



HAL
open science

ETUDE DES MECANISMES DE FORMATION DES POLLUANTS SPECIFIQUES EMIS PAR LES MOTEURS A COMBUSTION INTERNE

E Zervas

► **To cite this version:**

E Zervas. ETUDE DES MECANISMES DE FORMATION DES POLLUANTS SPECIFIQUES EMIS PAR LES MOTEURS A COMBUSTION INTERNE. Autre. Université de Haute-Alsace, 1996. Français. NNT: . tel-02966575

HAL Id: tel-02966575

<https://theses.hal.science/tel-02966575>

Submitted on 14 Oct 2020

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

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

Année 1996

N° d'ordre : 96MULH0423

THESE

présentée devant
l'UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE
pour l'obtention du titre de
Docteur en Chimie - Physique.

par

Efthimios ZERVAS

Ingénieur de l'Ecole Polytechnique d'Athènes

***ETUDE DES MECANISMES DE FORMATION DES POLLUANTS
SPECIFIQUES EMIS PAR LES MOTEURS A COMBUSTION
INTERNE***

Soutenue le 26-6-1996 devant la commission d'examen :

MM. Laurent CARRIE	
Michel CATHONNET	Rapporteur
Marcel CAUDE	Rapporteur
Lucien DELFOSSE	
Jacques LAHAYE	Directeur de thèse
Xavier MONTAGNE	Responsable scientifique à l'IFP

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier tous ceux qui ont contribué au bon déroulement de ma thèse, pour :

- le financement (ADEME, IFP),
- le suivi scientifique (Xavier Montagne, Jacques Lahaye, plusieurs ingénieurs de l'IFP),
- l'aide technique :
 - laboratoire pollution : Philippe Crouzille, Jean Diette, Jean-François Papagni, Michel Pasquereau, Marcel Poirier,
 - laboratoire de combustion fondamentale : Patrick Thoral
 - les techniciens des bancs moteurs Pascal Gréau, Christophe Gunkel, Jean Claude Geffroy,
 - les techniciens des ateliers mécanique, électrotechnique et du service mesure,
 - tous les autres laboratoires de l'IFP pour les analyses effectuées,
- Mireille Mornet (secrétariat) et Hélène Jarray (documentation),
- Aziz Farraj pour les discussions profondes concernant le traitement statistique des modèles,
- la correction des rapports intermédiaires par Emmanuelle Juvé,
- l'aide significative, très importante pour un non-francophone, à la rédaction du rapport final, par Natacha Anagnostopoulos. Ce rapport a été révisé (entièrement ou en partie) par :

Johane Allouche - Schaller
Isabelle Bay
Constance Benkerrou
Caroline Boulassier
René Dazy
Michel Pasquereau
Didier Roland
Axel Soulet

Τον άντρα, Μούσα, τον πολύτροπο τραγούδα μου, που πλήθος
διάβηκε τόπους, αφού πάτησε της Τροίας το κάστρο το άγιο,
και πολιτείες πολλές εγνώρισε, πολλών βουλές ανθρώπων,
κι αρίφνητα τυράννια ετράβηξε στα πέλαγα η καρδιά του,
για να σωθεί κι αυτός παλεύοντας και πίσω τους συντρόφους
να φέρει, κι όμως δεν τους γλύτωσε, κι ας το ποθούσε τόσο,
τι από τις ίδιες τους εχάθηκαν τις ανομίες εκείνοι -
οι ανέμυαλοι, που τ' ουρανόδρομου τα βόδια εφάγαν Ήλιου,
κι αυτός την μέρα τους αρνήστηκε του γυρισμού. Για τούτα
και μας για λέγε, κάπου αρχίζοντας, κόρη θεικιά του Δία.

Οδύσσεια, Όμηρος, περίπου 800 π.χ.

*Stateley, plump Buck Mulligan came from the stairhead, bearing a
bowl of lather on which a mirror and a razor lay crossed. A yellow
dressing-gown, ungirdled, was substained gently behind him by the mild
morning air. He held down the bowl aloft and intoned :*

- Introibo ad altare Dei.

Ulysses, James Joyce, 1919-1920.

*ΗΛΙΕ, μεγάλε ανατολίτη μου, χρυσό σκουφί του νού μου,
αρέσει μου στραβά να σε φορώ, πεθύμησα να παίζω,
όσο να ζεις, όσο να ζω κι εγώ, για να χαρεί η καρδιά μου.*

Οδύσσεια, Νίκος Καζαντζάκης, 1927.

*Βρέχει. Ένα ταξί τρέχει στον αυτοκινητόδρομο του βορρά. Από το παμπρίζ
περνάνε γρήγορα τα φώτα του δρόμου και η υγρή άσφαλτος.*

Το ταξί μπαίνει στην Φλώρινα, μια μικρή επαρχιακή πόλη.

*<<Φλώρινα...>> ακούγεται να ψιθυρίζει μια ανδρική φωνή, η
φωνή του Α. συγκινημένη.*

Το βλέμμα του Οδυσσέα, Σενάριο, Θόδωρος Αγγελόπουλος, 1995.

*Muse, chante-moi pour l'homme ingénieux, qui plusieurs
pays traversa, une fois conquis le château sacré de Troie,
et de nombreuses villes connut, les volontés de plusieurs hommes,
et son coeur supporta d'innombrables souffrances sur les mers,
luttant pour survivre, et conduire ses camarades
à la patrie, mais, il ne put les sauver, même s'il le désirait tant,
par leurs illégalités ils provoquèrent leur perte,
les écervelés, qui dévorèrent les boeufs du promeneur céleste Soleil,
lequel leur refusa le retour. Cette histoire
conte-nous, fille divine de Zeus.*

Odyssée, Homère, vers 800 a.c.

*Majestueux, dodu, Buck Mulligan, apparut en haut des marches,
portant un bol de mousse sur lequel un miroir et un rasoir reposaient en
croix. Un peignoir jaune, sans ceinture, gonflait doucement derrière lui
par l'air suave du matin. Il éleva le bol et entonna :
- Introibo ad altare Dei.*

Ulysse, James Joyce, 1919-1920.

*SOLEIL, mon grand oriental, bonnet doré de mes pensées,
j'aime te porter de travers, je désire jouer,
autant tu vis, autant je vis, pour la joie de mon coeur.*

Odyssée, Nikos Kazantzakis, 1938.

*Il pleut. Un taxi roule sur l'autoroute du nord. Les lumières de la route et
l'asphalte mouillée défilent dans le pare-brise.*

Le taxi entre à Florina, une petite ville provinciale.

"Florina..." chuchote une voix masculine, la voix émue de A.

*Le regard d'Ulysse, Scénario, Théo Angelopoulos,
Grand Prix du Jury, Festival de Cannes, 1995.*

Traduction : Efthimios Zervas et Natacha Anagnostopoulos.

*Nous n'avons pas pu trouver une traduction en vers de l'Odyssée d'Homère. Le livre de Nikos Kazantzakis n'est
probablement pas traduit en français. Veuillez nous excuser pour les éventuelles maladroresses de notre entreprise.*

NOMENCLATURE

CE	Capillary Electrophoresis
CSFD	Continuous Scrubbing Fluorometric Detection
CVS	Constant Volume Sampling
DIPE	Di Iso Propyl Ether
DNPH	Di Nitro Phenyl Hydrazine
DSFD	Diffusion Scrubbing Fluorescence Detection
EI	Electron Impact
ECD	Electron Captor Detector
ETBE	Ethyl Tertio Butyl Ether
ETR	Ecart Type Relatif
FET	Federal Economy Test
FID	Flame Ionization Detector
FPD	Flame Photometric Detector
FTIR	Fourrier Transform Infra Red
FTP	Federal Test Procedure
GC	Gas Chromatography
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polynucléaires
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
IR	Infra Red
LC	Liquid Chromatography
LMS	Laser Mass Spectrometry
MBTH3	Méthyl-2-Benzo Thiazolone Hydrazine
MIPD	Micro Inducted Plasma Detector
MS	Mass Spectrometry
MTBE	Methyl Tertio Butyl Ether
NDIR	Non Dispersive Infra Red
NMOG	Non Methanic Organic Gases
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NPD	Nitrogen Phosphorous Detector
OFID	Oxygen Flame Ionization Detector
PAD	Pulsed Amperometric Detection
PTFE	Poly Tetra Fluor Ethylene (teflon)
SEF	Solvent Extractable Fraction
SET	Sulphur Economy Test
SOF	Soluble Organic Fraction
TAME	Tertio Amyl Methyl Ether
TCD	Thermal Conductivity Detector
TDLAS	Tunable Diode Laser Absorption Spectrometry
TOE	Total Organic Extractable Fraction
UV	Ultra Violet

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
1. Etude bibliographique	5
1.1 Méthodes d'analyse des polluants gazeux émis par les véhicules	7
1.1.1 Acides organiques	8
1.1.2 Alcools	12
1.1.3 Aldéhydes et cétones	14
1.1.4 Ammoniac	16
1.1.5 Composés soufrés	16
1.1.6 Cyanure d'hydrogène	19
1.1.7 Ethers	20
1.1.8 Hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP)	20
1.1.9 Phénols	23
1.2 Corrélations entre la composition du carburant et les émissions	24
1.2.1 Moteurs à allumage commandé	24
1.2.2 Moteurs Diesel	29
1.3 Mécanismes de combustion des hydrocarbures, des alcools et du MTBE	34
2. Développement de méthodes d'analyse	37
2.1 Démarche	39
2.2 Sources de génération des polluants	40
2.3 Méthode d'analyse du dioxyde de soufre	44
2.3.1 Mise au point de la méthode chromatographique	44
2.3.2 Piégeage dans une solution d'eau oxygénée	45
2.3.3 Séparation SO ₂ /H ₂ SO ₄	47
2.3.4 Validation sur banc moteur	49
2.3.5 Conclusion	50
2.3.6 Fiche technique d'analyse du dioxyde de soufre	51
2.4 Méthode d'analyse des alcools	52
2.4.1 Mise au point de la méthode chromatographique	52
2.4.2 Tests de prélèvement	55
2.4.3 Validation sur le réacteur de combustion	57
2.4.4 Validation sur banc moteur	59
2.4.5 Stabilité des alcools	60
2.4.6 Conclusion	61
2.4.7 Fiche technique d'analyse des alcools	62
2.5 Méthode d'analyse des acides organiques	63
2.5.1 Méthode d'analyse des acides formique et acétique	64
2.5.2 Méthode d'analyse des autres acides aliphatiques et de l'acide benzoïque	67
2.5.3 Validation sur le réacteur de combustion	73
2.5.4 Validation sur banc moteur	74
2.5.5 Stabilité des acides	75
2.5.6 Conclusion	75
2.5.7 Fiche technique d'analyse des acides organiques	76
2.6 Validation de la méthode d'analyse des aldéhydes et des cétones	77
2.7 Application des méthodes développées dans d'autres domaines	78
3. Essais sur moteur à allumage commandé	79
3.1 Démarche	81
3.2 Conditions expérimentales	84
3.2.1 Carburants utilisés	85
3.2.2 Analyse des gaz d'échappement	86
3.2.3 Tests de répétabilité	89

3.3 Résultats	90
4. Discussion - Corrélation entre la composition du carburant et les émissions d'un moteur à allumage commandé	93
4.1 Température des gaz d'échappement	95
4.2 Influence de la richesse sur les émissions (dans les limites de 0.8 à 1.2)	96
4.3 Emission des CO ₂ , CO, HC totaux, NOx	98
4.4 Recherche des précurseurs des polluants non réglementés	102
4.4.1 Corrélations qualitatives	102
4.4.2 Corrélations quantitatives et mécanismes de formation	105
4.4.2.1. Hydrocarbures individuels	105
4.4.2.3. Aldéhydes et cétones	132
4.4.2.3 Alcools	136
4.4.2.4 Acides organiques	138
4.5 Facilité d'oxydation des hydrocarbures	147
4.6 Potentiel de formation d'ozone	147
4.7 Conclusions	149
5. Essais sur moteur Diesel	151
5.1 Conditions de fonctionnement du moteur - carburants utilisés	153
5.2 Résultats	154
5.3 Conclusion	159
6. Conclusion générale	163
7. Références	169
Annexe 1. Mécanismes de combustion des HC et des Alcools	A1.1
Annexe 2. Schéma de l'installation utilisée pour le piégeage	A2.1
Annexe 3. Définition des grandeurs utilisées	A3.1
Annexe 4. Calcul de la concentration théorique du SO ₂ par rapport a la teneur en soufre du carburant	A4.1
Annexe 5. Essais sur le moteur à allumage commandé	A5.1
Description du moteur CFR et de ses conditions de fonctionnement	A5.1
Propriétés des carburants	A5.2
Température des gaz d'échappement	A5.4
Concentration des CO ₂ , CO, NOx, O ₂ , HC totaux	A5.5
Emission des hydrocarbures individuels	A5.8
Emission des aldéhydes et des cétones	A5.17
Emission des alcools	A5.22
Emission des acides organiques	A5.23
Annexe 6. Tests sur le moteur Diesel	A6.1
Caractéristiques des gazoles utilisés	A6.1
Emission des polluants	A6.1

INTRODUCTION

La pollution s'avère depuis un certain temps un des problèmes fondamentaux de notre société. Il est essentiellement un problème scientifique mais aussi politique, au sens où il relève de questions touchant notre cité (ou *polis* en Grec). Sa résolution ou même sa diminution relève alors de volontés politiques.

Dans ce rapport, nous concentrons notre attention sur la pollution atmosphérique générée par les véhicules automobiles, l'objectif étant d'obtenir des véhicules qui ne rejettent pas le moindre composé gênant dans l'atmosphère. Il s'agit dans un premier temps de diminuer la quantité de polluants émis par les échappements des moteurs à combustion interne. Trois orientations principales de recherche existent :

- la diminution de la consommation de carburant afin de diminuer la quantité de polluants émis,
- l'utilisation de pots catalytiques, convertissant une partie des polluants en produits inertes (dissociation des oxydes d'azote en azote et oxygène) ou en produits moins dangereux (oxydation du CO et des hydrocarbures imbrûlés en CO₂),
- la réduction directe des polluants en agissant sur leur source de formation, que ce soit par un meilleur rendement de la combustion, ou encore une diminution des quantités absorbées par le film d'huile...

Cependant, tous les véhicules n'émettent pas les mêmes polluants. Les voitures Diesel produisent des particules, quasi-inexistantes dans les gaz d'échappement des voitures à allumage commandé. Ces dernières, par contre, émettent plus de CO et de HC totaux que les Diesel. De plus, dans une même catégorie de véhicules, l'âge, la cylindrée, la conception du moteur, influencent de manière déterminante les émissions.

Le carburant est aussi un paramètre à ne pas négliger. Ainsi, la différence entre l'essence avec et sans plomb ne se résume pas au contenu de ce composé, mais concerne également la teneur en aromatiques, en paraffines... La composition des essences diffère selon leur provenance et un même véhicule polluera différemment en fonction de l'essence utilisée.

Les travaux sur la pollution atmosphérique due aux véhicules ne datent pas d'hier et de grands progrès ont été effectués. Les polluants en concentration majoritaire dans les gaz d'échappement sont déjà réglementés. Les émissions des véhicules ne doivent pas dépasser certains seuils de concentrations établis par des organismes nationaux et internationaux. Ces polluants sont le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, les hydrocarbures imbrûlés et, pour les voitures Diesel, les particules.

Cependant, des centaines d'autres composés sont également émis. Ils s'accumulent dans l'atmosphère ou produisent, suite à une série de réactions, des polluants secondaires comme l'ozone. Ces polluants, encore non-réglés, sont les aldéhydes, les alcools, les acides organiques, les phénols, les composés soufrés, etc. Ils se trouvent en quantités assez faibles dans les gaz d'échappement, de l'ordre de quelques ppm, ou même des ppb.

Il s'agit par conséquent de parvenir à les déterminer d'un point de vue qualitatif et quantitatif. La première étape consiste à développer des méthodes d'analyse fiables pour la mesure de leurs concentrations. Trois méthodes, pour le SO₂, les alcools et les acides organiques, sont étudiées dans le cadre de cette thèse. D'abord développées en laboratoire à l'aide d'une source de génération de polluants, ces méthodes sont ensuite validées dans les conditions réelles d'un banc moteur (à allumage commandé et Diesel).

Cette étape accomplie, nous pouvons appliquer ces méthodes à l'étude des corrélations entre la composition du carburant et les émissions des moteurs. Nous essayons alors de repérer certains chemins de formation de ces produits dans le moteur et proposer des voies d'amélioration des essences.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 METHODES D'ANALYSE DES POLLUANTS GAZEUX EMIS PAR LES VEHICULES

1.1.1 ACIDES ORGANIQUES

1.1.2 ALCOOLS

1.1.3 ALDEHYDES ET CÉTONES

1.1.4 AMMONIAC

1.1.5 COMPOSÉS SOUS

1.1.6 CYANURE D'HYDROGÈNE

1.1.7 ÉTHERS

1.1.8 HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYNUCLEAIRES

1.1.9 PHÉNOLS

1.2 CORRELATIONS ENTRE LA COMPOSITION DU CARBURANT ET LES ÉMISSIONS

1.2.1. MOTEURS À ALLUMAGE COMMANDE

1.2.2. MOTEURS DIESEL

1.3 MÉCANISMES DE COMBUSTION DES HYDROCARBURES, DES ALCOOLS ET DU MTBE

La recherche bibliographique est divisée en trois parties : la première présente les méthodes d'analyse des polluants des gaz d'échappement de véhicules, la seconde porte sur les corrélations entre la composition des carburants (essence et gazole) et les polluants émis, et la troisième sur les mécanismes de combustion des hydrocarbures, des alcools et du MTBE.

1.1 METHODES D'ANALYSE DES POLLUANTS GAZEUX EMIS PAR LES VEHICULES

Aujourd'hui, les produits majoritaires des gaz d'échappement peuvent être détectés avec précision grâce aux appareils disponibles. Par contre, la détection des polluants minoritaires n'est pas toujours simple. Certaines méthodes ne peuvent pas détecter leur faible concentration. D'autres, plus complexes, présentent des étapes intermédiaires non optimisées, laissant ainsi une incertitude à la détermination des produits recherchés.

Les méthodes d'analyse se divisent en deux grandes catégories [Perez 1980] :

- les méthodes dites *en ligne, en continu* ou encore *directes*, où les appareils, placés en aval d'un échappement, mesurent directement la concentration d'un ou plusieurs composés. C'est le cas, par exemple, des analyseurs de CO ou CO₂ par infrarouge.

- les méthodes *discontinues*, où les polluants sont piégés par un mode de prélèvement adapté (solution liquide, filtres, sacs...), puis analysés. Un traitement intermédiaire peut éventuellement compléter la chaîne. La majorité des méthodes appliquées aux polluants non réglementés appartient à cette deuxième catégorie.

