in MFI-type zeosil (silicalite-1)

The *n*-hexane, *p*-xylene and acetone sorption capacities of the silicalite-1 zeolite at 25°C are compared in Fig. 4.

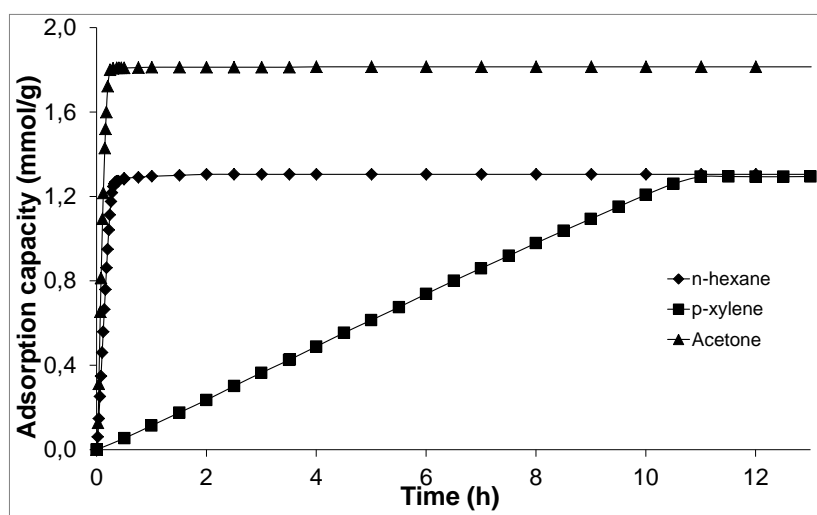


Fig. 4. Adsorption kinetics of the *n*-hexane, *p*-xylene and acetone in the MFI-type zeosil.

Results are expressed in mmol of adsorbate per gram of anhydrous zeolite. The highest capacity is obtained while using acetone as probe molecule (1.82 mmol/g). This result is consistent with the lower molar volume of acetone compared to *n*-hexane and *p*-xylene (Table 1). Indeed, the

molecules of acetone occupy a smaller volume, which allow them at equal microporous volume to adsorb in greater quantity than the other two molecules. Our result (1.82 mmol/g) is a little bit lower than the one announced by Long et al. [34] (2.16 mmol/g).

The *n*-hexane sorption capacity of the silicalite-1 zeolite at 25°C is 1.28 mmol/g which corresponds to 7.4 molecules per unit cell. This result is in good agreement with experimental results reported in the literature (Table 3) and computer simulations done by Vlught et al. [35] who obtained a maximum load of 8 molecules per unit cell.

Zeolite	Probe molecule	Temperature	Adsorption capacity		Reference
			(mmol/g)		
MFI	<i>n</i> -hexane	25°C	1.28		our experimental work
MFI	<i>n</i> -hexane	27°C	1.39		our simulation work
MFI	<i>n</i> -hexane	20°C	1.42		Wu et al.[6]
MFI	<i>n</i> -hexane	25°C	1.25		Beschmann et al.[38]
MFI	<i>n</i> -hexane	22°C	1.35		H. Kirsch [39]
MFI	<i>n</i> -hexane	room temperature	1.48		Long et al.[34]

Table 3. Adsorption capacity of *n*-hexane in MFI-type zeolite from the literature

Our CB-GCMC simulations provide similar results (Fig. 5): we observe a maximum loading of 8 molecules per unit cell which corresponds to 1.38 mmol/g.

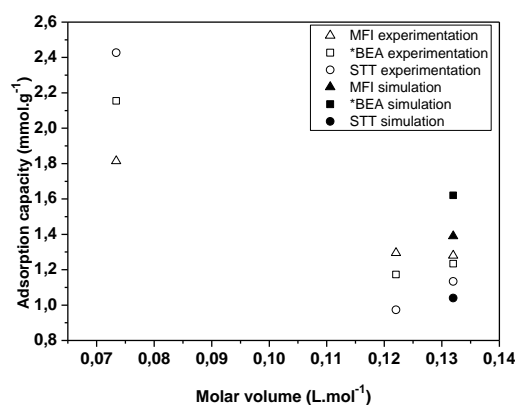


Fig. 5. Experimental and simulated saturation adsorption capacity of the MFI-type zeosil, *BEA-type zeosil and STT-type zeosil at 25°C as a function of the molar volume of the used probe.

Furthermore, it can be seen in Fig. 4 that the adsorption kinetic is much slower for *p*-xylene compared to *n*-hexane and acetone due to its higher kinetic diameter. The molecular configurations extracted from our simulations in Fig. 6.a illustrate the arrangement of the *n*-hexane molecules within the microporous MFI-type structure.