Les différentes méthodes seront décomposées comme suit :

1. Niveau de concentration des polluants dans les gaz d'échappement.
2. Prélèvement des polluants.
3. Traitement éventuel.
4. Analyse de la solution de piégeage.
5. Analyse directe.
6. Stabilité des polluants.

Pour chaque famille de polluants, ces étapes, en présentant, dans les limites du possible, l'efficacité de piégeage, les interférences avec d'autres produits, les limites de détection et la répétabilité, sont décrites.

L'unité *ppm* est principalement employée dans ce rapport pour exprimer la concentration des polluants. Parfois, il n'est pas possible de convertir les différentes unités présentées dans la littérature ; elles sont alors présentées sous la même forme que dans le texte original.

1.1.1 ACIDES ORGANIQUES

I. Les acides dans les gaz d'échappement

Les acides acétique et formique sont majoritairement présents (80-90%) dans les gaz d'échappement [Biren 1986, Kawamura 1985]. Pour les acides dicarboxyliques, l'ordre de présence est le suivant : acide oxalique, succinique, malonique, maléique, glutarique, adipique et phthalique [Kawamura 1987].

Des essais sur cycle Européen donnent de 0.14 à 0.5 ppm d'acide formique et de 0.3 à 1.1 ppm d'acide acétique dans les gaz d'échappement [Lopez 1987]. Kawamura [1985] rapporte une valeur de 43 ppb d'acides totaux dans les gaz d'échappement d'une voiture à essence. Les concentrations des trois premiers acides sont respectivement de 9, 32 et 1 ppb, tandis que celles des acides supérieurs sont inférieures à 1 ppb.

La concentration des acides dicarboxyliques totaux est de 300 à 1800 nmol/m³ dans les gaz d'échappement de différentes voitures à essence et Diesel. Ces dernières produisent cinq fois plus d'acides dicarboxyliques que celles à essence [Kawamura 1987].

II. Prélèvement des acides

Prélèvement dans une solution liquide

Le piégeage des acides organiques est effectué dans de l'eau pure [Smith 1985], dans une solution de carbonate de sodium [Lopez 1987], et une solution de l'hydroxyde de potassium [Kawamura 1984]. Deux flacons, contenant 20 à 30 ml d'une solution chacun, sont connectés en série. La température de prélèvement est comprise entre 273-277 K, et le débit des gaz d'échappement de 1 à 4 l/min. Un filtre en fibre de verre est placé en amont des flacons afin de retenir les particules [Smith 1985].

En utilisant de l'eau pure, on atteint, pour les acides formique et acétique, une efficacité de plus de 99%, si le débit n'excède pas 4 l/min [Smith 1985].

Piégeage sur des adsorbants solides

Trois types de phases solides sont utilisées pour le piégeage des acides, les filtres, les cartouches et le *tube dénudeur*. Après le prélèvement, une petite quantité d'un solvant (habituellement de l'eau) élue ces phases afin de récupérer les acides.

-Filtres [Kawamura 1985,1987, Yokouchi 1986]

Les filtres, habituellement en fibres de verre, sont employés après imprégnation de KOH. Un filtre supplémentaire (sans KOH) est disposé en amont du filtre actif, pour piéger les particules. Le débit de gaz est de 10 l/min et les périodes de prélèvement varient entre 18 et 30 min. Par la suite,

l'extraction des acides est opérée avec de l'eau pure dans un bain ultrasonique ou en *Soxhlet* par du dichlorométhane, puis du méthanol.

Les valeurs d'efficacité citées dans la littérature sont très variées : de 64 à 90%.

Les filtres présentent l'avantage d'une concentration finale en acides plus élevée que celle des flacons, mais nécessitent une préparation plus longue et plus délicate. De plus, les valeurs d'efficacité sont plus faibles que celles des solutions liquides.

-Cartouches

Le piégeage des acides peut être réalisé sur des cartouches en gel de silice. L'extraction s'effectue avec de l'eau pure dans un bain ultrasonique fonctionnant à 343K pendant une heure [Hekmat 1991]. Des cartouches en C_{18} imprégnées de KOH peuvent également être utilisées ; dans ce cas l'élution est réalisée avec une solution d'acide sulfurique à 0.5 mM [Grosjean 1990].

D'après la littérature, l'efficacité de piégeage sur des cartouches en gel de silice est supérieure à 96% pour les quatre premiers acides (formique, acétique, propionique, butyrique). L'efficacité d'élution est de 100% pour les mêmes acides [Hekmat 1991]. L'efficacité de piégeage sur des cartouches en C_{18} imprégnées de KOH est de 92% pour l'acide formique et de 90% pour l'acide acétique [Grosjean 1990].

L'utilisation des cartouches, comme des filtres, aboutit à une solution finale plus concentrée que celle des flacons, mais, la température élevée des gaz bruts rend cette technique difficilement applicable.

-Tube dénudeur [Lawrence 1992]

La technique du *tube dénudeur* est utilisée pour le piégeage des acides mais aussi pour d'autres polluants. Les gaz passent à l'intérieur du tube, les polluants réagissent avec un composé déposé sur ces parois, puis ils sont élués par une petite quantité d'eau.

L'efficacité de prélèvement d'un tube avec du KOH ou du Na_2CO_3 est de 99% pour les acides formique et acétique.

Comme dans le cas des cartouches, la température élevée des gaz bruts rend cette technique difficilement applicable aux gaz d'échappement.

III. Méthodes d'analyse de la solution de piégeage

-Chromatographie ionique

Une technique d'analyse des deux premiers acides est la chromatographie ionique isocratique¹ en utilisant le $Na_2B_4O_7$ comme éluant. Les ions Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , et SO_4^{2-} n'interfèrent pas avec l'analyse. Cette méthode peut détecter jusqu'à 0.04 ppm d'acides formique et acétique [Smith 1985].

¹Dans le cas de l'analyse isocratique la force éluante de l'éluant reste constante pendant l'analyse. Si elle varie, l'analyse opérée est dite "analyse à gradient".

-Chromatographie ionique d'exclusion

La séparation des acides peut aussi s'effectuer par chromatographie ionique d'exclusion, en utilisant comme éluant de l'HCl à 10^{-3} M [Chapman 1986]. D'autres éluants (comme de l'acide sulfurique, phosphorique, benzoïque, ou salicylique) peuvent aussi être utilisés [Tanaka 1986]. Cette méthode ne présente pas d'interférences pour les deux premiers acides, et peut détecter jusqu'à 0.01-0.1 ppm d'acides formique, acétique et propionique [Chapman 1986, Grosjean 1990].

-Chromatographie en phase gazeuse

Les acides piégés dans l'eau peuvent être directement analysés par *GC/FID* ou *GC/MS* [Yokouchi 1986]. Notons cependant que la GC ne détecte pas les acides formique et oxalique non dérivés [Duran 1993].

-Electrophorèse capillaire

Une autre méthode pour l'analyse des ions, est l'électrophorèse capillaire. L'appareillage est très simple, un capillaire dont les deux extrémités sont plongées dans deux bacs contenant une solution tampon. Un potentiel électrique est appliqué aux extrémités du capillaire. Les ions de la solution à analyser (que l'on introduit à une des extrémités) migrent dans le capillaire, à cause du potentiel et des phénomènes d'osmose. Ils sont ensuite détectés à l'autre extrémité par *UV*. En modifiant le sens et l'intensité du courant électrique, le matériau du capillaire et la solution tampon, on parvient à une très bonne séparation [Carpot 1995, Levi 1993].

IV. Méthodes de dérivation chimique

Il existe plusieurs méthodes de dérivation des acides organiques avant l'analyse. La dérivation permet l'analyse des acides formique et oxalique par *GC*. Les inconvénients sont l'addition d'étapes complémentaires, qui n'ont pas toujours un rendement à 100%, et l'augmentation de la durée d'analyse.

La procédure habituelle demande une dérivation des sels d'acides, l'extraction de ces dérivés et l'analyse. La plupart des références bibliographiques cite l'utilisation des solutions étalon d'acides ; l'influence d'autres composés des gaz d'échappement, piégés éventuellement avec les acides, reste indéterminée.

- Les sels des acides sont transformés en acétonyl esters par addition de chloroacétone, de tétra-n-butyl-ammonium-iodure, d'éthylacétate et de tetrachlorométhane. Les esters sont analysés par *GC/FID*, *GC/MS* ou *GC/EI*. Le rendement de la dérivation est de 85% [McCalley 1984].

- Les acides de l'atmosphère peuvent être dérivés en p-bromophénacyl esters et analysés par *GC/FID* ou *GC/MS*. L'efficacité de la dérivation est de 70-100% pour les trois premiers acides [Kawamura 1984, 1985].

- Les sels des acides sont estérifiés par l'a,p-dibromoacétophénone et le catalyseur dicyclohexyl-18-crown-6, dans l'acétonitrile. Par la suite, les esters sont purifiés et analysés par *GC/FID* [Kawamura 1984, 1985].

- Les sels des acides dicarboxyliques sont estérifiés par le trifluorure de bore dans du butanol. Les esters sont analysés par *GC/FID* ou par spectrométrie de masse [Kawamura 1987].

- Les acides réagissent avec le bromure pentafluorobenzyl et le K_2CO_3 dans l'acétone. L'analyse s'effectue par *GC/MS* ou *GC/MIPD* [Brill 1994].

V. Méthodes d'analyse directe sans piégeage

L'acide formique de l'atmosphère peut être analysé directement par *FTIR*. Cette méthode a une limite de détection de 1 ppb [Grosjean 1990b].

Les acides organiques en très faible concentration peuvent être détectés par des cristaux piézo-électriques. Ces derniers sont recouverts d'une substance qui les adsorbe sélectivement. Un courant de haute fréquence fait résonner les cristaux, et la fréquence de résonance est proportionnelle à la masse d'acides adsorbée. Les limites de détection sont de l'ordre de 10^{-12} g d'acides. Ces cristaux peuvent être utilisés pour d'autres composés comme les phénols ou le dioxyde de soufre. [Charlesworth 1990]. *Cette méthode donne une quantification globale et donc elle n'est pas applicable dans les des gaz d'échappement.*

VI. Stabilité des acides organiques

Les solutions d'acides et de leurs dérivés sont stables durant une période de deux mois, si elles sont conservées dans des flacons en verre à une température de 273-277 K. Les solutions diluées présentent des pertes plus importantes que celles non diluées [Smith 1985, Chapman 1986].

Les acides piégés sur des cartouches de gel de silice restent stables pendant deux mois [Hekmat 1991], ceux piégés sur un *tube dénudeur* pendant six mois [Lawrence 1992].

Les acides se dégradent à haute température. Pour cette raison, la ligne de transfert entre l'échappement et le piégeage ne doit pas excéder les 350 K [Smith 1985].

VII. Conclusion

La technique de piégeage dans l'eau apparaît la plus performante pour les gaz bruts. Pour les gaz dilués, l'application directe des cartouches reste possible, à condition de bien tenir compte des pertes éventuelles pendant l'étape d'élution.

En ce qui concerne l'analyse, la meilleure méthode semble être l'électrophorèse capillaire. La chromatographie gazeuse sépare les acides, à condition de bien maîtriser l'étape délicate de la dérivation. L'analyse directe des acides par cette méthode présente l'inconvénient de ne pas détecter l'acide formique, qui peut cependant s'analyser par chromatographie ionique.

1.1.2 ALCOOLS

I. Les alcools dans les gaz d'échappement

Pour des carburants à différentes teneurs en méthanol (0-85%), la quantité de méthanol présente dans le gaz d'échappement en cycle *FTP* varie de 0 à 560 mg/mile [Williams 1990], ou de 1 à 8 g/mile [Snow 1989].

II. Piégeage

-Eau pure

La technique de piégeage des alcools la plus utilisée est le prélèvement dans de l'eau pure. Une partie des gaz d'échappement (1-4 l/min) passe dans deux flacons connectés en série, contenant chacun 15 à 25 ml d'eau. Les flacons sont maintenus à une température de 273-277 K afin éviter les pertes par évaporation [Siegl 1993, Smith 1985, Williams 1990].

Cette technique piège le 93-94% des alcools dans le premier flacon et 5-6% dans le second, ce qui donne une efficacité globale supérieure à 99% pour le méthanol et l'éthanol [Smith 1985].

-Gel de silice

Une deuxième technique, peu utilisée, est le passage des gaz dans une cartouche remplie de gel de silice. Les alcools piégés sont récupérés par élution de la cartouche à l'eau pure [INRS 1984].

- Sacs

Les alcools peuvent aussi être analysés avec les autres polluants à partir des sacs du système *CVS*. Mais cette technique est abandonnée, car la stabilité du méthanol est limitée dans le temps² [Andino 1991, Finlayson-Pitts 1992].

III. Analyse de la solution du piégeage

-Chromatographie gazeuse

La solution de prélèvement est analysée par *GC/FID* [Siegel 1993, Smith 1985]. La réponse du détecteur est linéaire dans la région des concentrations de 0 à 100 ppm [Siegel 1993]. La séparation des alcools est totale lorsque la température de la colonne est maintenue constante à 348 K [Williams 1990].

Le piégeage dans l'eau et l'analyse par *GC/FID* ne présente pas d'interférences avec les autres composés des gaz d'échappement [Smith 1985]. Cette technique peut détecter jusqu'à 0.02-0.05 ppm d'alcool dans la solution [Siegel 1993]. Pour un volume de solution de 15 ml et un volume

²En général, le prélèvement dans les sacs n'est pas conseillé si l'analyse ne s'effectue pas tout de suite. Des réactions importantes, pouvant modifier la composition des gaz dans les sacs, se produisent dans un intervalle de quelques heures [Finlayson-Pitts 1992].

total de gaz passés de 10 l, 20 ppb d'alcool peuvent être détectés, soit 1.3 à 1.5 mg/mile pour le test *FTP* [Smith 1985].

-Chromatographie liquide

Une autre méthode, qui peut être appliquée pour l'analyse d'une solution aqueuse de 13 alcools aliphatiques est la chromatographie liquide équipée de détection ampérométrique (*LC/PAD*). Elle peut détecter jusqu'à 0.1 ppm de méthanol et 0.2 ppm d'éthanol. Pour une concentration de 10 ppm, l'écart type est inférieur à 0.8% pour le méthanol et l'éthanol [LaCourse 1991].

IV. Techniques directes d'analyse

Une technique d'analyse directe du méthanol (et d'autres composés des gaz d'échappement), sans interférence, est la spectrométrie de masse laser. Elle offre un temps de réponse inférieur à 100 ms et peut détecter moins de 1 ppm [Weickhardt 1994].

La technique *FTIR* est aussi utilisée pour l'analyse du méthanol dans le cas de gaz dilués. Elle présente des limites de détection de l'ordre de 1 ppm et un temps d'analyse de quelques secondes [McArver 1993].

V. Stabilité des alcools

Les solutions étalon se conservent jusqu'à deux mois sans perte, lorsqu'elles sont conservées dans des flacons de verre à température ambiante [Smith 1985]. Le méthanol reste stable durant 6 heures dans les sacs, puis sa concentration commence à diminuer, probablement à cause de la condensation d'eau [Andino 1992], ou de réactions secondaires [Finlayson-Pitts 1992].

Une attention particulière doit être portée au transfert des alcools de l'échappement au système de prélèvement. La ligne amenant les gaz doit être chauffée afin d'éviter la condensation d'eau, mais sans dépasser les 421 K. La température proposée est de 353-366 K [Smith 1985, Williams 1990].

VI. Conclusion

Le prélèvement des alcools dans de l'eau pure est la meilleure des méthodes présentées. L'analyse par GC/FID est satisfaisante. L'analyse directe (par spectrométrie de masse laser ou FTIR) est plus pratique que le prélèvement dans des flacons, mais elle ne peut être appliquée actuellement qu'au méthanol.

1.1.3 ALDEHYDES ET CETONES

I. Les aldéhydes dans les gaz d'échappement

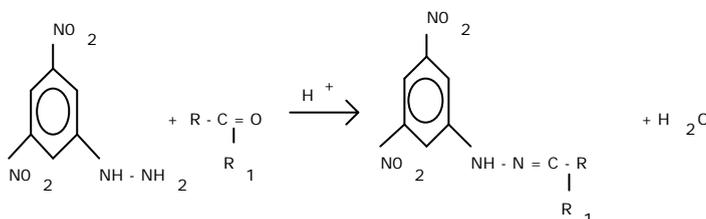
Formaldéhyde, acétaldéhyde et propionaldéhyde sont les aldéhydes majoritaires des gaz d'échappement (70-100%) [Warner 1989].

Des concentrations de 0.01 à 2.04 mg/m³ dans les gaz d'échappement sont présentées pour des véhicules testés sur cycle Européen [Lopez 1987] et de 2 à 50 mg/mile sur cycles américains [Perez 1984]. Des valeurs de 30-120 mg/mile pour des voitures à allumage commandé et de 10-40 mg/mile pour des voitures Diesel (sur différents cycles) sont également présentées [Schuermann 1990].

Il est constaté que la dilution des gaz d'échappement augmente la concentration des aldéhydes de 10-35%, par rapport aux gaz bruts. Ceci est dû à l'oxydation des autres produits [Menzies 1982].

II. Piégeage

La méthode la plus utilisée aujourd'hui est la dérivation avec le 2,4-dinitrophényl hydrazine (DNPH).



La solution de piégeage contient 1.6 mmole/ml de DNPH et 0.1-0.2 ml d'un acide dilué (HClO₄ ou HCl à 0.1N) dans de l'acétonitrile. Deux flacons, contenant chacun 10 à 20 ml de cette solution, sont connectés en série et maintenus à une température de 273-277 K. Le débit des gaz est de 0.5 à 4 l/min [Smith 1985, Winberry 1988].

Des valeurs d'efficacité de 97-98% pour le formaldéhyde, de 86-90% pour l'acétaldéhyde et de 95% pour les autres aldéhydes, sont citées [Smith 1985].

Une technique plus récente utilise des cartouches remplies de gel de silice greffé de DNPH. Le débit de gaz est maintenu à 1 l/min. Un faible volume d'acétonitrile est utilisé pour récupérer les dérivés [SAE 1989]. *La température des gaz bruts jouant sur la stabilité des cartouches, cette méthode est principalement appliquée au prélèvement de gaz dilués.*

III. Analyse de la solution de piégeage

La solution de prélèvement est injectée dans un chromatographe en phase liquide (HPLC), lequel est équipé d'une colonne en phase inverse et couplé à un détecteur UV à 365 nm. Les limites de détection citées sont très faibles : de 1-10 ppbv [SAE 1989, Smith 1985, Winberry 1988].

Cette méthode n'interfère pas avec les acides formique et acétique [Smith 1985], mais avec le NO₂. La quantification du formaldéhyde peut être surestimée dans le cas où la résolution chromatographique n'est pas suffisamment performante. En effet, les pics provenant des dérivés de NO₂ et de formaldéhyde ne seront pas distincts [Gascoïn 1992, Karst 1993]. Par contre, si les pics sont bien séparés, l'analyse simultanée des aldéhydes et du NO₂ est possible [Gromping 1993]. Par ailleurs, un certain nombre d'isomères d'aldéhydes et des cétones peuvent être mal résolus [Winberry 1988].

IV. Analyse directe

Certaines méthodes d'analyse directe du formaldéhyde sont également citées :

- la *TDLAS* qui détecte moins de 1 ppb [Ma 1994],
- la *DSFD* et la *CSFD* [Kleindienst 1988],
- le *FTIR* qui a des limites de détection de 0.2 ppm [McArver 1993],
- la spectrométrie de masse laser qui analyse le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Cette technique a un temps de réponse inférieur à 100 ms et peut détecter, sans interférences, moins de 1 ppm [Weickhardt 1994].

V. Autres méthodes

D'autres méthodes, peu utilisées, sont citées dans la littérature :

- la méthode de dérivation par du 3-méthyl-2-benzothiazolone hydrazine (MBTH) et l'analyse par colorimétrie, donne une quantification globale des aldéhydes [Lies 1984, Menzies 1982] ;
- la méthode d'acide chromotropique (acide 4,5-dihydroxynaphtalène-2,7-disulfonique) est parmi les plus anciennes pour le piégeage du formaldéhyde seul [Menzies 1982] ;
- l'analyse directe de l'acétaldéhyde et du benzaldéhyde par *GC/FID*, simultanément à l'analyse des HC [Jensen 1992].

VI. Stabilité des aldéhydes

Les produits collectés sont très stables pendant 24 heures (différence inférieure à 10%), excepté l'acroléine (pertes de 35% en 24 heures) [SAE 1989, Perez 1984].

VI. Conclusion

En conclusion, la méthode de dérivation par la DNPH et l'analyse par HPLC semble être la plus performante pour l'analyse des composés carbonyles dans les gaz d'échappement. L'analyse directe (par spectrométrie de masse laser ou FTIR) est plus pratique, mais elle ne peut être appliquée qu'au formaldéhyde et à l'acétaldéhyde.

1.1.4 AMMONIAC

L'ammoniac est présent dans les gaz d'échappement en concentrations assez faibles : de 1 à 5 mg/mile pour les différents cycles utilisés [Lies 1984].

Le prélèvement de ce composé s'effectue dans une solution d'acide sulfurique (0.01-0.02 N). Cette méthode a une efficacité supérieure à 99% pour une concentration d'ammoniac de 1 ppmv [Lies 1984, Perez 1980].

L'analyse du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ formé s'effectue par deux méthodes, la colorimétrie ou la chromatographie ionique.

- Dans la première méthode, la solution du piégeage réagit avec le réactif de Nessler. La couleur du complexe formé est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre à 450 nm. L'inconvénient de cette technique est l'interférence des résultats avec plusieurs composés organiques [Perez 1980]. De nombreuses autres méthodes colorimétriques sont présentées dans la littérature mais elles souffrent de nombreuses interférences ou sont très délicates à mettre en oeuvre [Perez 1980, Lies 1984].
- Dans le cas de la deuxième méthode (chromatographie ionique), la solution du piégeage est directement injectée dans l'appareil, lequel peut détecter jusqu'à 0.01 ppm d'ammoniac. Les ions de sodium et potassium, à partir de concentrations de 2 et 0.5 ppm respectivement, peuvent interférer l'analyse [Perez 1980].

1.1.5 COMPOSES SOUFRES

Le composé soufré majoritairement présent dans les gaz d'échappement est le dioxyde de soufre (SO_2). On peut aussi en trouver de l'acide sulfurique (H_2SO_4), de l'hydrogène sulfuré (H_2S), et d'autres composés soufrés, mais en quantités beaucoup plus faibles. La quantité d'acide sulfurique équivaut à 1-2% de celle du dioxyde de soufre [Lies 1984, Ariga 1992]. Dans les gaz d'échappement, le trioxyde de soufre ne se trouve pas à l'état libre, mais il réagit avec la vapeur d'eau pour former l'acide sulfurique [Perez 1980].

I. Les composés soufrés dans les gaz d'échappement

Un gazole, dont la teneur en soufre est de 0.23%, produit de 200 à 600 mg de SO_2 /mile, et de 5 à 15 mg de H_2SO_4 /mile pour différents cycles. Le H_2S se trouve en concentration inférieure à 0.3 mg/mile [Lies 1984].

II. Acide sulfurique (H_2SO_4)

Pour séparer l'acide sulfurique du dioxyde de soufre, trois méthodes sont principalement proposées ; la première utilise un filtre qui piège les gouttelettes d' H_2SO_4 , la deuxième un

condenseur qui condense ses vapeurs, la troisième le fait barboter dans une solution d'isopropanol qui l'absorbe sélectivement.

-Filtres

Pour la première technique, les gaz d'échappement passent dans un filtre en fibres de verre téflonnées qui piège les gouttelettes d'acide sulfurique. Ce filtre est exposé par la suite à des vapeurs d'ammoniac pour transformer l'acide en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, que l'on extrait en utilisant une solution d'isopropanol. Cette solution s'analyse par *HPLC* ou par chromatographie ionique [SAE 1980, Harris 1990].

-Condenseur

Dans la deuxième technique, le gaz passe dans un condenseur maintenu à une température de 333-363 K par circulation externe d'eau. L'acide se condense et les gouttelettes formées restent sur les parois du condenseur, ou sur un fritté situé avant la sortie [SAE 1980].

-Solution d'isopropanol

Dans la troisième technique, les gaz barbotent dans une solution aqueuse d'isopropanol à 60-80% [Cheremisinoff 1978, SAE 1980]. Celle-ci piège le H_2SO_4 et laisse passer le SO_2 . Les faibles quantités de dioxyde qui pourraient être absorbées peuvent être désorbées par l'utilisation d'azote ou d'air [Perry 1977, SAE 1980]. Subsiste toutefois le risque que la solution oxyde une partie du SO_2 en H_2SO_4 [Cheremisinoff 1978].

Dans tous les cas, la température de la ligne de transfert, avant le piégeage de l'acide sulfurique, doit être supérieure à 473 K pour éviter sa condensation [SAE 1980].

III. Dioxyde de soufre (SO_2)

Piégeage

Après élimination de l'acide sulfurique, le piégeage du SO_2 s'effectue par passage des gaz dans une solution de 10-50 ml de H_2O_2 à 3%. Pour cela, un ou deux flacons sont connectés en série et maintenus à une température de 273-277 K. Le SO_2 s'oxyde alors en acide sulfurique. Le débit de gaz est de 1-6 l/min pour une durée de 5 à 60 min. L'efficacité de la solution d'eau oxygénée est de 100% [[Harris 1990, SAE 1980].

Analyse

-Chromatographie ionique

La technique la plus utilisée, est la chromatographie ionique avec détection conductimétrique. Elle présente l'avantage de ne pas interférer avec d'autres composés des gaz d'échappement, de permettre l'analyse simultanée des NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , et Cl^- , et d'avoir des limites de détection inférieures au ppb [Lopez 1987, Perez 1980, SAE 1980].

-Méthode microcoulométrique

Pour l'analyse du SO_2 , une méthode microcoulométrique est proposée. Cette méthode est très rapide (temps de réponse de 4-5 s) et détecte jusqu'à 4 ppb de SO_2 . Elle n'interfère pas avec le plomb, mais avec les HC, CO, NO_x et les mercaptans [Colvin 1992, Butler 1987, SAE 1980].

-Détection photométrique

La concentration des sulfates est déterminée par titrage avec une solution de perchlorate de baryum ($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) à 0.1N, en utilisant le thorin comme indicateur. Le point final est déterminé par un détecteur photométrique sensible jusqu'à 0.01 ppm de sulfate. Cette méthode présente de nombreuses interférences, notamment avec les ions Cl^- , Br^- , F^- , $(\text{PO}_4)^{3-}$ et les sels de plomb, cadmium et aluminium [Perez 1980, SAE 1980].

Méthodes directes d'analyse

Les méthodes d'analyse du SO_2 en phase gazeuse sont :

- La spectrométrie de masse laser, qui analyse aussi l' H_2S . Elle ne présente pas d'interférence, offre un temps de réponse inférieur à 100 ms et peut détecter moins de 1 ppm [Weickhardt 1994].

- La méthode *TDLAS* détecte jusqu'à 0.01 ppm de SO_2 à 1350 cm^{-1} en 30 s, mais elle interfère avec l' H_2O , le CO , le CO_2 , le CH_4 , le NO et le NO_2 [Carduner 1992].

- La méthode *NDIR*, dont le temps de réponse est inférieur à 2.55 s, mais qui interfère avec l'eau [Maeda 1986].

- L'infrarouge, qui ne peut pas faire la distinction entre les différents composés soufrés [Perry 1977].

- Un détecteur fluorimétrique peut aussi servir à l'analyse du SO_2 , mais il sous-estime ses concentrations, ceci à cause de la condensation de l'eau qui provoque des pertes [Harris 1990].

- Le détecteur *UV* peut détecter jusqu'à 1 ppm de SO_2 à 215 nm. Les composés qui interfèrent sont le benzène, l'acétone et le CS_2 [Syty 1973].

IV. Hydrogène sulfuré (H_2S)

Le piégeage de l' H_2S s'effectue par barbotage dans une solution d'acétate de zinc ou d'hydroxyde de cadmium : $\text{H}_2\text{S} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{ZnS}$ [Lies 1984, SAE 1980].

La solution est ensuite traitée avec du sulfate diaminique de N'N-diméthylparaphénylène et du sulfate ferrique d'ammonium pour former le bleu de méthylène. La solution finale est analysée par un détecteur spectrophotométrique à 667 nm, avec une limite de détection de 1 ppb pour l' H_2S . On note cependant des interférences avec l' O_3 , le SO_2 , et les NO_x [Lies 1984, SAE 1980].

Une autre méthode de piégeage utilise des filtres contenant des sels de métaux lourds (plomb, mercure, argent). Après prélèvement, les filtres de HgCl_2 sont exposés à des vapeurs d'ammoniac pendant 12 heures. La teneur en H_2S est déterminée par l'intensité de la couleur obtenue. La région de détection est de 0.5-15 ppb de H_2S , et ce sans interférence avec l' O_3 , le NO_2 , le SO_2 [Perry 1977]. L' H_2S piégé sur des filtres contenant du AgNO_3 est analysé par fluorescence [Perry 1977].

L' H_2S peut aussi être détecté par l'analyse du SO_2 formé, après oxydation catalytique par l'oxygène. La prise en compte du SO_2 préexistant est nécessaire [Petrow 1989].

L'UV peut s'appliquer à la détection du H₂S, mais avec de nombreuses interférences [Petrow 1989].

V. Autres composés soufrés

Pour l'analyse des autres composés soufrés, comme le sulfure de carbone, le diméthylsulfure, le diéthylsulfure, et le diméthyl disulfure, il est possible d'utiliser pour le prélèvement un piège cryogénique (*GC Tenax*) à 203 K. Puis, après désorption thermique, l'analyse est réalisée par *GC/FPD* [Leck 1988]. Des pertes, dues à l'absorption de ces composés par l'eau, peuvent apparaître, ainsi que des interférences avec CO₂ [Haunold 1991].

Une autre technique consiste à utiliser un filtre imprégné de AgNO₃ piégeant tous les composés soufrés sauf le SO₂. Des filtres imprégnés d'autres substances sont développés pour l'analyse des composés spécifiques. L'analyse est effectuée par colorimétrie [Perry 1977].

VI. Conclusion

Le prélèvement du SO₂ par une solution d'eau oxygénée, puis l'analyse par chromatographie ionique de l'acide sulfurique formé, semble être la méthode la plus performante aujourd'hui.

En ce qui concerne le piégeage de l'acide sulfurique, il est indispensable de vérifier que le bon fonctionnement du condenseur, ainsi que la solution d'isopropanol pour sa sélectivité. Comme la quantité d'acide correspond à 1 ou 2% de celle du dioxyde, les erreurs dues à la faible précision des méthodes de piégeage du H₂SO₄ peuvent influencer l'analyse totale.

Pour le H₂S, les méthodes exposées présentent de nombreuses interférences.

1.1.6 CYANURE D'HYDROGENE

Le HCN se trouve dans les gaz d'échappement en quantités assez faibles : entre 0 et 3 mg/mile pour les différents cycles testés [Lies 1984, Lopez 1987]. Schuermann [1990] donne des valeurs de 4-16 mg/mile pour les voitures à allumage commandé et de 0.5-3 mg/mile pour les Diesel (pour les différents cycles utilisés).

Le piégeage du HCN s'effectue par barbotage des gaz d'échappement dans une solution alcaline (NaOH ou KOH à 0.1 - 1 N). Cette technique a une efficacité de 99% pour une concentration de HCN de 0.01 ppmv [Perez 1980, Lies 1984]. On peut aussi prélever l'HCN avec les autres composés des gaz d'échappement dans des sacs [Perez 1980].

Pour l'analyse de la solution de piégeage, trois méthodes peuvent être utilisées ; une méthode colorimétrique, la chromatographie en phase gazeuse et la détection par une électrode spécifique. Dans le cas des deux premières techniques, la solution de piégeage subit le même traitement avant

l'analyse. Les cyanures réagissent avec le chlore ou le phosphate de calcium et le chloramine-T, pour donner du chlorure de cyanure.

- L'analyse colorimétrique exige un traitement supplémentaire avec la pyridine afin de former la glutacondialdéhyde. Ce dialdéhyde se condense avec deux molécules de pyrazolone pour former un complexe bleu. Ce dernier est ensuite analysé par colorimétrie à 620 nm [Lies 1984].
- Par contre, l'analyse chromatographique est plus simple. La solution contenant du ClCN est analysée directement, soit par le couplage GC/MS, qui détecte jusqu'à 0.1 ppm [Perez 1981], soit par GC/ECD qui est plus sensible et détecte jusqu'à 0.01 ppm [Perez 1980, Metz 1987]. Pour cette dernière technique, les chlorures et les bromures influencent la concentration des cyanures obtenue [Perez 1980].
- La troisième méthode utilise comme détecteur une électrode spécifique à l'analyse des cyanures. Elle détecte jusqu'à 2 ppb [Perez 1980], mais peut être empoisonnée par les sulfates [Degobert 1992].

Une technique d'analyse directe d'HCN est la spectrométrie de masse laser [Weickhardt 1994].

Cette dernière technique semble être la plus performante et la plus simple à utiliser, mais son coût élevé est son inconvénient principal. L'utilisation de l'électrode spécifique est conseillée dans le cas de carburants sans soufre. Dans le cas contraire, la chromatographie en phase gazeuse reste la solution la plus classique.

1.1.7 ETHERS

La méthode la plus utilisée est le prélèvement des éthers, avec les autres composés des gaz d'échappement, dans des sacs et l'analyse par GC/FID [Jensen 1992, Siegel 1993]. Son problème majeur est que le MTBE ne peut pas toujours être bien identifié, son temps de rétention variant en fonction des hydrocarbures voisins [Siegel 1993].

De nos jours, cette méthode est pratiquement la seule utilisée. Cependant, elle n'est pas réellement satisfaisante à cause des variations du temps de rétention du MTBE. Le couplage GC/MS serait peut être une solution à ce problème.

1.1.8 HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYNUCLEAIRES (HAP)

Dans la littérature scientifique on rencontre un très grand nombre d'articles concernant l'analyse des HAP. Nous n'en présenterons ici qu'une partie, afin de rendre compte de la complexité du problème.

I. Les HAP dans les gaz d'échappement

La concentration des HAP particuliers dans les gaz d'échappement est comprise entre 10 et 900 ng/m³, celle des HAP de la phase gazeuse entre 70 et 490 ng/m³ et celle des HAP nitrés entre 35 et 140 ng/m³ [Lopez 1987]. Par ailleurs, des valeurs de 10 à 100 ppm en HAP [Lies 1984], ou de 5-1500 ppm [Pasquereau 1987] après extraction, sont données.

II. HAP particuliers

-Piégeage

Le piégeage des particules des gaz d'échappement s'effectue sur filtres en fibre de verre teflonnée [Lopez 1987], dont la température doit être comprise entre 318 et 325 K [Perez 1987].

-Extraction

Par la suite, la principale technique utilisée consiste en une extraction des HAP par du dichlorométhane dans une unité *Soxhlet* [Pasquereau 1987]. L'efficacité d'extraction est de 90% après 10 cycles (6-8 heures) [Perez 1984].

Par la suite, le volume de la solution obtenue est réduit par évaporation par passage d'azote à 338 K. Le solvant est remplacé par l'hexane ou l'heptane, puis la solution est de nouveau concentrée avant analyse [Pasquereau 1987, Perez 1987, SAE 1989].

-Analyse

Une première séparation se fait en *HPLC* équipé d'un détecteur *UV* à 254 nm. Sont ainsi récupérées trois fractions ; dans la première se trouvent les HAP contenant moins de 3 cycles aromatiques, dans la deuxième ceux de 4 cycles et dans la troisième ceux de 5 cycles et plus. Après réduction du volume de ces fractions, de l'acétonitrile et du dichlorométhane sont ajoutés à la solution. L'analyse finale s'effectue par *HPLC*, sur une colonne en C₁₈, équipée d'une détection fluorimétrique utilisant des longueurs d'onde d'excitation et d'émission spécifiques ; l'éluant utilisé est un gradient d'acétonitrile et d'eau [Pasquereau 1987, Perez 1987, SAE 1989].

Une autre technique utilise la purification des solutions sur une cartouche en silice avant l'analyse des HAP par *HPLC* [Pasquereau 1987].

La technique d'analyse (prélèvement, extraction, analyse) des HAP a un écart type relatif compris entre 10 et 100% pour les différents produits [Lopez 1984]. Les limites de détection sont de l'ordre de quelques dizaines de ppb pour les différents HAP [SAE 1989].

Une technique plus récente et plus performante utilise le couplage de la chromatographie liquide et gazeuse. L'analyse par *CG* des fractions spécifiques provenant de la *LC* permet une résolution presque complète. De plus, les HAP oxygénés sont analysés après dissolution dans un mélange de n-pentane / dichlorométhane alors que les HAP le sont dans l'heptane. L'utilisation de deux solvants améliore ainsi l'analyse [Kelly 1993].

D'autres méthodes d'analyse, comme la chromatographie en couche fine équipée d'une détection fluorimétrique, peuvent être utilisées [Lies 1984].

Dans tous les cas, le grand nombre (des centaines) de composés qui coexistent avec les HAP particuliers rend très complexe l'analyse des échantillons provenant de moteurs Diesel [Kelly 1993, Perez 1987, SAE 1989].