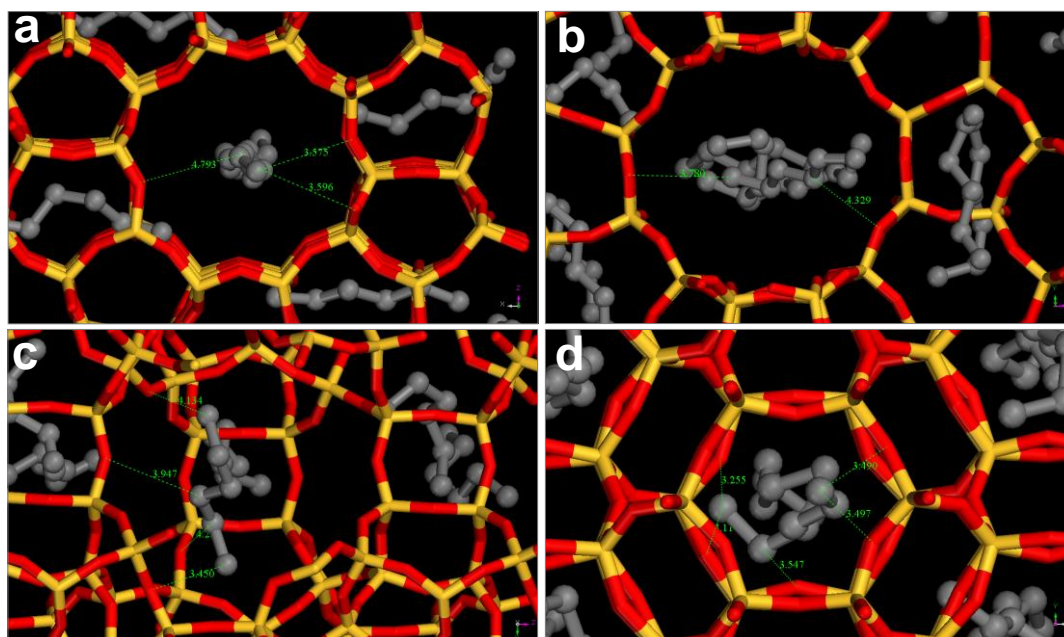


Fig. 6. Snapshots extracted from the CB-GCMC simulation showing the typical location of the *n*-hexane molecules within the MFI-type zeosil (a), *BEA-type zeosil (b), STT-type zeosil (c) and CHA-type zeosil (d)

One can observe that the alkane molecules are located in the center of the channels and aligned along their axis. No preferential adsorption site for *n*-hexane molecules has been depicted within the MFI porous structure. It can be observed that the typical shortest interaction distances between alkane molecules and the framework oxygen atoms are of 3.5 Å.

In the case of *p*-xylene, our result at 25°C is in good agreement with the results obtained by Talu et al. [36] and Long et al. [34]. For our sample, a maximum load of 1.30 mmol/g is observed (Fig. 4) while Talu et al. and Long et al. found respectively 1.25 and 1.35 mmol/g.

Adsorption of *n*-hexane, *p*-xylene and acetone were also investigated at 75°C and 150°C, by combining experimental and simulation techniques. Experimental results (for the three molecular probes) and simulation results (for hexane only) are shown in Fig. 7 and in Table 4, respectively.

Zeosil structure type	Adsorption amount at 10 kPa (mmol/g)		
	25°C	75°C	150°C
MFI	1.39	1.13	0.57
*BEA	1.62	1.41	0.6
STT	1.04	1.02	0.61
CHA	1.39	1.38	0.53

Table 4. Simulated results of the evolution of the hexane adsorption capacity of the four zeosils as the function of the temperature at 10 kPa ($P/P^{\circ} = 0.5$)

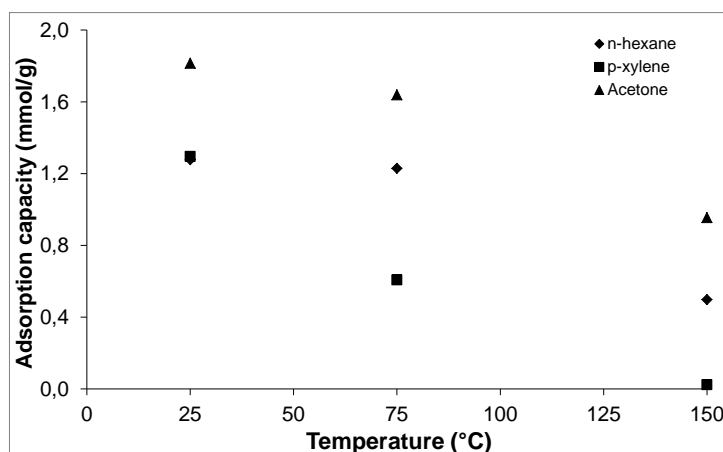


Fig. 7. Evolution of the *n*-hexane, *p*-xylene and acetone adsorption capacities of the MFI-type zeosil at 25°C, 75°C and 150°C

As expected, both the experimental and simulated adsorption capacity decreases with increasing the temperature. Moreover, the change observed in the simulated data agree well with the experimental data. This phenomenon was also reported by Wu et al. [6] and is thermodynamically consistent as physisorption on a surface is always an exothermic phenomenon [37].

All the adsorption capacities remain unchanged after several adsorption-desorption cycles.

3.3. Adsorption in *BEA-type zeosil

As for the silicalite-1 zeolite, acetone at 25°C is adsorbed in larger amount than *n*-hexane and *p*-xylene (Fig. 8).

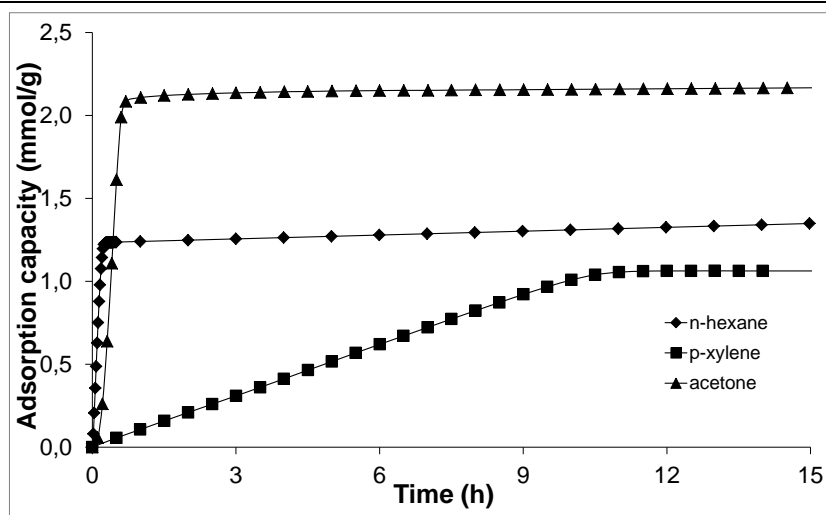


Fig. 8. Adsorption kinetics of *n*-hexane, *p*-xylene and acetone in the *BEA-type zeosil