III. HAP en phase gazeuse

Les HAP gazeux sont généralement piégés sur cartouche solide du type XAD-2, après filtration de la phase particulaire des gaz d'échappement [Lopez 1987]. Les méthodes d'analyse utilisées sont la HPLC avec détection fluorimétrique ou la GC/FID [Lopez 1987].

Les HAP en phase gazeuse sont les membres les plus légers de cette famille, car plus de 90% des composés de 4 cycles et plus sont associés à la phase particulaire [Lopez 1987].

IV. HAP nitrés

Les nitro-HAP sont piégés et extraits avec les HAP particuliers. Après leur extraction, ces composés passent dans une colonne remplie d'un catalyseur de réduction qui piège les composés oxygénés. Une première séparation sur colonne chromatographique est alors opérée entre les nitro-HAP et les amino-HAP. Une réduction (sur catalyseur Pt/Rh à 353 K) transforme les nitro-HAP en amino-HAP qui sont détectables par fluorescence. Une seconde colonne chromatographique sépare les amino-HAP des autres composés pouvant interférer la détection. L'analyse finale s'effectue par HPLC/fluorescence [SAE 1989, Lopez 1987, Perez 1987]. La partie analytique de cette méthode n'a pas d'interférences importantes avec d'autres produits et son écart type relatif est inférieur à 20% [SAE 1989].

Les HAP nitrés peuvent aussi être analysés par GC/ECD [SAE 1989].

V. Conclusions

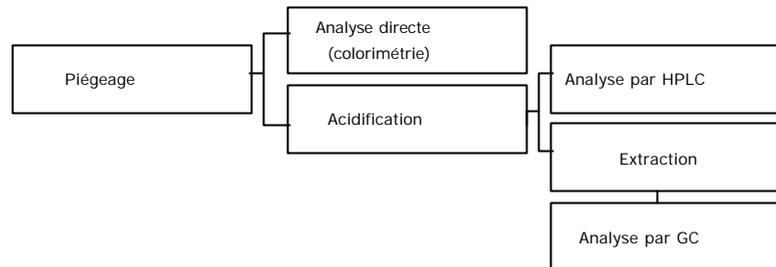
Les techniques actuellement utilisées pour l'analyse des HAP ne parviennent pas à bien séparer et identifier tous les membres de cette famille. Les raisons en sont les suivantes:

- a. Un échantillon contenant des HAP comprend un très grand nombre de composés, ce qui rend l'analyse très complexe,*
- b. Ces composés existent en concentrations extrêmement faibles (de l'ordre du ng/m^3) dans les gaz d'échappement.*
- c. Cette technique utilise plusieurs étapes intermédiaires.*

Le couplage HPLC/GC paraît la méthode la plus prometteuse pour l'avenir, bien qu'un grand nombre de problèmes soit encore à surmonter. De plus, un couplage avec un spectromètre de masse est nécessaire pour l'identification de tous les produits.

1.1.9 PHENOLS

Les principales méthodes de piégeage et d'analyse des phénols comprennent la chaîne suivante :



La première étape est le piégeage dans un milieu alcalin. Par la suite, la solution du piégeage est, soit analysée directement par colorimétrie, soit acidifiée pour libérer les phénols avant de procéder à l'analyse par *HPLC*. Cette analyse peut s'effectuer directement après l'acidification ou, afin de mieux séparer les phénols, après une dérivation. L'*HPLC* ne séparant pas bien tous les membres de cette famille, une analyse par *GC* peut être utilisée. Pour cela, il faut extraire les phénols avec un solvant organique ou avec l'utilisation des membranes.

Nous avons effectué une recherche bibliographique concernant cette famille de polluants. Vu la complexité de leur analyse, nous ne présentons ici que quelques conclusions :

Les techniques de prélèvement des phénols, que ce soit dans une solution basique, ou sur une cartouche imprégnée de NaOH, sont performantes.

Par contre, l'analyse par colorimétrie est une méthode trop globale pour être retenue. L'analyse par HPLC ne parvient pas à bien séparer tous les phénols. Bien que la technique de dérivation introduise encore une étape lourde avant l'analyse par LC, elle présente l'avantage de séparer les phénols para-substitués des para-non-substitués.

La GC, plus résolutive que la LC, présente l'inconvénient de l'introduction d'une étape supplémentaire, l'extraction, pour laquelle la littérature ne propose pas de solvant vraiment efficace. De plus, le temps d'analyse augmente.

1.2 CORRELATIONS ENTRE LA COMPOSITION DU CARBURANT ET LES EMISSIONS

Penchons-nous maintenant sur les données bibliographiques concernant les corrélations entre la composition des carburants et les polluants émis. Il s'agit d'un champ de recherche assez récent, et si les premières publications datent du début des années 70, c'est seulement à partir de 1989 que les articles publiés traitent réellement cet objet. Ils sont très nombreux et nous n'en présentons qu'une sélection, à même d'apporter un éclairage sur cette question. Les résultats publiés sont souvent contradictoires, témoignant de la difficulté à tenir compte de tous les facteurs en présence.

En effet, un grand nombre de paramètres (distillation, viscosité...), aux cotés de celui de la composition des carburants, influence les émissions [Lange 1994, Noorman 1993]. Ici, on s'attache uniquement à l'aspect chimique des corrélations, c'est à dire aux corrélations sur véhicules non équipés de catalyseur et sans tenir compte du type de véhicule, des conditions de fonctionnement, etc. Nous considérons la richesse de fonctionnement comme un paramètre chimique et nous présentons l'influence de ses variations sur les émissions.

Ce chapitre est divisé en deux parties suivant le type de véhicule examiné, à allumage commandé ou Diesel.

1.2.1 MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDE

I. Polluants réglementés³

Monoxyde de carbone

Le facteur influençant de façon déterminante les émissions de CO est la richesse, la composition du carburant ne jouant qu'un faible rôle. Pour autant, la littérature présente certaines corrélations.

-Influence de la composition (hydrocarbures)

L'émission de CO augmente en fonction de la teneur en aromatiques du carburant [Der Otter 1993, Hochhauser 1991, Morgan 1993, Petit 1993], mais n'est pas influencée par la teneur en oléfines [Jeffrey 1993].

-Addition des composés oxygénés

L'émission de CO diminue avec l'addition dans l'essence de MTBE [Jeffrey 1993, Hochhauser 1991, Morgan 1993, Stump 1994], d'ETBE, du TAME, du DIPE [Biren 1986, Kivi 1993, Noorman 1993, Reuter 1992]. Cette diminution peut être de 60% pour une addition de 3-5% (par poids) d'oxygène (d'après l'ordre : cétones > alcools > éthers et isoalcools > alcools) [Neimark 1994]. Elles augmentent avec l'addition du méthanol [Williams 1990].

-Paramètres physiques du carburant

La réduction d'une unité du PVR^4 diminue le CO de 2 à 15% [Reuter 1992]. La diminution de la T_{90}^5 provoque les mêmes effets [Hochhauser 1991].

³La teneur en soufre du carburant n'influence pas les émissions en amont du catalyseur [1991].

⁴Pression de Vapeur Reid.

Oxydes d'azote

-Influence de la température de combustion

Les émissions de NO_x sont liées à la température de combustion, les hautes températures étant favorables aux émissions de NO. L'addition d'un produit change la température de la flamme et, par conséquent, la concentration des NO_x [Harpster 1995]. Toutefois, pour certains auteurs, les émissions de NO_x sont indépendantes de la composition du carburant [Der Otter 1993, DePetris 1993, Morgan 1993].

-Influence de la composition (hydrocarbures)

D'autres auteurs constatent que les NO_x diminuent suivant le rapport H/C des carburants [Lange 1994, Petit 1993]. Une diminution de la teneur en aromatiques de 45 à 20%, diminue les NO_x de 10% [Hochhauser 1991, Jeffrey 1993]. Quant aux oléfines, les avis sont partagés, elles augmentent les émissions de NO_x [Hochhauser 1991, Jeffrey 1993] ou les diminuent [Morgan 1993].

-Addition des composés oxygénés

Les remarques concernant l'addition des composés oxygénés sont également partagées.

Les uns remarquent que l'addition de MTBE, d'ETBE, du TAME, du DIPE ou d'éthanol n'influence pas les émissions de NO_x [Bower 1993, Hochhauser 1991, Jeffrey 1993, Kivi 1992, McDonald 1994]. Toutefois, certains remarquent une diminution [Stump 1994], d'autres une légère augmentation (de 5%) [Noorman 1993, Reuter 1992, Neimark 1994].

Les émissions de NO_x diminuent avec la teneur en méthanol du carburant [Williams 1990].

-Paramètres physiques du carburant

La réduction de PVR est sans effet sur les NO_x [Reuter 1992]. Par contre, la diminution de la T_{90} les augmente [Hochhauser 1991].

Hydrocarbures totaux

-Influence de la composition (hydrocarbures)

L'augmentation de la teneur en aromatiques du carburant augmente les émissions de HC [Der Otter 1993, Jeffrey 1993, Morgan 1993, Petit 1993], alors que l'augmentation de la teneur en C₅ les diminue [Petit 1993].

Les résultats sur l'influence des oléfines sont contradictoires, favorable dans un cas [Morgan 1993] et défavorable dans l'autre [Jeffrey 1993].

-Addition des composés oxygénés

L'addition de produits oxygénés diminue les HC totaux. Ceci a été observé pour les alcools, les éthers et les cétones, d'après l'ordre cétones>éthers>alcools [Neimark 1994, Shore 1991, Reuter 1992, Williams 1990]. Ainsi, l'addition de MTBE, d'ETBE, de TAME ou de DIPE les diminue de 5

⁵Température de distillation de 90% du carburant.

à 30% [Jeffrey 1993, Kivi 1992, Morgan 1993, Noorman 1993, Stump 1994]. Un seul avis diverge pour dire que l'addition de MTBE n'influence pas les HC [Bower 1993].

-Paramètres physiques du carburant

La réduction du *PVR* est sans effet sur les émissions des HC [Reuter 1992]. La diminution de la T_{50} ou T_{90} diminue les émissions de HC ou de NMOG⁶ [Hochhauser 1991, Tekei 1993].

II. Polluants non réglementés

Aromatiques

En général, l'émission des aromatiques est une fonction linéaire de leur concentration dans le carburant (benzène, toluène et styrène exceptés) [DePetris 1993, Kameoka 1994, Leppard 1992].

Oléfines

Les oléfines proviennent aussi d'autres sources, comme les paraffines et les aromatiques [Der Otter 1993, Leppard 1992].

Les émissions d'oléfines C₂-C₄ sont corrélées avec la teneur en MTBE du carburant [Takei 1993].

Paraffines

Les émissions de paraffines, excepté le n-butane, sont des fonctions linéaires de leur teneur dans le carburant [Leppard 1992]. Elles diminuent lorsque la teneur en aromatiques du carburant augmente [Kameoka 1994].

Benzène

-Influence de la composition (hydrocarbures)

Les aromatiques favorisent les émissions de benzène [Der Otter 1993, Gorse 1991, Marshall 1989, Petit 1993], selon l'ordre : toluène = éthylbenzène > xylènes [Petit 1993].

La formule $B=0.56B+0.05T+0.04X+0.08ETB$, corrélant les émissions du benzène avec les concentrations (en % de carbone) dans le carburant des benzène, toluène, xylène et éthylbenzène a été proposée [Kameoka 1994].

D'autres composés, non aromatiques, peuvent donner du benzène [Marshall 1989], comme le cyclohexane, qui le favorise tout de même moins que les aromatiques [Petit 1993]. L'isooctane ne produit pas de benzène [Harpster 1995].

⁶Gaz Organiques NoMéthaniques

-Addition des composés oxygénés

L'addition des produits oxygénés (MTBE, TAME, DIPE) peut diminuer les émissions de benzène de 33%. Ceci est dû à la diminution des émissions des HC totaux et de la concentration des aromatiques dans le carburant [Noorman 1993, Reuter 1992, Stump 1994].

-Paramètres physiques du carburant

L'augmentation de la T_{90} favorise les émissions de benzène [Gorse 1991].

1,3-Butadiène**-Influence de la composition (hydrocarbures)**

Le 1-pentène et le cyclohexane favorisent les émissions de 1,3-butadiène [Petit 1993].

-Addition des composés oxygénés

L'addition de produits oxygénés (MTBE, ETBE, TAME, DIPE et éthanol) diminue les émissions de butadiène de 10 à 30 %. Ce changement est seulement dû à la diminution des HC totaux, le pourcentage de butadiène dans les HC restant le même [Gorse 1991, Noorman 1993, Reuter 1992, Stump 1994].

-Paramètres physiques du carburant

L'augmentation de la T_{90} favorise les émissions de 1,3-butadiène [Gorse 1991].

Autres hydrocarbures individuels

Le tableau suivant regroupe les corrélations entre les hydrocarbures du carburant et les hydrocarbures des gaz d'échappement.

Composé du carburant	Pentène	CC6	Octane	iC8	Benzène	Toluène	ETB	Xylène	MTBE	TAME
Polluant										
Méthane				1 F						
Ethane				1 F	1 F	3 D				
Ethylène		6 F	5 F	1 F	1 F	1 F				
Acétylène					1 F	1 F	1 D			
Propylène	1,5 F			1,5 F						
n-butane				2 D						
2-butènes				2 D						
Isobutène				3,5 F		3 D			5 F	
Pentane				2 D						
Isopentane										7 F
1-Hexène		6 F								
CC6										
Toluène						1,8 F	1,8 F	1,8 F		
ETB							3,4 F			

Tableau 1.1 Corrélations ente les composants du carburant et les polluants émis.

F = favorisé, D = défavorisé,

1 : Kameoka 1994, 2 : Shore 1991, 3 : Bower 1993, 4 : Leppard 1992, 5 : Petit 1993, 6 : Harpster 1995, 7 : Noorman 1993, 8 : DePetris 1993

Acides organiques

L'addition dans le supercarburant de 2 à 5% de différents composés oxygénés augmente les émissions d'acides formique et acétique de 3 à 200% [Biren 1986].

Alcools

Les émissions de méthanol augmentent suivant sa teneur dans les carburants [Williams 1990]. L'addition dans le supercarburant de 2 à 5% de différents composés oxygénés augmente les émissions de méthanol, éthanol et butanols de 3% à 800% [Biren 1986]. L'addition de 10% de MTBE, à une base ne produisant pas de méthanol et d'éthanol, donne des émissions de ces alcools à l'échappement [Stump 1994].

Aldéhydes et cétones

-Influence de la composition (hydrocarbures)

Les aromatiques diminuent les émissions de formaldéhyde et d'acétaldéhyde, mais augmentent celles de benzaldéhyde. Les aromatiques monosubstitués augmentent les émissions de benzaldéhyde et les bisubstitués celles des tolualdéhydes. Le méthacroléine et l'acétone sont favorisés par l'isooctane, probablement par l'intermédiaire de l'isobutène [Bower 1993, Gorse 1991, Petit 1993].

-Addition des composés oxygénés

Le méthanol favorise les émissions de formaldéhyde [Nichols 1988, Snow 1989, Williams 1990] et diminue celles d'acétaldéhyde [Williams 1990].

L'addition du MTBE, du TAME, et du DIPE dans un carburant de base augmente le formaldéhyde et l'acétaldéhyde de 3-10% [Biren 1986, Noorman 1993, Stump 1994]. Le MTBE augmente vraisemblablement les émissions d'acétone et d'acroléine [Bower 1993, Petit 1993]. Le DIPE et l'ETBE favorisent les émissions d'acétaldéhyde et d'acétone [Noorman 1993, Reuter 1992].

-Paramètres physiques du carburant

La réduction du PVR n'a pas d'effet sur les émissions d'aldéhydes [Reuter 1992]. La diminution de la T_{90} réduit les émissions de formaldéhyde et d'acétaldéhyde [Gorse 1991].

Potentiel de formation d'ozone

-Influence de la composition (hydrocarbures)

Le plus grand potentiel de formation d'ozone provient des aromatiques et des oléfines. La contribution des paraffines et des oxygénés reste mineure [Leppard 1992]. La diminution de la teneur en oléfines et en aromatiques d'un carburant laisse le potentiel invariable si les paraffines lourdes se substituent à ces composés, car ils produisent à nouveau des oléfines. Afin de diminuer les NMOG il convient de diminuer la teneur en aromatiques et la T_{90} du carburant [Hirota 1992].

-Addition des composés oxygénés

L'addition de produits oxygénés (MTBE, TAME, DIPE) diminue le potentiel de formation d'ozone de 18 à 25%. Ce phénomène est essentiellement dû à la diminution des émissions de HC. Le potentiel de ces trois produits est identique [Noorman 1993].

III. Influence de la richesse⁷ (dans les limites de 0.9 à 1.3)

Les émissions de CO augmentent avec la richesse.

La température maximale de combustion est atteinte à une richesse de 1.1. La concentration d'oxygène étant faible à cette richesse, la concentration maximale de NO se situe à une richesse de 0.9 [Degobert 1992]. Toutefois, l'utilisation du propane comme carburant provoque un déplacement du maximum des NOx à une richesse de 1.0 [Whitney 1994].

Les émissions des HC totaux augmentent avec la richesse. Par contre, en utilisant le propane comme carburant, elles atteignent leur point minimum à la richesse 1.0 [Whitney 1994].

Les émissions de formaldéhyde diminuent avec la richesse [McDonald 1994, Degobert 1992]. Les émissions d'aldéhydes diminuent avec la richesse dans le cas de l'utilisation du propane. Par contre, pour le méthane, elles présentent un minimum à la stoechiométrie [Whitney 1994].

IV. Conclusion

Nous avons vu que les corrélations entre la composition de l'essence et les polluants émis sont assez complexes. Toutefois, on peut relever certaines tendances :

Les émissions de CO, de HC totaux et de NOx sont favorisées par l'importance de la teneur en aromatiques. L'addition de composés oxygénés dans le carburant diminue les deux premiers ; par contre, les avis sont partagés en ce qui concerne les NOx.

Le benzène et le benzaldéhyde proviennent des aromatiques du carburant. Le 1,3 butadiène est favorisé par le 1-pentène et le cyclohexane. L'addition de composés oxygénés dans le carburant favorise l'émission d'acides organiques, d'alcools et de certains aldéhydes. Par contre, elle défavorise celle des autres aldéhydes.

1.2.2 MOTEURS DIESEL

Trois catégories de paramètres influencent les émissions d'un moteur Diesel ; les caractéristiques de la combustion du carburant (comme la richesse ou le début d'injection), ses propriétés physiques (comme le point d'ébullition, la densité, la viscosité, l'indice de cétane) et ses propriétés

⁷Voir l'annexe 3 pour la définition.

chimiques (composition) [Ryan 1994]. Ces paramètres sont très liés entre eux ; il est donc très difficile d'en dégager des corrélations [Cowley 1993].

L'indice de cétane influence les émissions [Bertoli 1993, Martin 1992, Montagne 1991, Ryan 1993], mais on rencontre aussi l'avis opposé [Rantanen 1993]. Il est précisé également que les fuels hydrogénés produisent moins de polluants que les non-hydrogénés [Bertoli 1993]. La teneur en soufre du carburant n'influence pas les émissions des CO, HC, aldéhydes, HAP et particules (avant catalyseur) [Montagne 1993].

Dans la littérature, nous rencontrons des équations multilinéaires (du type $E = \sum a_i C_i$) corrélant les émissions d'un composé (E) avec les concentrations des différents composés dans le carburant ou leurs propriétés physiques (C) [Montagne 1990, Ryan 1994, Ullman 1989].

I. Polluants réglementés

Monoxyde de carbone

Les émissions de CO dépendent plus des paramètres de combustion (richesse) que de la composition même du carburant [Ryan 1993, 1994].

-Influence de la composition (hydrocarbures)

Cependant, en ce qui concerne la composition du carburant, la teneur en aromatiques totaux et en diaromatiques favorise le CO. L'hydrotraitement des gazoles peut ainsi diminuer ces émissions jusqu'à 30% [Martin 1992]. En général, les émissions de CO suivent celles des HC [Ullman 1989].

-Addition des composés oxygénés

Le CO peut diminuer jusqu'à 20% avec l'addition de produits oxygénés [Liotta 1993]. L'addition de 2-éthylehexyl nitrate peut le réduire jusqu'à 36% [Liotta 1993b] et celle de 10% de diéthylenglycoldiméthyléther de 40% [Montagne 1991].

-Indice de cétane

Le CO diminue lorsque l'indice de cétane augmente [Bertoli 1993, Martin 1992, Montagne 1990].

Oxydes d'azote

Les NOx sont indépendants du carburant [Martin 1992, Naber 1993], mais plutôt corrélés avec les paramètres de combustion [Ryan 1994].

-Influence de la composition (hydrocarbures)

Pour certains cependant les indènes diminuent les NOx, alors que les composés à deux noyaux, la teneur en soufre et en aromatiques les augmentent [Rantanen 1993, Ryan 1993, 1994, Ullman 1989]. L'hydrotraitement des gazoles peut diminuer les NOx de 5 à 12% [Rantanen 1993].

-Addition des composés oxygénés

L'addition d'alcools peut diminuer les NO_x [Ishiguro 1993]. Par contre, l'addition de produits oxygénés, comme celle d'ester méthylique de colza [Rantanen 1993], les augmente légèrement (2-4%) [Liotta 1993]. L'utilisation d'agents réducteurs de NO_x est aussi proposée [Tree 1993].

-Indice de cétane

Les NO_x diminuent lorsque l'indice de cétane augmente [Bertoli 1993, Ryan 1993].

Hydrocarbures totaux

Les émissions des HC totaux dépendent plus des propriétés physiques du carburant que de sa composition. Les facteurs principaux dégagés sont le point d'ébullition et la viscosité. Plus ceux deux diminuent, plus les HC augmentent [Ryan 1993, 1994].

-Influence de la composition (hydrocarbures)

Les émissions de HC sont favorisées par la teneur du carburant en aromatiques, diaromatiques, triaromatiques, et naphthènes [Advenier 1990, Martin 1992, Montagne 1990, 1991, Ryan 1994, Ullman 1989]. L'hydrotraitement des gazoles peut donc diminuer leurs émissions jusqu'à 20% [Martin 1992].

-Addition des composés oxygénés

En général, l'addition de produits oxygénés dans les carburants diminue les émissions de HC [Liotta 1993]. Ainsi, l'addition de 2-éthylehexyl nitrate peut les diminuer jusqu'à 60% [Liotta 1993b] et celle de 10% de diéthylenglycoldiméthyléther de 75% [Montagne 1991].

-Indice de cétane

Les HC diminuent suivant l'indice de cétane [Bertoli 1993, Martin 1992].

Particules

Certains proposent que l'augmentation de l'émission de particules est liée à la teneur en aromatiques totaux, en diaromatiques, en triaromatiques, en naphthènes et en soufre [Advenier 1990, Bertoli 1993, Martin 1992, Montagne 1990, 1991, Ullman 1989]. D'autres corrént plutôt l'émission de particules avec la densité du gazole et sa teneur en soufre [Betts 1992, Cowley 1993, Rantanen 1993]. La teneur en mono-aromatiques et la distillation (T_{10} , T_{50} , T_{90}) ne l'influence pas [Betts 1992, Cowley 1993, Naber 1993].

Un "indice de particules" compare l'émission des particules d'un carburant avec celle de deux carburants de base (un paraffinique à faibles émissions et un aromatique à fortes émissions) [Forti 1994].

-Addition des composés oxygénés

L'addition d'alcools dans les carburants peut diminuer les émissions de particules [Ishiguro 1993, Liotta 1993]. Celle d'ester méthylique de colza les diminue de 0-33% [Rantanen 1993] et celle de 10% de diéthylenglycoldiméthyléther de 70% [Montagne 1991].

-Indice de cétane

Les opinions sur l'influence de l'indice de cétane divergent, diminution [Cowley 1993, Martin 1992], ou pas d'influence [Naber 1993].

II. Polluants non réglementés***Aldéhydes et cétones*****-Influence de la composition (hydrocarbures)**

Selon certains, les émissions d'aldéhydes sont indépendantes de la composition du gazole [Mitchell 1994] ; selon d'autres, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde suivent les émissions de HC [Bertoli 1993].

-Addition des composés oxygénés

Les émissions de formaldéhyde augmentent avec l'addition de méthanol dans le gazole [Lipari 1982]. Cependant, les aldéhydes et les cétones totaux diminuent de 5 à 25% avec l'addition de produits oxygénés [Liotta 1993], le 2-éthylehexyl nitrate les réduisant jusqu'à 60% [Liotta 1993b], et l'addition de 10% de diéthylenglycoldiméthyléther de 60% [Montagne 1991].

Sulfates

Les sulfates augmentent avec la teneur en soufre des carburants [Ullman 1989].

SOF

Le SOF augmente avec l'accroissement de la teneur en soufre et en aromatiques des carburants [Martin 1992]. Il augmente aussi avec la teneur en polyaromatiques à deux et trois noyaux [Bertoli 1993, Montagne 1990] et la T_{95} du carburant [Rantanen 1993].

HAP

Les HAP à deux et trois cycles sont favorisés par les carburants contenant respectivement des aromatiques bicycliques et tricycliques [Bertoli 1993, Mitchell 1994, Montagne 1990, 1991, Rantanen 1993]. Ce phénomène est aussi valable pour les nitro-HAP [Mitchell 1994].

Les HAP sont produits par les HAP du carburant et de l'huile. Ils peuvent aussi se former pendant la combustion [Abbass 1989, Mitchell 1994].

S'il n'existe pas de relation entre les émissions de HAP et la teneur en aromatiques totaux du carburant, il en existe cependant une avec la teneur en aromatiques lourds [Mitchell 1994]. Par ailleurs, il existe une pyrosynthèse des HAP à 3-5 cycles à partir des HAP bicycliques, bien qu'elle ne peut pas être quantifiée [Abbass 1989]. Les HAP peuvent aussi se former à partir de l'acétylène [Wajsman 1996].

III. Conclusion

En guise de synthèse, certaines remarques peuvent être reprises :

Le CO, les NOx, les HC totaux et les particules sont favorisés par les aromatiques. L'addition de composés oxygénés diminue les émissions de CO, de HC totaux et de particules. Cette influence est par contre variable sur les émissions de NOx et d'aldéhydes (augmentation ou diminution).

Toutefois, le facteur le plus important pour les émissions de particules est la densité du carburant. Les HC totaux augmentent également avec le point d'ébullition et la viscosité du carburant.

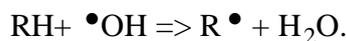
Les sulfates et le SOF augmentent avec la teneur en soufre. Les HAP sont favorisés par les HAP et les aromatiques lourds du carburant.

1.3 MECANISMES DE LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES, DES ALCOOLS ET DU MTBE

Nous présentons ici les mécanismes généraux de la combustion des hydrocarbures, des alcools et du MTBE, tels qu'ils sont décrits dans la littérature (réactions de combustion dans des réacteurs).

Les alcanes et les alcènes s'oxydent de la façon suivante [Balwin 1981, Warnatz 1984, March 1992] :

- Attaque d'une espèce (H^\bullet , $\bullet OH$...) sur l'hydrocarbure, extraction d'un atome d'hydrogène et formation d'un radical alkyl, de préférence tertiaire ou secondaire.



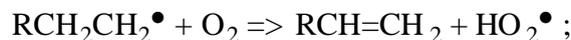
Dans le cas des alcènes, l'hydrogène extrait est d'habitude en position allylique, les hydrogènes vinyliques ne pouvant pas subir d'extraction.

- Le radical formé peut réagir d'après une des quatre réactions possibles :

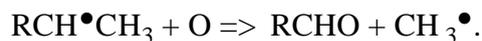
1. décomposition thermique d'après les règles de la β -scission, avec formation d'un alcène et d'un autre radical alkyl plus petit :



2. réaction avec O_2 et formation d'un alcène par extraction d'un HO_2^\bullet :



3. réaction avec O pour former un aldéhyde et un radical alkyl plus petit :



Les alcènes réagissent avec un O ou un $\bullet OH$ pour former un alkyl et respectivement le RCO^\bullet et le $RCHO$;

4. enfin, recombinaison avec un autre radical alkyl ou un atome d'hydrogène :



De cette manière, les alcanes et les alcènes se transforment très vite en radicaux C_1 , C_2 et C_3 , lesquels sont majoritaires dans le milieu réactionnel. La réaction finale est l'oxydation de ces radicaux vers le CO (schéma A1.1 de l'annexe 1), lequel s'oxyde à son tour en CO_2 .

Les aromatiques s'oxydent selon le processus suivant :

Dans le cas du benzène [Zhang 1995], nous avons extraction d'un atome d'hydrogène et formation du radical phényle ($C_6H_5^\bullet$). Des chemins minoritaires produisent du C_6H_5O ou du C_6H_5OH . Le phényle se transforme en $n-C_4H_9$, mais il peut donner aussi du C_2H_2 , du C_6H_5O , ou s'oxyder directement en CO . A son tour, le C_6H_5O donne du C_5H_5 qui se transforme en C_4H_5 ou C_5H_4OH , lesquels se décomposent enfin en radicaux plus petits. Le schéma A1.2 de l'annexe 1 présente ces réactions.

Les aromatiques contenant une chaîne aliphatique s'oxydent d'abord sur cette dernière. Par la suite, ils forment les mêmes radicaux que le benzène [Venkat 1982]. Les schémas A1.3 et A1.4 de l'annexe 1 présentent les mécanismes proposés pour le toluène et l'éthylbenzène.

Les alcools s'oxydent de la façon suivante [Curran 1992, Egolfopoulos 1992, Egolfopoulos 1992a, Norton 1990] :

- Ils perdent initialement un hydrogène pouvant être celui de l'hydroxyle, du carbone α , β , etc. Dans le cas de l'éthanol, l'hydrogène extrait est de préférence celui de l'hydroxyle s'il est attaqué par un hydrogène, ou celui du carbone α s'il l'est par un atome oxygène.

- Par la suite, ce radical a trois voies de réaction :

- il peut donner un alcène (éthylène, propylène, etc.) et un hydroxyle,
- un aldéhyde (l'éthanol donne de l'acétaldéhyde, le propanol du propionaldéhyde, l'isopropanol de l'acétone),
- ou se dissocier vers un alkyl et un aldéhyde, (l'éthanol et le propanol donnent du formaldéhyde et respectivement un méthyle ou un éthyle, l'isopropanol donne de l'acétaldéhyde et un méthyle, et le tributylalcool donne de l'acétone et un méthyle).

Les schémas A1.5 et A1.6 de l'annexe 1 présentent le chemin d'oxydation du méthanol et de l'éthanol, dans un réacteur.

Le MTBE s'oxyde de la façon suivante [Curran 1992, Norton 1990] :

- il se dissocie directement et donne du méthanol et de l'isobutène, ou
- il perd un atome hydrogène et forme un radical qui se dissocie vers :
 - du formaldéhyde et un radical tertibutyl,
 - de l'isobutène et un radical $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$.

En conclusion, nous pouvons remarquer la relative simplicité des chemins réactionnels pour tous ces composés. En appliquant ces règles aux résultats des essais sur moteur, nous pourrions prévoir les produits de la combustion.

2. DEVELOPPEMENT DE METHODES D'ANALYSE

2.1 DEMARCHE

2.2 SOURCES DE GENERATION DES POLLUANTS

2.3 METHODE D'ANALYSE DU DIOXYDE DE SOUFRE

2.3.1 MISE AU POINT DE LA METHODE CHROMATOGRAPHIQUE

2.3.2 PIEGEAGE DANS UNE SOLUTION D'EAU OXYGENEE

2.3.3 SEPARATION SO₂/H₂SO₄

2.3.4 VALIDATION SUR BANC MOTEUR

2.3.5 CONCLUSION

2.3.6 FICHE TECHNIQUE D'ANALYSE DU DIOXYDE DE SOUFRE

2.4 METHODE D'ANALYSE DES ALCOOLS

2.4.1 MISE AU POINT DE LA METHODE CHROMATOGRAPHIQUE

2.4.2 TESTS DE PRELEVEMENT

2.4.3 VALIDATION DE LA METHODE SUR LE REACTEUR DE COMBUSTION

2.4.4 VALIDATION SUR BANC MOTEUR

2.4.5 STABILITE DES ALCOOLS

2.4.6 CONCLUSION

2.4.7 FICHE TECHNIQUE D'ANALYSE DES ALCOOLS

2.5 METHODE D'ANALYSE DES ACIDES ORGANIQUES

2.5.1 METHODE D'ANALYSE DES ACIDES FORMIQUE ET ACETIQUE

2.5.2 METHODE D'ANALYSE DES AUTRES ACIDES ALIPHATIQUES ET DE L'ACIDE BENZOÏQUE

2.5.3 VALIDATION DE LA METHODE SUR LE REACTEUR DE COMBUSTION

2.5.4 VALIDATION SUR BANC MOTEUR

2.5.5 STABILITE DES ACIDES

2.5.6 CONCLUSION

2.5.7 FICHE TECHNIQUE D'ANALYSE DES ACIDES ORGANIQUES

2.6 VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE DES ALDEHYDES ET DES CETONES

2.7 APPLICATION DES METHODES DEVELOPPEES DANS D'AUTRES DOMAINES

Nous avons développé des méthodes d'analyse pour trois catégories de polluants non réglementés: le dioxyde de soufre, les acides organiques et les alcools. Nous avons aussi validé la méthode d'analyse des aldéhydes qui existait déjà dans notre laboratoire.

La motivation essentielle au choix de la méthode d'analyse du dioxyde de soufre puis des alcools, est la forte demande du monde scientifique ; les analyseurs de SO₂ existants (UV, IR) ne sont pas fiables et présentent des limites de détection élevées (plusieurs ppmv) ; les alcools sont actuellement introduits dans les carburants.

En ce qui concerne la méthode des acides, notre choix est lié à la nocivité de ces composés, d'autant que, paradoxalement, la littérature propose très peu de travaux au sujet de leur émission par les véhicules.

Par ailleurs, la disponibilité dans notre laboratoire du matériel nécessaire a été déterminante. Nous disposons d'un chromatographe ionique pour l'analyse du SO₂ et des acides et un chromatographe en phase gazeuse pour celle des alcools et des acides.

Le développement de la méthode d'analyse des phénols a été rejeté, car plusieurs étapes ne sont pas optimisées aujourd'hui. Ces problèmes excluent le développement de cette méthode dans le temps limité de cette thèse. Les mêmes raisons ont justifié l'abandon de la méthode des HAP et des éthers.

Pour ce qui est de l'ammoniac et du cyanure d'hydrogène, ils sont considérés comme des polluants d'importance "secondaire" (les quantités émises étant beaucoup plus faibles).

2.1 DEMARCHE

La procédure de mise au point d'une méthode n'obéit pas forcément à des règles préétablies, chaque famille de polluants ayant sa spécificité. Cependant, la démarche générale est la suivante :

1. Effectuer une recherche bibliographique détaillée pour chaque catégorie de polluants.
2. Choisir la méthode qui parait la plus adaptée à nos exigences, en l'occurrence celle des méthodes chromatographiques pour les trois catégories de polluants retenus.
3. Effectuer des tests et mettre au point la séparation chromatographique en utilisant des solutions étalon.
4. Mettre au point la méthode de piégeage. Pour cela il faut disposer d'une source de génération des polluants (décrite au paragraphe suivant) en concentrations comparables à celles des gaz d'échappement. Effectuer des tests en utilisant cette source et déterminer les valeurs d'efficacité et de rendement du piégeage. Si elles ne sont pas satisfaisantes, tester un autre mode de piégeage.
5. Déterminer s'il existe de composés des gaz d'échappement interférant avec l'analyse des produits considérés.
7. Effectuer des tests sur banc moteur pour valider la méthode.

2.2 SOURCES DE GENERATION DES POLLUANTS

La disponibilité de polluants en conditions identiques à celles des gaz d'échappement est l'un des problèmes fondamentaux des tests des modes de prélèvement. Pour cela, nous devons avoir recours à une source de génération des polluants, présentant les propriétés suivantes :

1. elle doit pouvoir générer tous les polluants désirés ;
2. la concentration des polluants doit être stable dans le temps ;
3. les concentrations générées doivent couvrir des plages assez étendues ;
4. les polluants doivent pouvoir être générés seuls ou avec d'autres composés ;
5. la composition des gaz doit s'approcher de celle des gaz d'échappement des véhicules.

Malheureusement, nous n'avons pu trouver une source unique satisfaisant tous ces critères. Il a donc fallu utiliser deux types de sources. Celles du premier type, produisent les polluants seuls ou par famille (en présence de composés inertes comme la vapeur d'eau ou l'azote), celle du second, en présence d'autres gaz existant dans l'échappement des véhicules.

Pour les tests concernant le SO_2 nous avons utilisé des bouteilles étalon. La deuxième source qui a été expérimentée est le "tube perméable". Après l'avoir testé sur les acides organiques, de mauvaises performances ont été constatées. Nous avons alors opté pour le "four d'évaporation". En ce qui concerne les sources du deuxième type, nous avons travaillé sur le "réacteur de combustion". Finalement nous avons utilisé un moteur afin de valider la méthode. Ces systèmes sont décrits dans les paragraphes suivants.

I. Première source : les bouteilles étalon.

Le SO_2 étant gazeux, des bouteilles étalon peuvent être utilisées pour les tests de son piégeage. Nous avons utilisé trois bouteilles, contenant ce polluant en concentrations de 52, 100 et 594 ppmv.