The acetone adsorption capacity of the pure silica beta zeolite reaches 2.15 mmol/g, while the *p*-xylene and *n*-hexane adsorption capacities achieve 1.17 mmol/g and 1.23 mmol/g, respectively. This experimental *n*-hexane adsorption capacity obtained by dynamic adsorption measurement was compared to the value obtained using CB-GCMC simulation (see Fig. 5). A significant deviation (about 20%) is observed between the experimental and simulated *n*-hexane adsorption capacity for the *BEA-type zeosil. This observation can be explained as follows. As mentioned in Table 2, the experimental porous volume for *BEA is lower than the theoretical value (*i.e.* determined on the basis of the crystalline structure) so that it leads to lower adsorption capacity. In contrast, the simulated adsorption capacity, which is obtained for the ideal *BEA structure (polytype A), necessarily overestimates the experimental value obtained for defective *BEA. Fig. 6.b illustrates the typical adsorption sites and arrangements of the *n*-hexane molecules within the zeolite beta microporous structure. The alkane molecules are located in the center of the channels and are mainly oriented along their axis. Given that only pure siliceous frameworks have been considered in this work, no preferential locations have been depicted in the CB-GCMC typical molecular configurations. The shortest distances separating the alkane molecules from the framework oxygen atoms are of 3.7 Å. Table 5 reports the evolution of the adsorption capacity at 75°C and 150°C compared to the one measured at 25°C. In agreement with the simulated results shown in Table 4

and previous works [37], the adsorption capacity decreases while increasing the temperature. In the case of acetone, the adsorption capacity at 150°C is about half the value at room temperature (Table 5).

Zeosil structure type	Probe nature	Evolution at 75°C	Evolution at 150°C
		(%)	(%)
*BEA	<i>n</i> -hexane	-8.9	-34.9
	<i>p</i> -xylene	-9.3	-29.4
	Acetone	-17.8	-57.2
STT	<i>n</i> -hexane	- 1.6	- 10.6
	<i>p</i> -xylene	- 88.7	- 80.5
	Acetone	- 8.0	- 39.0
CHA	<i>n</i> -hexane	+ 150	+ 558
	<i>p</i> -xylene	0	0
	Acetone	+ 54	+ 193

Table 5. Evolution of the adsorption capacity of the *BEA- type zeosil, STT-type zeosil and CHA-type zeosil at 75°C and 150°C compared to the one obtained at 25°C.

3.4 Adsorption in STT-type zeosil (SSZ-23)

For the SSZ-23 zeosil, the maximum adsorption capacity at 25°C is obtained for acetone and reaches 2.43 mmol/g (Fig. 9).

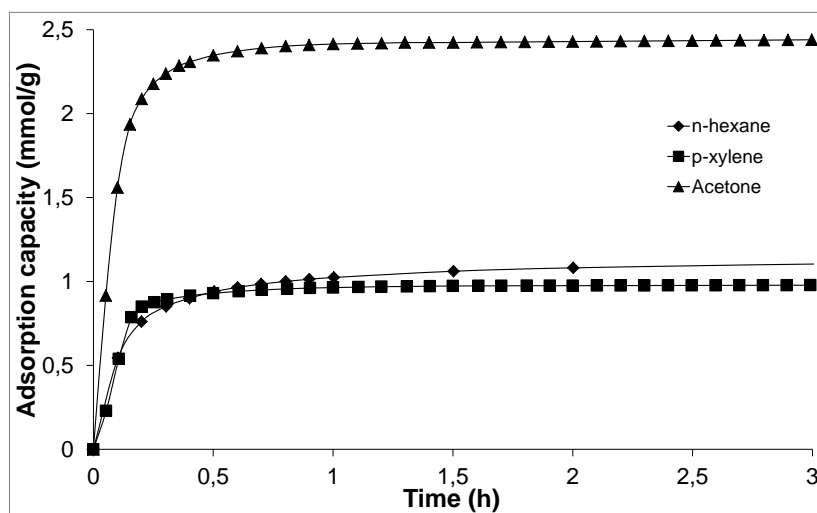


Fig. 9. Adsorption kinetics of *n*-hexane, *p*-xylene and acetone in the STT-type zeosil

This acetone adsorption rate is higher than those observed for the MFI and *BEA-type zeosils. This result is consistent with the highest microporous volume obtained for the synthesized STT-type zeosil compared to the two other zeosils (Tab. 2).

The adsorption kinetics seems to be similar for the three probe molecules. The adsorption capacity reaches 0.97 mmol/g for *p*-xylene and 1.13 mmol/g for *n*-hexane. This lower adsorption capacity for *p*-xylene compared to *n*-hexane is unexpected due to the lower molar volume of *p*-xylene. This phenomenon could be explained by some diffusion limitation due the higher kinetic diameter of *p*-xylene. In the case of *n*-hexane, a very good agreement is also observed between the experimental saturation capacity and the value extracted from the simulated adsorption isotherm (Fig. 5). The typical *n*-hexane molecule location and arrangement within the cage structure of the STT-type zeosil are illustrated on Fig. 6c. One can observe that alkane molecules are located within the cages, lying along the 9MR, strongly interacting with the 5 MR of the cage. The shortest distances between the alkane pseudoatom and the framework oxygens are a bit shorter than in previous cases, about 3.4 Å.