II. Deuxième source : les tubes perméables

La deuxième source de génération des polluants en phase gazeuse est le "tube perméable". Son principe de fonctionnement est le suivant (schéma 2.1).

Dans une chambre à température constante, nous introduisons un ou plusieurs tubes (en *PTFE*), contenant les produits désirés. Sous l'effet de la température, une quantité du produit traverse les parois du tube pour se retrouver dans la phase gazeuse qui l'entoure. Un débit réglable d'air ou d'azote entraîne ces vapeurs vers la sortie de l'appareil. Nous obtenons ainsi un flux gazeux contenant nos polluants.

Cette technique présente cependant certains inconvénients :

1. il n'est possible de produire que des vapeurs de produits disponibles dans le commerce;
2. en ce qui concerne notre système, nous ne pouvons utiliser que deux tubes à la fois ;
3. la stabilité de notre système dans le temps n'est pas suffisante.

Pour toutes ces raisons, nous avons abandonné cette technique et réalisé notre troisième source de génération des polluants, le "four d'évaporation".

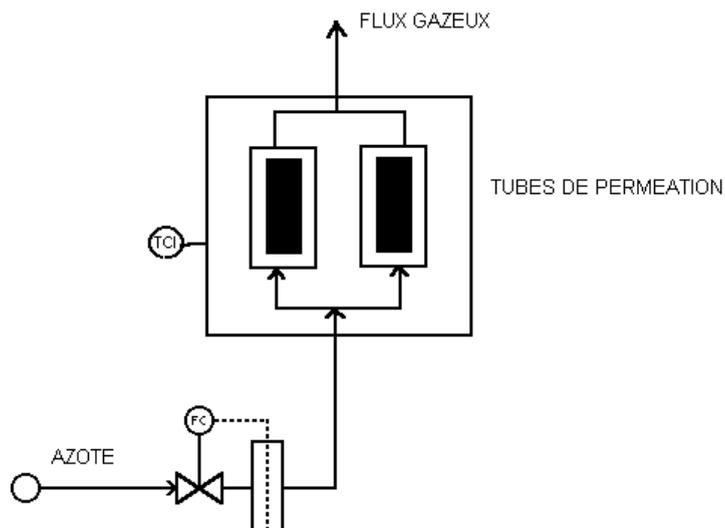


Schéma 2.1. Principe des tubes perméables utilisés pour la génération des vapeurs d'acides organiques.

III. Troisième source : le four à évaporation

La troisième source est basée sur le principe suivant : une solution aqueuse, contenant la famille de composés à tester, passe dans un four et s'évapore. Un flux gazeux des polluants désirés est alors généré. Pour obtenir les concentrations variables, on peut modifier la concentration de la phase liquide ou diluer la vapeur produite dans l'azote. Le schéma 2.2 présente cette technique.

La solution est envoyée dans le four par une pompe péristaltique (permettant d'obtenir des débits très stables). Le four fonctionne en programmation de température, ce qui permet de trouver la température optimale d'évaporation de la solution. Une entrée d'azote est prévue dans le four afin de diluer la vapeur obtenue si nécessaire. Le débit d'azote est régulé par un débitmètre massique.

Ce four est utilisé pour effectuer des tests avec des solutions contenant les membres d'une seule famille de composés à la fois. Lorsque ces tests ont été achevés, nous avons travaillé avec une autre source de génération des polluants, le "réacteur de combustion" des hydrocarbures.

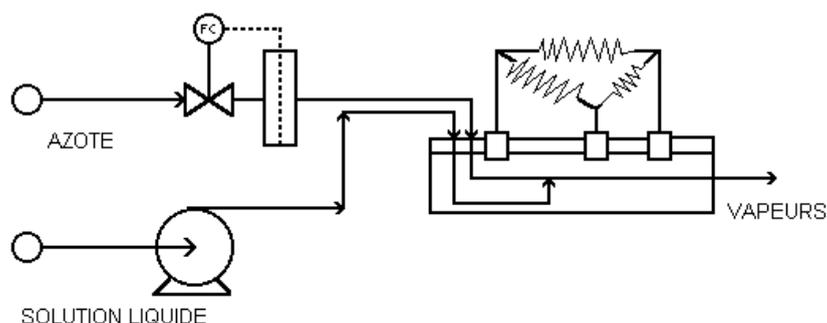


Schéma 2.2. Principe du four à évaporation utilisé pour la génération des vapeurs des différents polluants.

IV. Quatrième source : Le réacteur de combustion

Un réacteur de combustion des hydrocarbures est une source très avantageuse pour l'étude des polluants. Son principe est le suivant : Un mélange hydrocarbure/air est brûlé sur un brûleur plat (flamme de prémélange). Avec un système adéquat (sonde thermostatée), les produits de la combustion sont prélevés à des distances très proches du brûleur (1-3 mm). Un flux des polluants en concentrations proches de celles du moteur est ainsi obtenu. Le schéma 2.3 présente le réacteur utilisé.

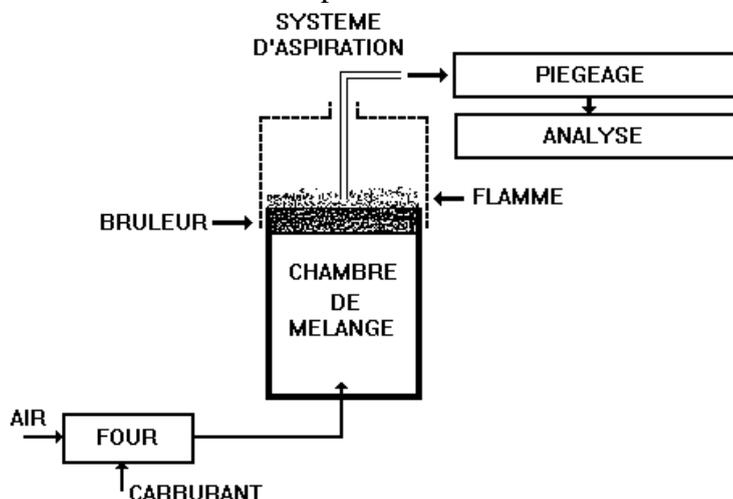


Schéma 2.3. Réacteur de combustion des hydrocarbures utilisé pour la génération des polluants en phase vapeur.

Cet appareil est divisé en trois parties correspondant à l'introduction des réactifs, à leur combustion et à l'aspiration des produits de la réaction.

-Introduction des réactifs

Le réacteur doit être alimenté par des gaz. On peut donc brûler directement les carburants gazeux (méthane, propane ...). Pour ce qui est des carburants liquides, il faudrait d'abord les évaporer.

Dans le premier cas, l'introduction de deux réactifs (carburant et air) est assurée par deux débitmètres massiques. Dans le cas d'un carburant liquide (isooctane, toluène), celui-ci doit être évaporé puis mélangé à l'air avant d'être introduit dans le réacteur. Nous utilisons pour cela le "four à évaporation" décrit précédemment. Des tests d'évaporation et de bonne homogénéisation sont effectués avant la combustion.

-Combustion

Le brûleur est un fritté plat. Le mélange des réactifs traverse les pores du fritté et brûle à sa surface. Nous obtenons ainsi une flamme plate. Le fritté est refroidi par circulation interne d'eau pour éviter le frittage de ses particules.

-Aspiration des produits

L'aspiration des produits est réalisée à l'aide d'une sonde spécifique. Elle se compose de trois tubes coaxiaux. Celui du milieu, de faible diamètre de $0.5 \cdot 10^{-3}$ m, aspire les produits. Dans les deux tubes périphériques circule une huile à 383 K afin de refroidir les gaz et de bloquer les réactions. La distance sonde brûleur est modifiable. Nous avons ainsi procédé à des prélèvements à différentes distances du brûleur.

Nous avons installé en série avec la sonde, une pompe aspirant les gaz, un compteur mesurant leur volume et un rotamètre. Le système de prélèvement des polluants se trouve en amont de la pompe, les gaz y étant transférés par une canne chauffée à 383 K pour éviter la condensation de la vapeur d'eau.

Ce réacteur est utilisé afin de mettre au point les modes de piégeage des différents polluants et de tester les éventuelles interférences par les autres composés des gaz d'échappement.

Des tests sur banc moteur sont effectués par la suite pour valider la méthode.

2.3 METHODE D'ANALYSE DU DIOXYDE DE SOUFRE

D'après l'étude bibliographique, la méthode la plus adaptée à notre travail est le piégeage du SO_2 dans l'eau oxygénée et l'analyse de la solution finale par chromatographie ionique/détection conductimétrique.

La première étape est la mise au point de la méthode d'analyse proprement dite. Par la suite, nous effectuons des tests de piégeage du SO_2 dans l' H_2O_2 pour déterminer le rendement et l'efficacité. Des tests de séparations de $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ sont effectués par la suite. Finalement, la validation de la méthode, sur banc équipé d'un moteur Diesel, est présentée.

2.3.1 MISE AU POINT DE LA METHODE CHROMATOGRAPHIQUE

I. Appareil utilisé

Les tests d'analyse sont effectués sur un chromatographe ionique type *DIONEX Series 2000i*, équipé d'une colonne *IonPac AS4* et d'un détecteur conductimétrique.

II. Optimisation du temps de rétention

Le premier objectif est l'optimisation du temps de rétention du pic de sulfate. Trois paramètres influencent ce temps dans le cas de la chromatographie ionique, la nature et la concentration du sel contenu dans l'éluant, et son débit. Le constructeur de l'appareil préconise, comme éluant, une solution aqueuse contenant du Na_2CO_3 et du NaHCO_3 en concentration de $1.8 \cdot 10^{-3}$ M chacun et, comme régénérant, l'acide sulfurique à 0.013 M. Le débit d'éluant conseillé est de 2 ml/min.

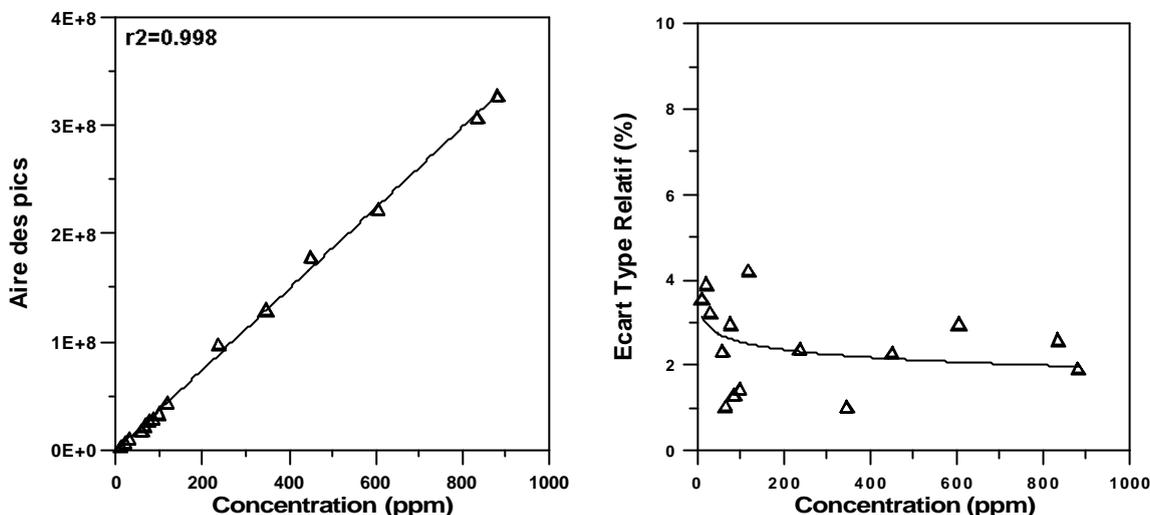
Lorsque ces paramètres sont respectés, nous obtenons pour le pic de sulfate un temps de rétention voisin de 6 minutes. Le chromatogramme suivant présente le pic d'une solution étalon de 20 ppm de sulfate.



Schéma 2.4. Chromatogramme type d'analyse des sulfates par chromatographie ionique (solution de 20 ppm, éluant = solution aqueuse du Na_2CO_3 et du NaHCO_3 en concentration de $1.8 \cdot 10^{-3}$ M chacun, régénérant = acide sulfurique à 0.013 M, débit d'éluant = 2 ml/m).

III. Etalonnage

Des solutions étalon de sulfate dans la gamme de 1-1000 ppm sont préparées et injectées à plusieurs reprises dans l'appareil. De cette façon, la ligne d'étalonnage est tracée et l'écart type relatif de l'analyse dans ce domaine de concentration est déterminé. Les graphiques suivants présentent les résultats.



Graphique 2.1. et 2.2. Courbe d'étalonnage et écart type relatif¹ de l'analyse des sulfates par chromatographie ionique (conditions utilisées = voir page 44)

On peut constater la linéarité quasi parfaite de la réponse dans tout le domaine de l'étalonnage. L'analyse des sulfates présente aussi une très bonne répétabilité. L'écart type relatif de l'analyse est toujours inférieur à 5%, même pour des concentrations de l'ordre de 1 ppm.

IV. Limites de détection²

Il faut maintenant déterminer les limites inférieures de détection. Pour cela, une solution mère de 10 ppm de sulfate est préparée et diluée avec de l'eau pure, afin d'obtenir des solutions de 1 ppm, 100 ppb, 10 ppb et 1 ppb. Après injection, nous constatons que pour toutes les concentrations, y compris celle de 1 ppb, le pic obtenu est supérieur à 3 fois le bruit de fond. La limite de détection est alors inférieure à 1 ppb. Ce résultat est en accord avec la littérature [SAE 1980].

2.3.2 PIEGEAGE DANS UNE SOLUTION D'EAU OXYGENEE

Après la mise au point de l'appareil chromatographique, nous continuons avec la mise en oeuvre de la méthode de prélèvement.

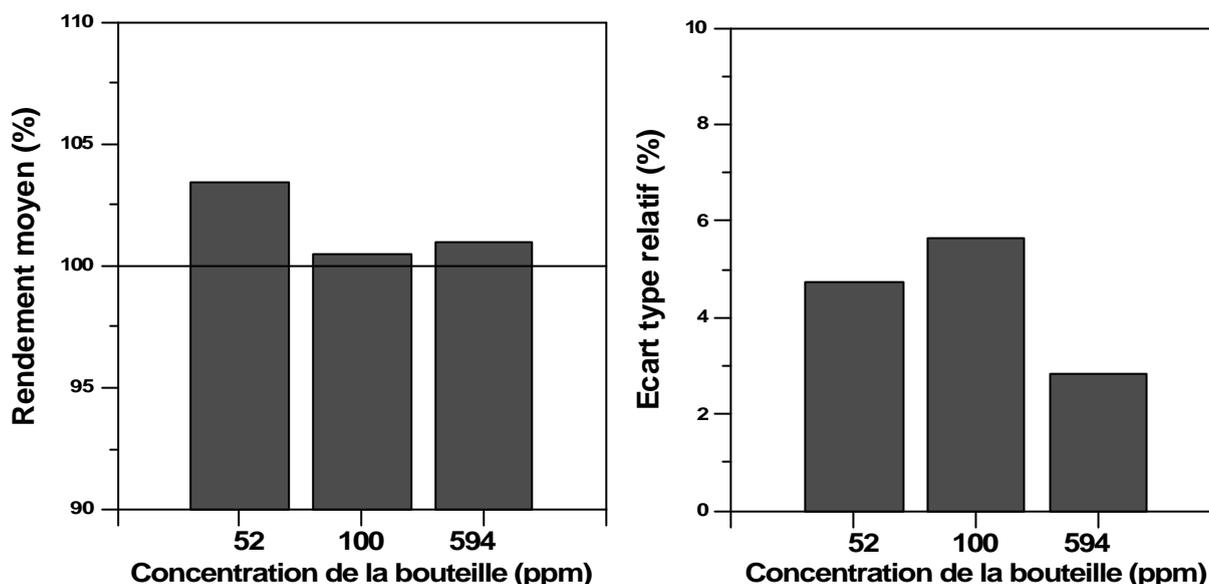
¹Pour la définition voir l'annexe 3.

²Nous prenons comme limite de détection la concentration pour laquelle la hauteur du pic est trois fois le bruit de fond de la ligne de base.

Les sources d'émission sont issues de trois bouteilles étalon, en concentrations de 52 ± 3 ppm, 100 ± 5 ppm et 594 ± 30 ppm.

Une solution d'eau oxygénée à 3% est utilisée comme moyen de piégeage. Deux flacons, contenant chacun 20 ml de cette solution, sont connectés en série (voir schéma de cette installation à l'annexe 2). Nous faisons alors passer dans les flacons une quantité de gaz avec des débits de 1, 2 et 4 l/min. Cette expérience est reproduite afin de déterminer la répétabilité du prélèvement. Les solutions des deux flacons sont enfin analysées, pour déterminer le rendement et l'efficacité du piégeage³. Les graphiques suivants présentent ces résultats.

I. Rendement du piégeage



Graphique 2.3. et 2.4. Rendement, et son ETR⁴, du piégeage du SO₂ dans 20 ml d'une solution aqueuse de H₂O₂ à 3% en fonction de la concentration en phase gazeuse (débit = 1-4 l/min).

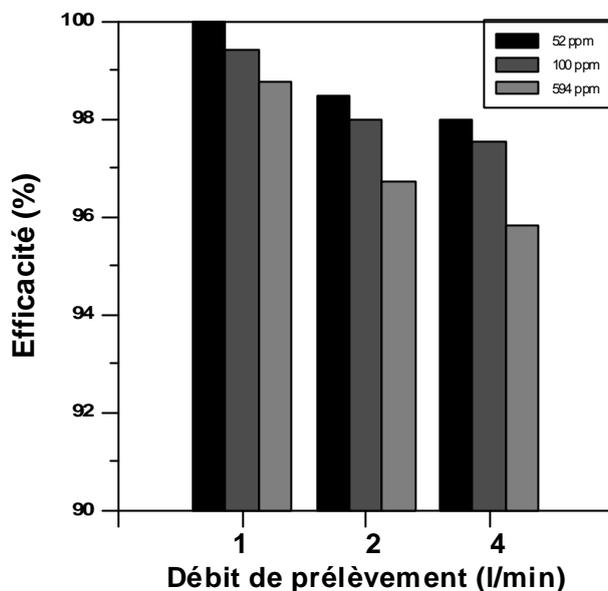
Le rendement est calculé en fonction de la concentration donnée par le fabricant. Nous constatons que le rendement est légèrement supérieur à 100%, tout en restant dans les limites indiquées par le fabricant. De plus, la répétabilité du prélèvement est très bonne, car son écart type relatif est toujours inférieur à 5%.

II. Efficacité du piégeage

L'efficacité du piégeage est très élevée ; de 95% pour une concentration de 594 ppm et un débit de 4 l/min (graphique 2.5). Celle-ci passe à 98%, si le débit de gaz est maintenu à moins de 2 l/min. Dans ce dernier cas, un seul flacon suffit au prélèvement. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature [SAE 1980].

³Pour les définitions voir l'annexe 3.

⁴Ecart type relatif.

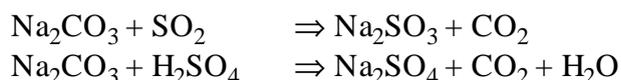


Graphique 2.5. Efficacité de piégeage du SO₂ dans 20 ml d'une solution de H₂O₂ à 3%, en fonction du débit de gaz et de la concentration de la phase gazeuse

2.3.3 SEPARATION SO₂/H₂SO₄

I. Piégeage dans une solution de Na₂CO₃

Le SO₂ subit avec le H₂O₂ une réaction d'oxydation qui le transforme en SO₄⁼. Dans le cas d'un mélange SO₂/H₂SO₄, nous ne pouvons distinguer les deux composés car le produit final est toujours l'acide sulfurique. Pour éviter cela, il faut trouver un composé qui produise avec le SO₂ et le H₂SO₄ deux anions différents. De tels composés sont le NaOH, le Na₂CO₃ ou le NaHCO₃ :



Deux ions différents sont ainsi obtenus, le SO₃⁼ et le SO₄⁼.

Avant de réaliser des tests de prélèvement nous essayons d'étalonner le chromatographe ionique avec des étalons de Na₂SO₃. Cette opération s'avère très difficile, car le Na₂SO₃ a tendance à s'oxyder en Na₂SO₄, très facilement avec l'oxygène de l'air atmosphérique, rendant l'étalonnage de l'appareil impossible. Pour cette raison, la technique de piégeage sur sels solides ou en solutions aqueuses est abandonnée.

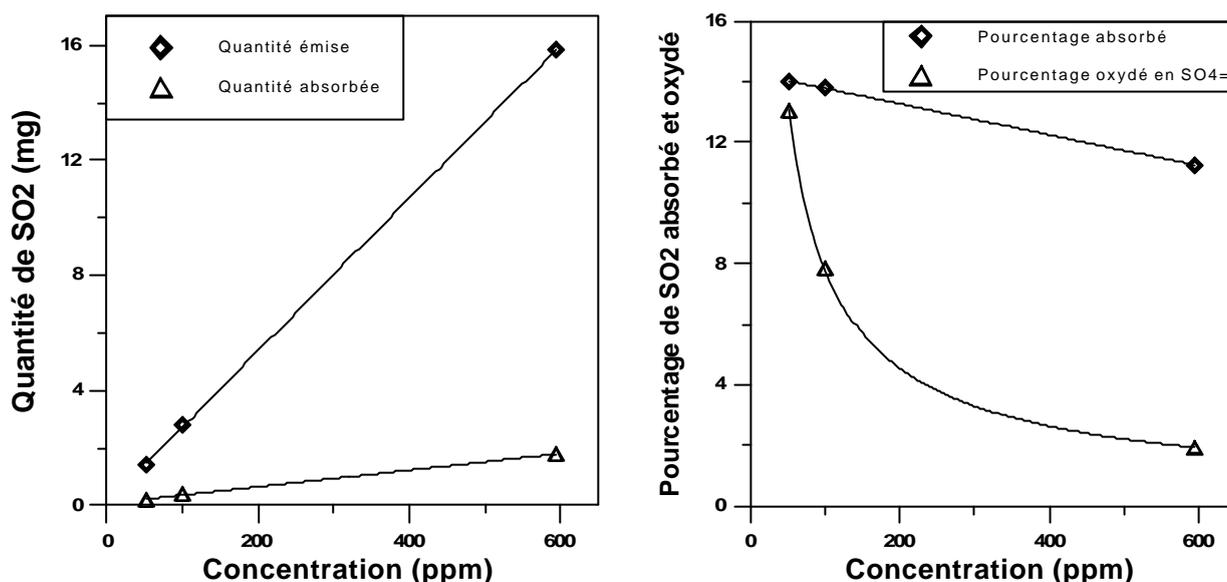
II. Solution d'isopropanol

La littérature indique qu'une solution d'isopropanol à 80% peut absorber sélectivement le H₂SO₄ [SAE 1980]. Il est alors possible de disposer deux flacons en série, le premier contenant de l'isopropanol pour absorber l'H₂SO₄ et le second de l'eau oxygénée pour absorber le SO₂.

Afin de tester cette technique, il faut procéder de la façon suivante :

- i. vérifier que l'isopropanol est effectivement sélectif, c'est à dire qu'il dissout l' H_2SO_4 sans réagir avec le SO_2 et,
- ii. vérifier que l'isopropanol absorbe la totalité d' H_2SO_4 .

Pour le premier test, nous faisons barboter une quantité de SO_2 dans une solution aqueuse d'isopropanol à 80%. Les trois bouteilles étalon sont utilisées, à un débit de 4 l/min et un volume des gaz passés de 10 l. La solution est analysée afin de vérifier que le SO_2 n'y est pas absorbé. Deux pics apparaissent, l'un correspondant au SO_3^- et l'autre au SO_4^- . La solution d'isopropanol absorbe donc une quantité de SO_2 qui s'oxyde partiellement en SO_4^- . Les graphiques suivants présentent la quantité de SO_2 émise, absorbée et oxydée⁵.



Graphique 2.6. et 2.7. Quantité et pourcentage de SO_2 piégé et absorbé par la solution d'isopropanol, en fonction de la concentration de la phase gazeuse (débit = 4 l/min, volume des gaz = 10 l).

On peut observer qu'une quantité de SO_2 supérieure à 10% est absorbée par la solution d'isopropanol. La littérature indique qu'il est possible de désorber le SO_2 ainsi piégé, par barbotage d'azote ou d'air [SAE 1980, Perry 1977]. Mais une partie, dégressive (de 13 à 2%) suivant la concentration, s'oxyde en SO_4^- .

Nous pouvons conclure que la solution d'isopropanol n'est pas un bon moyen de séparation H_2SO_4/SO_2 .

III. Condenseur

Une autre technique présentée dans la littérature utilise un condenseur à 333 K pour condenser les vapeurs de H_2SO_4 et laisser passer le SO_2 [SAE 1980, Cheremisinoff 1978]. Nous cherchons à générer des vapeurs d'acide sulfurique pour tester l'efficacité du condenseur.

⁵Compte tenu de la difficulté d'étalonner l'appareil pour le pic de SO_3^- , nous considérons qu'à surfaces de pics égales, les quantités des SO_3^- et SO_4^- sont égales.

Pour cela, nous faisons passer de l'azote dans un flacon d'acide à 95-97%. La vapeur est piégée dans un flacon contenant de l'eau pure et analysée par chromatographie ionique. Malheureusement, la tension des vapeurs d'acide sulfurique étant très faible, le système n'est pas répétable et les valeurs de SO_4^- dans l'eau sont très faibles (moins de 1 ppm). L'expérience est alors répétée avec trois flacons d'acide à une température de 363 K, afin d'augmenter la concentration dans la phase vapeur, mais celle-ci reste toujours très faible et dispersée.

Ne pouvant pas générer de la vapeur d'acide avec une bonne répétabilité, la technique du condenseur et plus généralement la séparation des $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2$ sont abandonnées. (Une solution serait d'installer un réacteur équipé d'un catalyseur d'oxydation de SO_2 . Un flux stable de $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ serait ainsi obtenu).

2.3.4 VALIDATION SUR BANC MOTEUR

L'étape suivante est la validation de la méthode dans les conditions de prélèvement sur banc moteur. Nous effectuons pour cela des prélèvements sur un banc à moteur Diesel alimenté alternativement par deux carburants caractérisés par une basse et une haute teneur en soufre (0.037 et 0.3%). Un régime de fonctionnement de 2500 tr/min et deux richesses, l'une de 0.27 et l'autre à 0.8, sont utilisés.

Pour le prélèvement, deux flacons sont connectés en série, contenant chacun 20 ml d'une solution de H_2O_2 . Le débit des gaz passés est de 2 l/min.

I. Analyse

L'analyse de la solution de piégeage montre que le pic de SO_4^- n'est pas influencé par d'autres pics.

La totalité du SO_2 est piégée dans le premier flacon (l'efficacité est supérieure à 99.5%).

II. Concentration du SO_2 dans la phase vapeur

Le tableau suivant présente, pour chaque point expérimental, les valeurs théoriques de concentration du SO_2 dans la phase gazeuse (les calculs sont présentés à l'annexe 4).

Richesse	Concentration théorique (ppmv)	
	0.3% en S	0.037% en S
0.27	49	6
0.8	144	17

Tableaux 2.1. Concentration théorique du SO_2 dans les gaz d'échappement d'un moteur Diesel en fonction de la teneur en soufre du carburant et de la richesse de fonctionnement.

La concentration la plus faible peut tout à fait être déterminée. La quantité de SO_4^- trouvée dans le flacon est de 30 ppm (cette valeur correspond à 6 ppmv de SO_2) pour un volume de prélèvement de 20 litres ; concentration très élevée comparée aux limites de détection (de l'ordre du ppb).

Les concentrations mesurées et théoriques de SO_4^- sont comparées. La différence moyenne d'après la formule $\text{Diff \%} = 100 \frac{C_m - C_t}{C_t}$, avec : C_m = concentration mesurée et C_t = concentration théorique, est présentée dans le tableau suivant.

Richesse	0.037% en S	0.3% en S
0.27	-1.40%	17.63%
0.8	6.10%	20.74%

Tableaux 2.2. Différence entre les concentrations mesurées et calculées du SO_2 des gaz d'échappement du moteur Diesel.

Dans trois cas sur quatre, la concentration mesurée est supérieure (de 5 à 20%) à la quantité théorique. Ce phénomène peut être dû à trois raisons :

- la teneur en soufre des carburants mesurée par coulométrie n'est pas correcte,
- les valeurs de la consommation de carburant,
- et de la richesse ne sont pas exactement celles indiquées par les appareils.

2.3.5 CONCLUSION

La méthode de prélèvement du dioxyde de soufre dans le H_2O_2 et l'analyse des sulfates formés sont au point. L'efficacité est supérieure à 98% si le débit de prélèvement n'excède pas les 2 l/min. Les limites de détection sont de l'ordre du ppb dans la solution.

Par contre, d'autres paramètres liés au moteur (précision sur la détermination de la consommation du carburant et de la richesse, etc.) peuvent influencer les résultats obtenus.

2.3.6 FICHE TECHNIQUE D'ANALYSE DU DIOXYDE DE SOUFRE

Prélèvement

Solution	= 20 ml de H ₂ O ₂ à 3%.
Débit	= 2 l/min.
Efficacité	= >98%.

Analyse

Méthode	= chromatographie ionique.
Eluant	= Na ₂ CO ₃ + NaHCO ₃ à 1.8 10 ⁻³ M.
Débit	= 2 ml/min.
Régénérant	= H ₂ SO ₄ à 0.013 M.
Réponse du détecteur	= linéaire (1-1000 ppm).
Temps de rétention	= 6 minutes.
Interférences	= aucune.
Répétabilité	= >95% (10-1000 ppm).
Limites de détection	= <1 ppb.

2.4 METHODE D'ANALYSE DES ALCOOLS

D'après la littérature, la meilleure méthode de piégeage et d'analyse des alcools est le prélèvement dans l'eau pure, suivie d'une analyse par GC/FID.

La majorité des références bibliographiques ne traite que du méthanol et de l'éthanol. Pendant cette étude nous examinons aussi les alcools C₃ et C₄ (le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol et le 2-butanol).

2.4.1 MISE AU POINT DE LA METHODE CHROMATOGRAPHIQUE

I. Appareil utilisé

Les tests sont effectués au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse type *VARIAN 3300*, équipé d'une colonne capillaire *CP 52 CB 25m x 0.32mm* et d'un détecteur *FID*.

II. Optimisation de la séparation et du temps d'analyse

La littérature indique qu'une bonne séparation des alcools est obtenue pour une température de la colonne voisine de 348 K, sans gradient [Williams 1990]. Nous effectuons alors des tests de séparation d'une solution étalon contenant 8 ppm de chaque alcool, en utilisant différentes températures de la colonne et différents débits du gaz vecteur. Les conditions optimales suivantes sont ainsi obtenues :

Pression du gaz vecteur en tête de colonne	1.38x10 ⁵ Pa
Débit du gaz vecteur	3.24 10 ⁻⁵ m ³ /s
Température de la colonne	353 K
Température de l'injecteur (split/splitless)	393 K
Température du détecteur	523 K
Fuite (split)	8.4 10 ⁻⁵ m ³ /s
Volume injecté	1 µl

Le schéma 2.5 présente la séparation atteinte dans ces conditions.

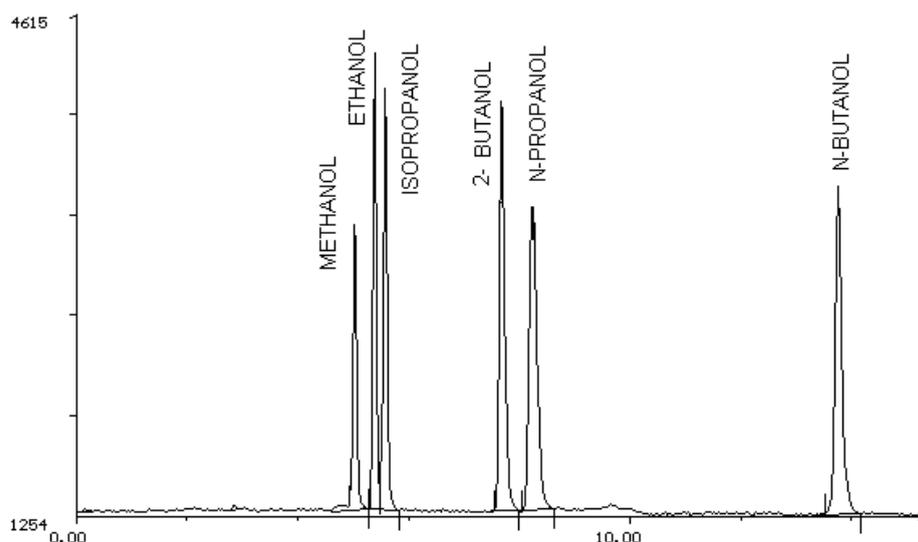
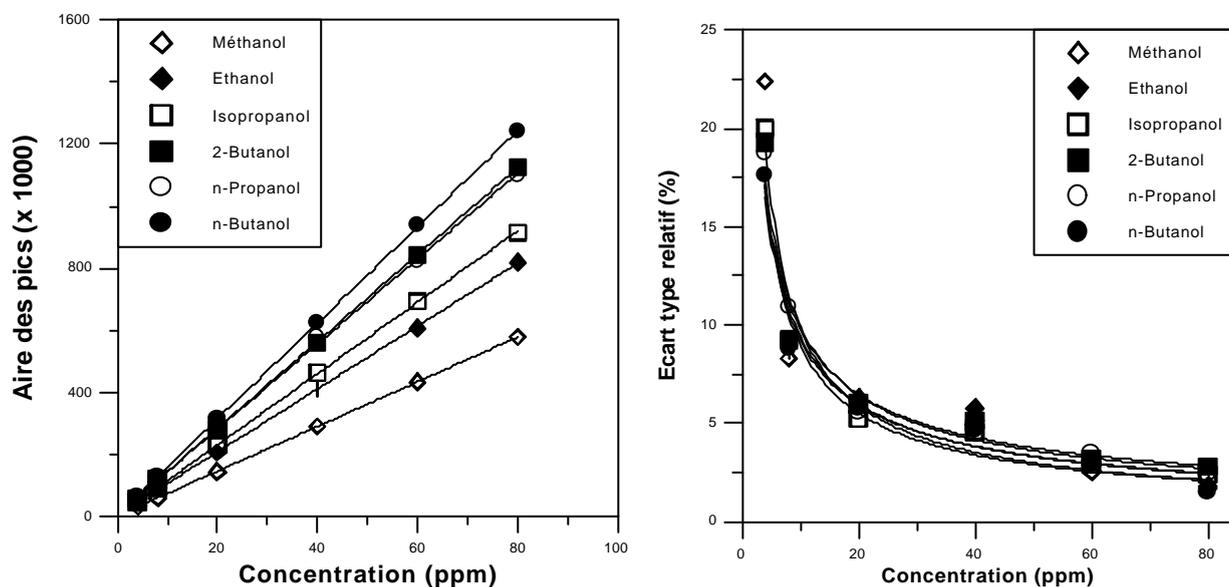


Schéma 2.5. Chromatogramme des 6 alcools (solution étalon de 8 ppm, conditions d'analyse = voir page 52).

III. Etalonnage de l'appareil

Des solutions étalon des six alcools sont préparées afin d'étalonner l'appareil dans la région de 1-100 ppm. Les graphiques 2.8 et 2.9 présentent la linéarité de la réponse chromatographique par rapport à la concentration des solutions ainsi que l'écart type relatif de cette analyse.



Graphiques 2.8. et 2.9. Aire des pics des six alcools et écarts types pour l'étalonnage du GC (conditions d'analyse = voir page 52).

La réponse de l'appareil est linéaire par rapport à la concentration des solutions étalon, confirmant ainsi la littérature [Siegel 1993]. Par contre, la répétabilité de l'analyse n'est pas très élevée pour des concentrations inférieures à 4 ppm (écart type relatif supérieur à 20%), car nous approchons les limites de détection de l'appareil. Cependant, pour des concentrations supérieures à 10 ppm, l'écart type relatif de détection des solutions étalons est inférieur à 10%.

IV. Limites de détection

Des solutions étalon de différentes concentrations sont préparées afin de déterminer pour quelle concentration la hauteur du pic chromatographique est trois fois supérieure au bruit de fond de la ligne de base. Le schéma 2.6 présente un chromatogramme des trois premiers alcools en concentration de 0.5 ppm ; cette valeur est la limite de détection.

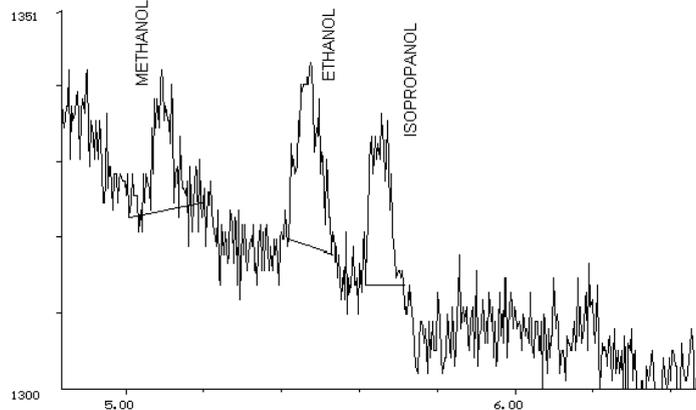


Schéma 2.6. Limites de détection des trois premiers alcools analysés par GC (solution de 0.5 ppm, conditions d'analyse = voir page 52).