The evolution of the experimental adsorption capacity at 75°C and 150°C compared to the one measured at 25°C are shown in Table 5. As in the case of the MFI and the *BEA-type zeosils the

adsorption capacity tends to decrease while increasing the temperature. This trend is confirmed by the simulated results shown in Table 4 for *n*-hexane.

3.5 Adsorption in CHA-type zeosil

A comparison of the dynamic adsorption of *n*-hexane, *p*-xylene and acetone in pure silica chabazite at 25°C is presented in Fig. 10.

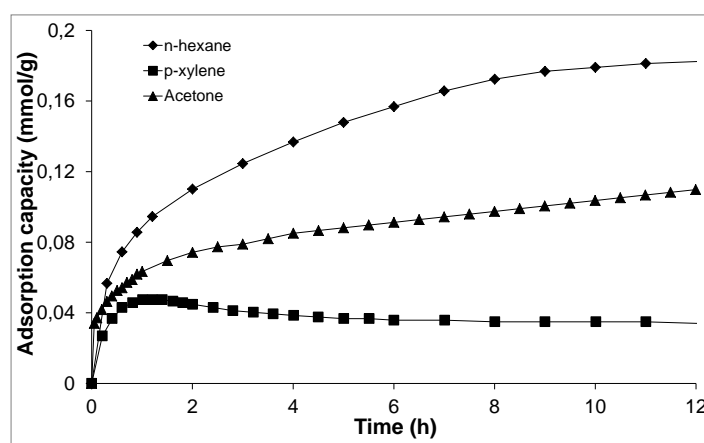


Fig. 10. Adsorption kinetics of *n*-hexane, *p*-xylene and acetone in the CHA-type zeosil

The probe molecules are adsorbed in very small amount: 0.18 mmol/g, ~0.10 mmol/g and ~0.04 mmol/g for *n*-hexane, acetone and *p*-xylene, respectively. These results were expected because of the small pore opening compared to the kinetic diameter of the probe molecules under study. Fig. 11 confirms that the adsorption is controlled by a steric effect.

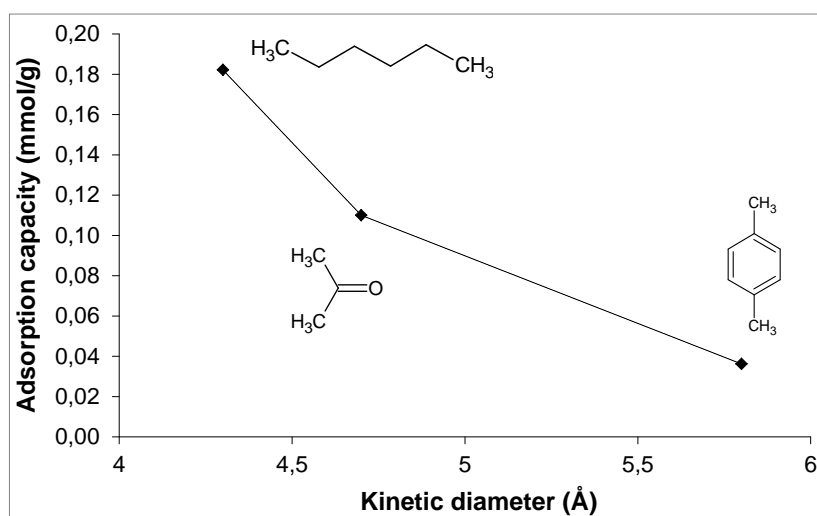


Fig. 11. Adsorption capacity at 25°C as a function of the kinetic diameter of the probe molecule

The saturation capacity for *n*-hexane is lower than the saturation capacity of 0.92 mmol/g found by Daems et al.[23]. This difference can be explained by the difference in the experimental methodologies in these two works (gas versus liquid phase adsorption) and the absence of defects in our chabazite structure. In particular, it should be noticed that our chabazite is synthesized in fluoride medium which has the advantage of yielding porous materials without structural defect compared to the ones synthesized in hydroxide medium.

The absolute adsorption isotherm obtained by means of CB-GCMC simulations gives significantly higher adsorption capacity than the experimental counterpart (Table 4). A hypothesis could be formulated in order to elucidate this major difference. *n*-hexane is a long chain molecule with a kinetic diameter quite comparable to the chabazite pore opening. Thus, in order to enter the porous structure of this zeolite, the molecule must be oriented in a specific direction parallel to the pore axis (as illustrated in Fig. 6d). In addition, when comparing the distances separating the *n*-hexane molecule from the framework oxygen atoms, they are found to be shorter than in previous cases (Fig. 6.d). In such cases, the kinetics of the adsorption is extremely slow and it might take several days to reach equilibrium (in contrast, the use of configurational-bias Monte Carlo algorithm helps to reach equilibrium quickly so that the simulated adsorption capacity can be assumed to correspond to the at equilibrium value).

The adsorption capacity has been investigated at different temperatures: 25°C, 75°C and 150°C. In contrast with the results obtained above for the three other zeosils, the adsorption capacity of *n*-hexane and acetone in chabazite seems to increase while increasing the temperature (Table 5 and Fig. 12).

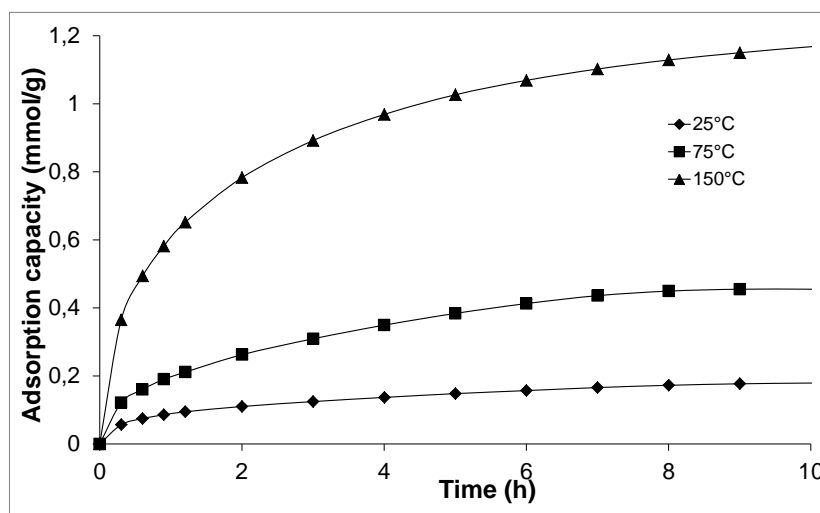


Fig. 12. Adsorption kinetics of hexane in the CHA-type zeosil at 25°C, 75°C and 150°C

This can be explained by the structure flexibility of the purely silica CHA zeolite. At higher temperature, the window size widens slightly [19] so that *n*-hexane and acetone, which have kinetic diameter close to the pore opening, can easily enter in chabazite. As a result, at high temperature, equilibrium is reached quite rapidly so that the adsorption capacities are much larger than those obtained at 25°C. In contrast, *p*-xylene has a larger kinetic diameter so that its adsorption capacity is nearly unchanged upon increasing the temperature. This hypothesis cannot be confirmed by our CB-GCMC simulations since the framework is considered rigid in this theoretical approach (so that structural changes in the zeosil structure can be described). Moreover, such CB-GCMC simulations which are designed to describe at equilibrium thermodynamics cannot capture any delay in reaching equilibration time.

Conclusion

Four pure silica MFI, *BEA, STT, CHA-type materials were synthesized and fully characterized using X-ray, Scanning Electron Microscopy, and nitrogen adsorption experiments. A study of the adsorption capacities of these four zeosils reveals in the case of the MFI, *BEA, STT-type materials a decrease of the adsorption capacities with increasing the molar volume of the probe molecule and

the temperature. While the adsorbed amounts of the CHA-type zeosil seem to be very low at 25°C due to the restricted pore size. At higher temperature, the window size widens slightly. This phenomenon, which allows *n*-hexane and acetone with kinetic diameter quite close to the pore openings to enter easily in chabazite, results in the increase of the adsorption capacities compared to those observed at 25°C. The highest *n*-hexane and *p*-xylene adsorption capacities are obtained using MFI-type zeosil while the highest acetone adsorption capacities are obtained using STT-type zeosil. The adsorption capacity of the four zeosils remains unchanged after several adsorption-desorption cycles which is promising for technological uses in VOC decontamination especially in car exhaust gas.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support from the University of Haute Alsace (UHA) and the French government through PhD funding. The authors would like to thanks Dr. J. Patarin for fruitful discussions.

References

- [1] C. Elichegaray, S. Bouallala, A. Maitre, M. Ba, *Revue des Maladies Respiratoires* 26 (2009) 239-239.
- [2] I. Caplain, F. Cazier, H. Nouali, A. Mercier, J.-C. Déchaux, V. Nollet, R. Joumard, J.-M. André, R. Vidon, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 5954-5966.
- [3] K.L. Foster, R.G. Fuerman, J. Economy, S.M. Larson, M.J. Rood, *Chemistry of Materials* 4 (1992) 1068-1073.
- [4] B. Coasne, J. Haines, C. Levelut, O. Cambon, M. Santoro, F. Gorelli, G. Garbarino, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 20096.
- [5] J. Schick, T.J. Daou, P. Caullet, J.-L. Paillaud, J. Patarin, C. Mangold-Callarec, *Chem. Commun.* 47 (2011) 902-904.
- [6] P. Wu, A. Debebe, Y.H. Ma, *Zeolites* 3 (1983) 118-122.
- [7] P. Jacobs, H. Beyer, J. Valyon, *Zeolites* 1 (1981) 161-168.
- [8] N. Floquet, J.M. Simon, J.P. Coulomb, J.P. Bellat, G. Weber, G. Andre, *Microporous Mesoporous Mat.* 122 (2009) 61-71.
- [9] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Microporous Mesoporous Mat.* 152 (2012) 1-8.
- [10] J.F. Denayer, G.V. Baron, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3077-3081.
- [11] K.S.N. Reddy, M.J. Eapen, H.S. Soni, V.P. Shiralkar, *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 7923-7928.
- [12] E.B. Lami, F. Fajula, D. Anglerot, T. Des Courieres, *Microporous Materials* 1 (1993) 237-245.
- [13] J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp, *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) 1-8.
- [14] L. Lu, X. Lu, Y. Chen, L. Huang, Q. Shao, Q. Wang, *Fluid Phase Equilibria* 259 (2007) 135-145.
- [15] R. Barrer, J. Davies, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* 320 (1970) 289.
- [16] A. Dyer, M. Zubair, *Microporous Mesoporous Mat.* 22 (1998) 135-150.
- [17] T.J. Grey, D. Nicholson, J.D. Gale, B.K. Peterson, *Applied Surface Science* 196 (2002) 105-114.
- [18] T. Inui, Y. Okugawa, M. Yasuda, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1103-1109.
- [19] A.F. Combariza, G. Sastre, A. Corma, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 11246-11253.
- [20] R. Krishna, J.M. van Baten, *Microporous and Mesoporous Materials* 137 (2011) 83-91.
- [21] R. Krishna, J.M. van Baten, *Separation and Purification Technology* 60 (2008) 315-320.
- [22] D.H. Olson, M.A. Camblor, L.A. Villaescusa, G.H. Kuehl, *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (2004) 27-33.
- [23] I. Daems, R. Singh, G. Baron, J. Denayer, *Chemical Communications* (2007) 1316-1318.
- [24] J.F.M. Denayer, L.I. Devriese, S. Couck, J. Martens, R. Singh, P.A. Webley, G.V. Baron, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16593-16599.
- [25] D.M. Ruthven, S.C. Reyes, *Microporous Mesoporous Mat.* 104 (2007) 59-66.
- [26] R. Grose, E. Flanigen, U.S. Patent US4061724, 1977.
- [27] M.A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *Chemical Communications* (1996) 2365.

-
- [28] M. Cambor, M. Diaz-Cabanas, J. Perez-Pariente, S. Teat, W. Clegg, I. Shannon, P. Lightfoot, P. Wright, R. Morris, *Angewandte chemie - International edition* 37 (1998) 2122-2126.
- [29] M. Cambor, M. Diaz-Cabanas, P. Cox, I. Shannon, P. Wright, R. Morris, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 2878-2885.
- [30] M. Diaz-Cabanas, P. Barrett, M. Cambor, *Chemical communications* (1998) 1881-1882.
- [31] <http://towhee.sourceforge.net>
- [32] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulations: From algorithms to applications*, Academic Press: New York (1996).
- [33] P. Llewellyn, J. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir* 9 (1993) 1852-1856.
- [34] Y. Long, H. Jiang, H. Zeng, *Langmuir* 13 (1997) 4094-4101.
- [35] T.J.H. Vlught, R. Krishna, B. Smit, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 1102-1118.
- [36] O. Talu, C.J. Guo, D.T. Hayhurst, *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989) 7294-7298.
- [37] F. Rouquerol, J. Rouquerol, Sink. K, *Adsorption by powder and porous solids*, Academic press, London (1999).
- [38] K. Beschmann, S. Fuchs, L. Riekert, *Zeolites* 10 (1990) 798-801.
- [39] H. Kirsch-Rodeschini, *Contrôle de la contamination moléculaire par adsorption sur des solides poreux*, Ph.D of the University of Haute Alsace, (2005).

Supplementary data

Simulation Details

Microscopic Model for the Zeosil Structures

All the zeolite structures were simulated within their purely silicate form (SiO_2), the atomic positions were taken from the IZA web site [1]. The unit cell parameters of the four studied samples as well as the sizes of the respective simulation boxes are reported in Table S1. The frameworks were maintained rigid during the simulations as the investigated structures don't undergo any significant crystal structure modification upon adsorption process.

Parameters	BETA	Chabazite	Silicalite-1	SSZ-23
a (Å)	12.632	13.675	20.090	13.050
b (Å)	12.632	13.675	19.738	21.853
c (Å)	26.186	14.767	13.142	13.572
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	102.905
γ (°)	90	120	90	90
Simulation box	2x2x1	2x2x2	1x1x2	2x1x2
Cut-off (Å)	12.6	13.5	9.8	10.9

Table S1. Cell parameters of the investigated zeolite materials, replication of the unit cell in the x, y and z direction in the simulation box and the cut off distance for the energy calculation

Microscopic Model for the n-hexane molecule

The hexane molecule is described via a united atom model that has been previously successfully employed for the investigation of adsorption behaviour of different hydrocarbons in zeolites [2] and MOFs [3,4]. In this model, each $-\text{CH}_x$ group is treated as a single interaction center and such « united atoms » are interconnected by bonds maintained at a fixed distance of 1,54Å.

The intramolecular interactions correspond to the sum of two contributions: a bending term between three successive interaction sites, expressed as a harmonic expression and a dihedral

torsion term, corresponding to the torsion angle between four successive force centers, represented by a cosine potential. The values of parameters corresponding to those terms have been taken from the TraPPE force field [5], initially fitted to reproduce the liquid/vapour coexistence curves of various hydrocarbons.

The non-bonded intermolecular interactions between the n-hexane molecules were modelled using a repulsion-dispersion potential term via the Lennard-Jones expression (Equation 1):

$$U_{ij}^{Inter} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

Where r is the distance separating two force centers and ε_{ij} et σ_{ij} are the corresponding LJ interatomic potential parameters.

The cross LJ terms were calculated applying the Lorentz-Berthelot combination rule.

The Zeosil/n-hexane Interaction Potential

The hexane-zeolite potential is of the « Kiselev type » [4], containing a single effective LJ terms describing interaction between the oxygen atoms of the zeolite framework and each of the «united atoms» of the hexane molecule. The value of the LJ parameters for the oxygen atoms of the zeolite framework are taken from Pascual [6] and are summarized in the Table S2.

Non bonded Lennard-Jones parameters				
Atom	ε/k_B (K)		σ (Å)	
-CH ₃	98		3.75	
-CH ₂	46		3.95	
O (zeolite)	93.53		3.0	
Bending potential parameters				
$U_{\text{bending}} = k_{\theta} (\cos\Theta \cdot \cos\Theta_{\text{eq}})$				
Type	Θ_{eq} (°)		k_{θ}/k_B (K)	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ bending	114.0		31250	
Dihedral Torsion potential parameters				
$U_{\text{torsion}} = C_0 + C_1 \cos\Theta + C_2 \cos2\Theta + C_3 \cos3\Theta$				
	C_0/k_B (K)	C_1/k_B (K)	C_2/k_B (K)	C_3/k_B (K)

CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ torsion	0.0	355.03	-68.19	791.32
--	-----	--------	--------	--------

Table S2. Force field parameters for the zeosils and the n-hexane molecule

GCMC simulation

Absolute adsorption isotherms of n-hexane in each zeosil were computed at temperatures of 298, 348 and 423 K using the Monte Carlo simulation within the Grand Canonical ensemble (μ VT) [7], implemented within the code Towhee [8]. These simulations consisted of evaluating the average number of adsorbate molecules whose chemical potential equals those of the bulk phase for given chemical potential and temperature. The chemical potentials were calculated by the test particle Widom insertion method from the NpT ensemble Monte Carlo simulation [9]. The chemical potential is related to the fugacity by the following relation: $\beta\mu = \beta\mu_0(\text{id}) + \ln(\beta f)$.

The conventional scheme of the GCMC simulation for flexible, long chain molecules is expensive in computational time as the fraction of successful insertion moves is too low. For that reason we decided here to apply the configurational-biased algorithm in order to achieve a better acceptance probability by inserting the molecule in an energetically favourable phase space [8, 10]. A major improvement in efficiency comes from the insertion of one segment at a time of the hydrocarbon being transferred. A number of trial directions are selected at each growth step, and the choice of the direction along which to proceed is made based on the Boltzmann factor calculated from the interaction energies experienced by the growing segments.

The structures of considered zeosils were treated rigid as mentioned above and the periodic conditions were applied. The number of unit cells replicated in the x, y and z directions, forming the respective simulation boxes are mentioned in Table S1. The short range interactions were estimated using respective cut-off distances reported as well in Table S1. A typical Monte Carlo run consisted of 3.0×10^6 steps. Each step corresponded to a single MC move, including a centre of mass translation, centre of mass rotation, insertion of a new molecule, deletion of a randomly selected existing molecule, partial or complete regrowth of the alkane.

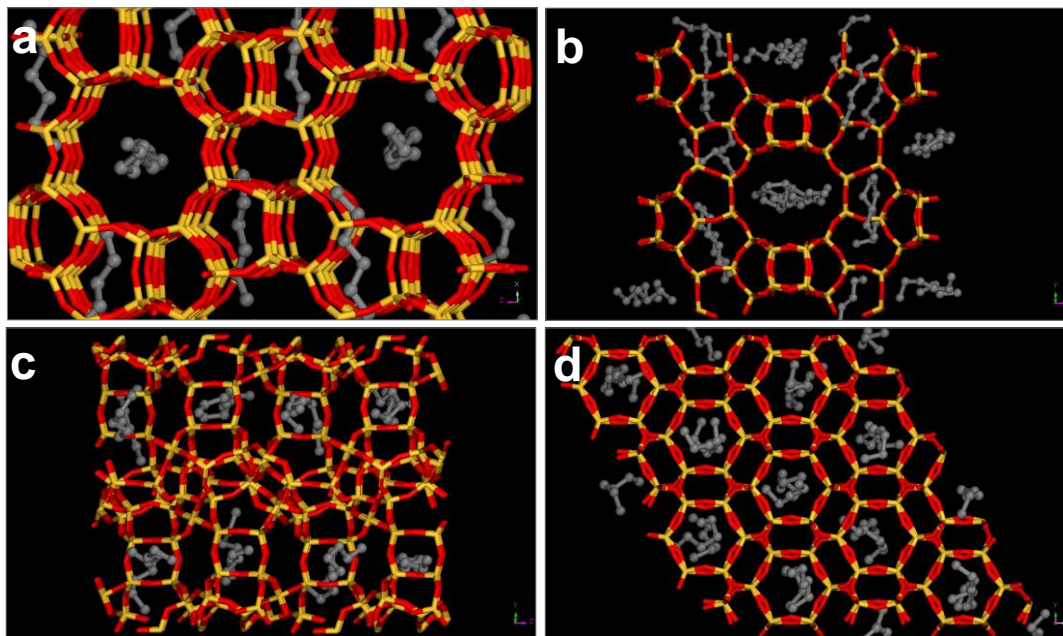


Fig. S1. Snapshots extracted from the CB-GCMC simulation showing the typical location of the n-hexane molecules within the MFI-type zeosil (a), *BEA- type zeosil (b), STT-type zeosil (c) and CHA-type zeosil (d)

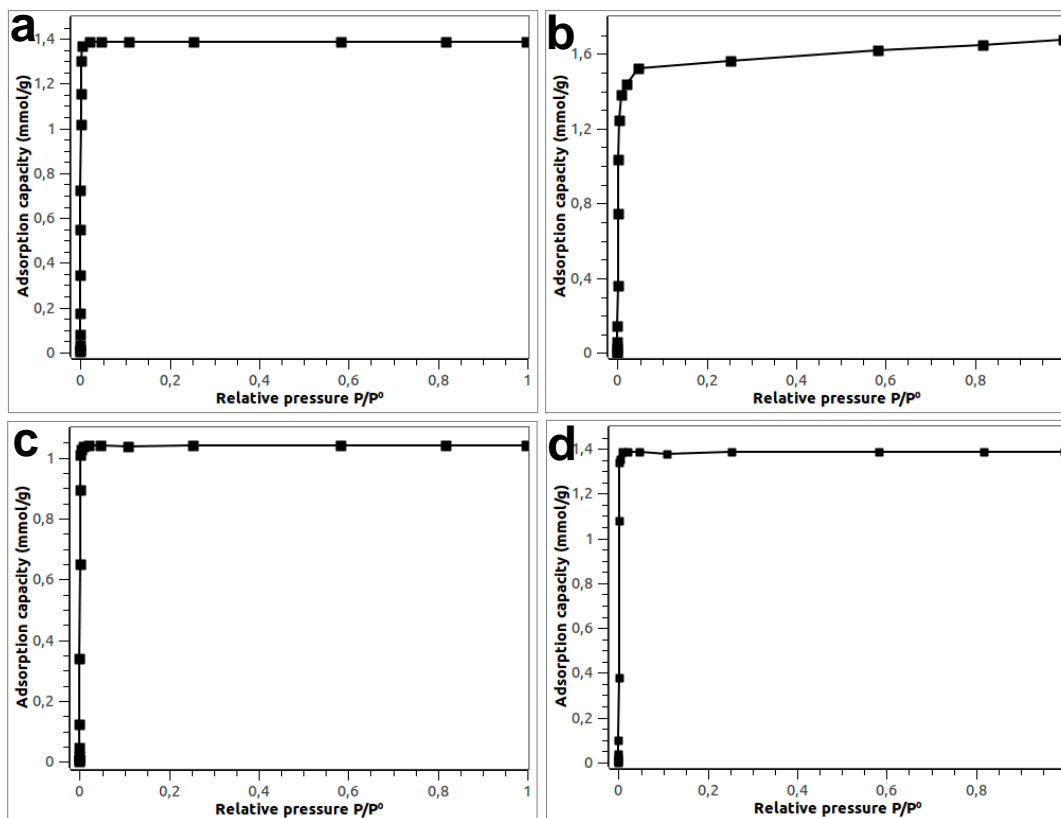


Fig. S2. Simulated adsorption isotherm of n-hexane in the MFI-type zeosil (a), *BEA- type zeosil (b), STT-type zeosil (c) and CHA-type zeosil (d) at 25°C as a function of the relative pressure

References:

- [1] International Zeolite Association website: www.iza.com
- [2] P. Pascual, P. Ungerer, B. Tavitian, P. Pernot, A. Boutin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 3684.
- [3] D. Dubbeldam, C.J. Galvin, K.S. Walton, D.E. Ellis, R.Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10884.
- [4] I. Déroche, A. Ghoufi, Q. Yang, T. Trung, P. Trens, N. Ramsahye, G. Maurin, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 13868.
- [5] B. Chen, J.I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5370.
- [6] P. Pascual, P. Ungerer, B. Tavitian, A. Boutin, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 393.

-
- [7] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulations: From algorithms to applications*, Academic Press: New York (1996).
- [8] <http://towhee.sourceforge.net>
- [9] B. Widom, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 2802.
- [10] J.I. Siepmann, D. Frenkel, *Mol. Phys.* 75 (1992) 59.

Annexe 5 : Composés organiques volatils principaux identifiés dans les gaz d'échappement du B0

Alcanes linéaires et ramifiés	Alcènes linéaires et ramifiés	Alcools
Décane	Hexène	Nonanol
Undécane	Heptène	Pentadécénol
Dodécane	Octène	Heptadécanol
Tridécane	Nonène	Nonadécanol
Tétradécane	Tétradécène	Octadécadécénol
Pentadécane	Hexadécène	2-hexyl-1-décanol
Hexadécane	Heptadécène	14-méthyl-8-hexadécénol
Heptadécane	Eicosène	2-hexyldécanol
Octadécane	Tétradécadiène	1,9-nonanediol
Nonadécane	5-butylnonène	2-butyloctanol
9-méthyl nonadécane	4-méthyl-1-decène	
2,6-diméthyl undécane	2-méthyl-4-tétradécène	Hydrocarbures aromatiques
2,6,10-triméthyl dodécane		Toluène
3-méthyl tridécane	Alcyne	Benzocyclopentane
3-méthyl tétradécane	Nonyne	2-hydroxyhydrindène
4-méthyl tétradécane	Décyne	1,2-diéthylbenzène
5-méthyl tétradécane	Tridécyne	1,4-diéthylbenzène
6,9-diméthyl tétradécane	Octadécyne	1,2,3-triméthylbenzène
2,6,10-triméthyltétradécane	Diméthylodiacétylène	1,2,4-triméthylbenzène
2-méthyl pentadécane		1,2,5-triméthylbenzène
3-méthyl pentadécane	Composés carbonylés	1-méthyl-3-propylbenzène
4-méthyl pentadécane	Hexanal	1-méthyl-4-propylbenzène
2-méthyl hexadécane	Heptanal	1,4-diméthyl-2-éthylbenzène
3-méthyl hexadécane	Octanal	1,3-diméthyl-2-éthylbenzène
4-méthyl hexadécane	Nonanal	2,3-diméthyl-1-éthylbenzène
3-méthyl heptadécane	Nonènal	1,2-diméthyl-4-éthylbenzène
2-méthyl octadécane	Décanal	1,2,3,4-tetraméthylbenzène
5-méthyl octadécane	Undécanal	1,2,4,5-tetraméthylbenzène
6-méthyl octadécane	Hexadécéanal	1,2,3,5-tetraméthylbenzène
Composés cycliques		Hydrocarbures aromatique polycycliques
Pentyl cyclohexane		Naphtalène
Cyclododécane		1-méthyl naphtalène
1,1,2,3-tétraméthyl cyclohexane		2-méthylnaphtalène
1,1,3-triméthyl cyclohexane		Indane
3,2-methyl propyl 1 méthyl cyclopentane		
4 cyclo hexyl décane		