V. Interférences

Des tests sont effectués afin de vérifier que d'autres produits présents dans les gaz d'échappement n'interfèrent pas avec les alcools. Nous préparons des solutions étalon des différents produits (10 µl de produit dans 20 ml d'eau) et les injectons dans le chromatographe, dans des conditions identiques à celles des alcools. Le chromatogramme 2.7 présente cette analyse.

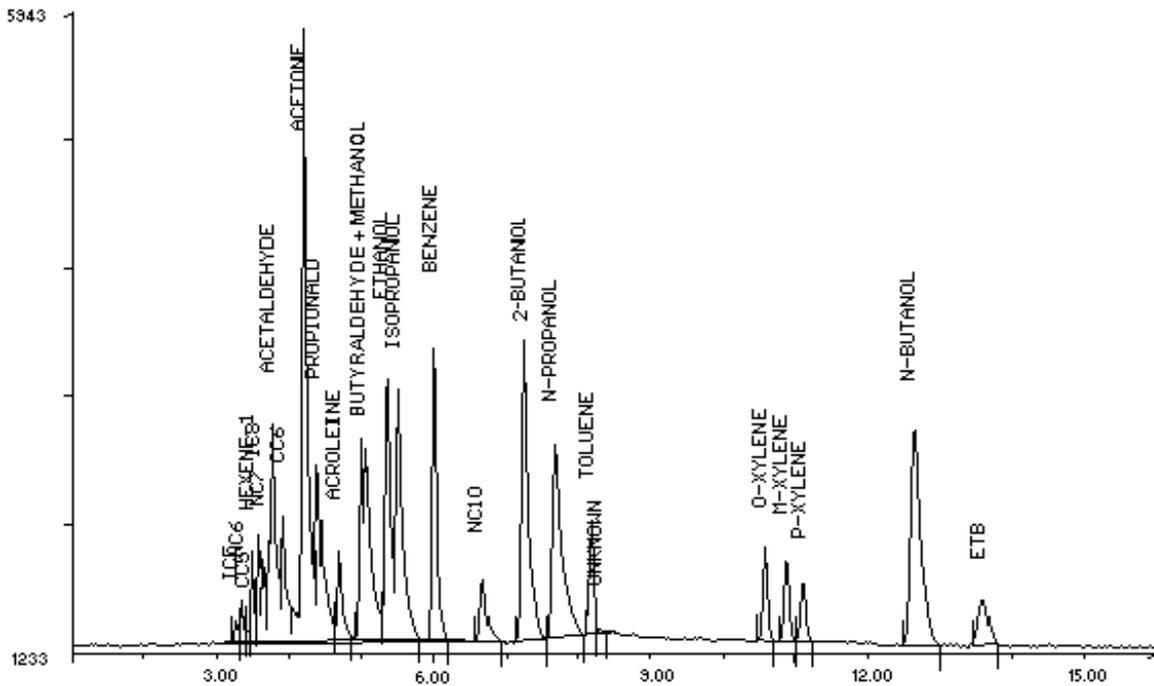


Schéma 2.7. Analyse d'une solution des alcools, des aldéhydes et des hydrocarbures par GC, en utilisant la méthode d'analyse des alcools (conditions d'analyse = voir page 52).

La plupart de ces produits présentent des temps de rétention assez éloignés de ceux des alcools. Le seul produit susceptible d'influencer l'analyse est le butyraldéhyde, dont le temps de rétention approche celui du méthanol (différence de 0.13 min). Nous essayons alors de séparer les deux produits en diminuant la température de la colonne. Les chromatogrammes 2.8 et 2.9 présentent la séparation à 343 K et 333 K.

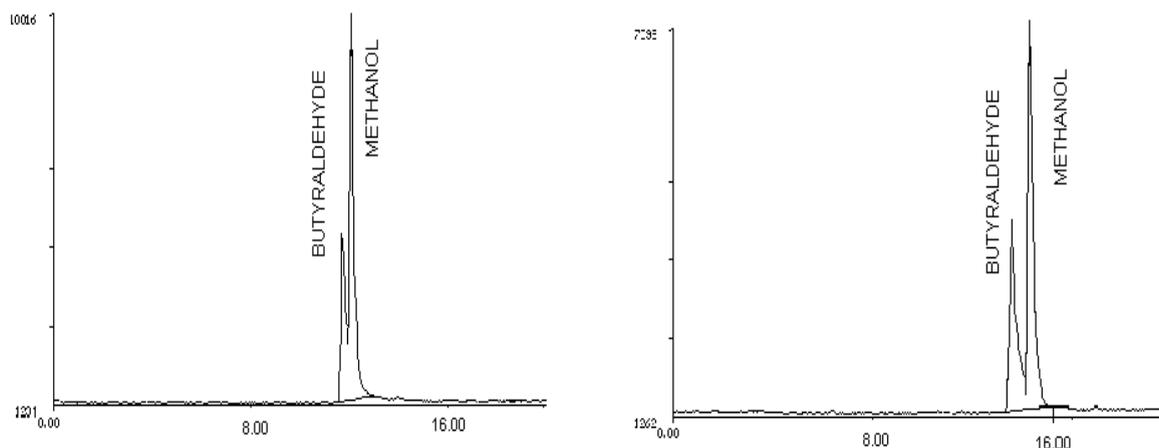


Schéma 2.8. Analyse par GC. Séparation du méthanol et du butyraldéhyde à température de colonne de 343 K et de 333 K (le temps de rétention augmente à cause de la diminution de la température de la colonne, autres conditions d'analyse = voir page 52).

On peut constater qu'à 333 K la séparation des deux produits est quasi parfaite. En conséquence, ce paramètre est modifié dans la suite de notre étude.

2.4.2 TESTS DE PRELEVEMENT

I. Prélèvement dans l'eau pure

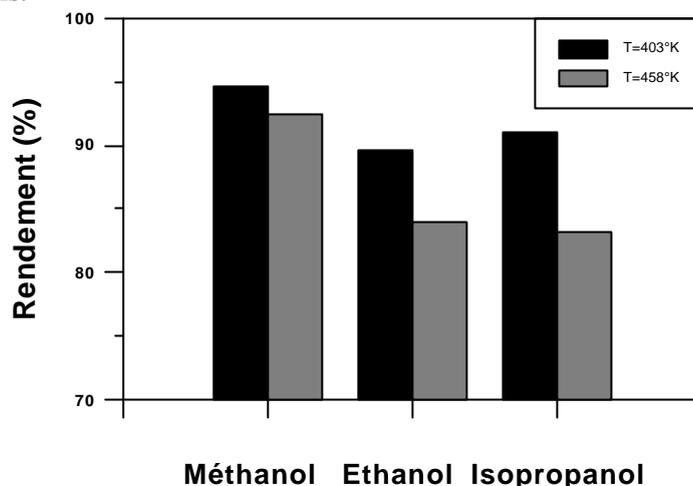
La littérature indique que le meilleur moyen de piéger les alcools est l'eau pure. Ils se dissolvent dans ce solvant en formant des liaisons hydrogène.

La première source de génération des vapeurs d'alcools est "le four d'évaporation". Pour cela, une solution aqueuse des trois alcools (méthanol, éthanol et isopropanol) est préparée. Après évaporation dans le four et dilution par l'azote, des concentrations respectives de 3.4, 2.3, et 1.8 ppmv sont obtenues dans la phase gazeuse. Par la suite, deux flacons connectés en série, contenant chacun 20 ml d'eau pure, sont utilisés afin de déterminer le rendement et l'efficacité du piégeage.

Par la suite, "le réacteur de combustion" est alimenté en propane, et des tests sont effectués afin de déterminer les interférences possibles dues aux autres composés existants dans les produits de la combustion. Il faut noter que la combustion du propane ne produit pas d'autres alcools, que ceux utilisés auparavant, en concentrations supérieures aux limites de détection.

-Rendement du piégeage⁶

Deux températures de fonctionnement du four sont testées, 403 K et 458 K ; 403 K est la limite inférieure pour obtenir une évaporation correcte de la solution. Le graphique suivant présente le rendement du piégeage des trois alcools.



Graphique 2.10. Rendement du piégeage dans 20 ml d'eau pure des alcools générés par le four d'évaporation (conditions de la génération des vapeurs = voir page 55).

Le rendement est supérieur à 90% à 403 K, mais il baisse lorsque la température augmente, probablement à cause des dégradations thermiques. Il ne faut donc pas dépasser les 403 K pendant le transfert de cette famille de composés.

-Efficacité

Le tableau 2.3 présente l'efficacité du prélèvement des alcools produits par le four et par le réacteur.

	Efficacité du prélèvement	
	Four	Réacteur
Méthanol	100%	84.5%
Ethanol	100%	82%
Isopropanol	100%	91%

Tableau 2.3. Efficacité du prélèvement des alcools dans 20 ml d'eau (four d'évaporation et réacteur, conditions = voir page 55).

Dans le cas du réacteur, l'efficacité est inférieure à celle du four qui est toujours de 100%. Afin d'expliquer ces différences nous présentons dans le tableau suivant les valeurs de la concentration de la phase gazeuse et le volume des gaz passés dans les flacons, pour le "four d'évaporation" et le "réacteur de combustion". Le débit de prélèvement dans de l'eau est le même pour les deux systèmes.

Alcool	Concentration de la phase gazeuse (ppmv)		Volume des gaz passés (l)	
	Réacteur	Four	Réacteur	Four
Méthanol	10-120	3.4	40-70	5-10
Ethanol	1-10	2.3	40-70	5-10
Isopropanol	1-7	1.8	40-70	5-10

Tableau 2.4. Conditions (débit et volume) de génération des alcools en phase vapeur.

⁶ Pour la définition voir l'annexe 3.

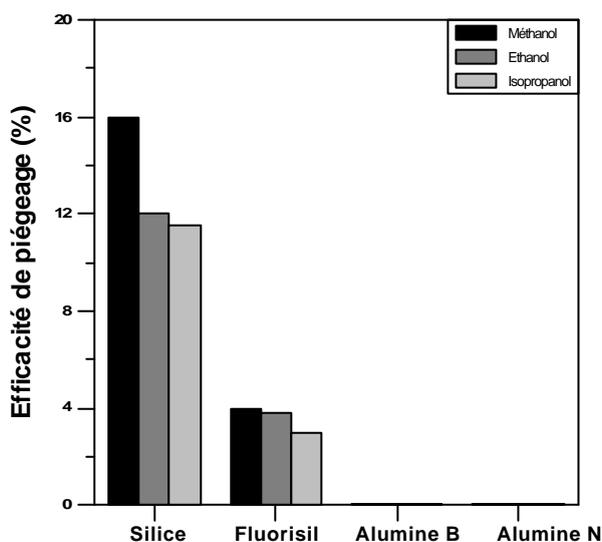
En général, le volume des gaz passés et la concentration des alcools produits par le réacteur sont supérieurs à ceux du four. Trois facteurs influencent l'efficacité pour une solution donnée, la concentration des polluants dans les gaz, le temps et le débit de prélèvement. Plus ces derniers sont élevés, plus l'efficacité diminue [Smith 1981].

II. Prélèvement sur phases solides

Le prélèvement des alcools dans l'eau pure est une méthode efficace. Son seul inconvénient est que la valeur obtenue de la concentration des alcools est souvent proche de la limite de détection du chromatographe. Afin d'obtenir des solutions plus concentrées ou de diminuer le temps de prélèvement, des tests de piégeage sur cartouches solides sont effectués. Les alcools piégés sont ensuite récupérés par élution de la cartouche avec une faible quantité d'eau.

Quatre types de cartouches sont testés, en silice, en fluorisil, en alumine B et en alumine N. Nous connectons en aval de la cartouche un flacon contenant 20 ml d'eau pure. A la fin du prélèvement, nous éluons la cartouche avec une faible quantité (1-2 ml) d'eau pure, pour récupérer les alcools.

L'analyse de l'eau d'élution et de celle du flacon montre que la quasi totalité des alcools n'est pas piégée par le solide mais par l'eau du flacon. L'efficacité des phases solides étant seulement de 0 à 16% (graphique 2.11), ces tests sont abandonnés.



Graphique 2.11. Efficacité de piégeage des alcools sur des phases solides.

2.4.3 VALIDATION DE LA METHODE SUR LE REACTEUR DE COMBUSTION

I. Prélèvement

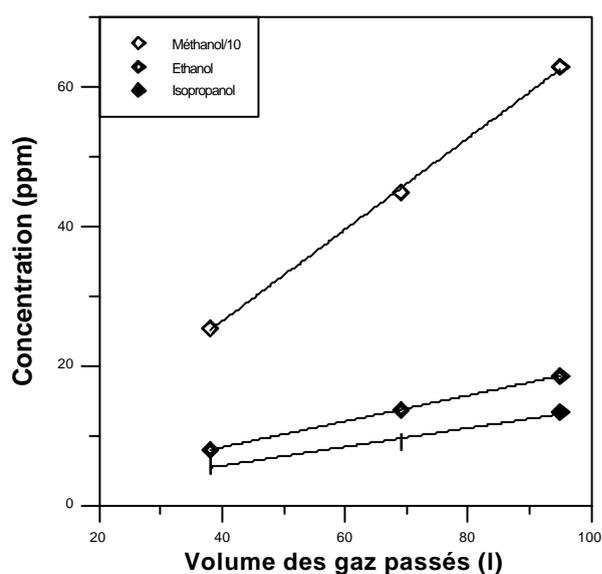
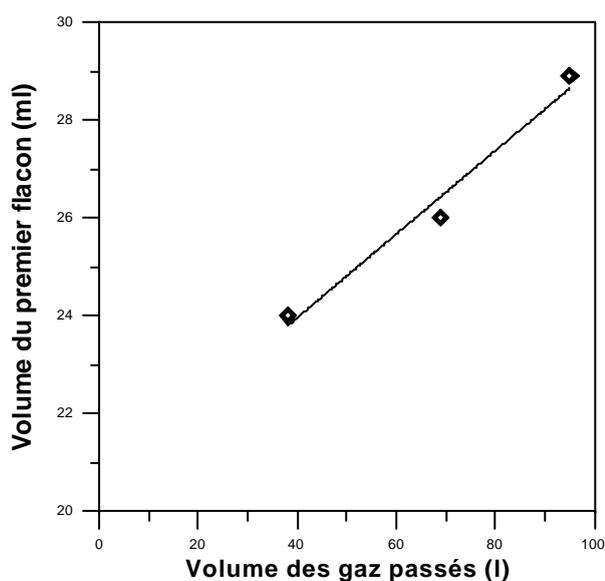
Après avoir abandonné les tests de piégeage sur phases solides, nous cherchons à optimiser la méthode de prélèvement dans l'eau. Pour atteindre cet objectif, "le réacteur de combustion" est utilisé. Ses conditions de fonctionnement sont les suivantes :

Combustible :	propane
Richesse :	1.0
Distance sonde - brûleur :	1×10^{-3} m (1 mm)
Débit d'aspiration :	2.8×10^{-5} m ³ /s (1.7 l/min)
Prélèvement :	deux flacons connectés en série (20 ml d'eau pure chacun)

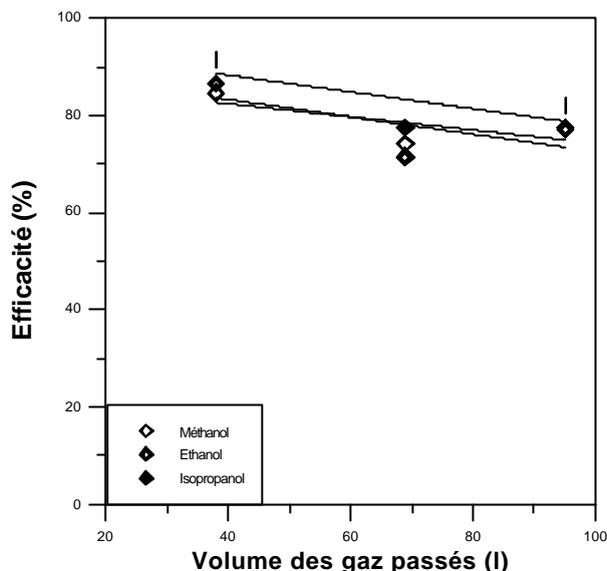
En premier lieu, l'influence du volume des gaz passés est étudiée. Le volume de la solution du premier flacon, la concentration des alcools dans la solution et l'efficacité de prélèvement sont mesurés. Ces résultats sont présentés dans les graphiques 2.12, 2.13 et 2.14.

Le volume de la solution du premier flacon augmente de façon linéaire avec le volume des gaz passés à cause de la condensation de l'eau produite par la combustion. La concentration obtenue des alcools dans la solution est linéaire avec le volume des gaz passés. La pente des droites du graphique 4.13. montre que nous n'avons ni perte, ni saturation de la solution.

Par contre, une baisse d'efficacité en fonction du volume des gaz prélevés est constatée. Une quantité d'alcools est donc piégée dans le second flacon. Il est connu que l'augmentation de la concentration des alcools dans le premier flacon diminue la vitesse d'absorption [Smith 1981]. Une quantité de ces composés reste donc dans la phase gazeuse à la sortie du premier flacon. Il faut alors utiliser deux flacons d'eau pour piéger la totalité des alcools.



Graphiques 2.12. et 2.13. Variation du volume de solution du premier flacon et concentration des alcools dans les flacons en fonction du volume des gaz passés.



Graphique 2.14. Efficacité de prélèvement des alcools en fonction du volume des gaz passés.

II. Analyse chromatographique de la solution de prélèvement

Le schéma 2.9 présente un chromatogramme typique de l'analyse des alcools piégés dans l'eau pure.

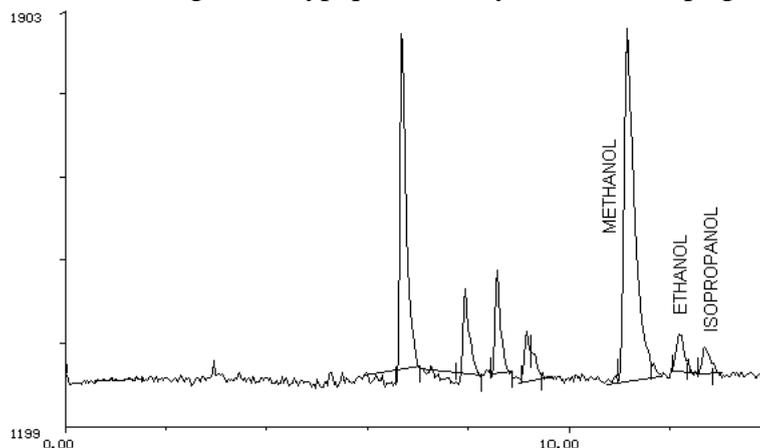


Schéma 2.9. Analyse des alcools produits par la combustion du propane (conditions de combustion = page 58, de l'analyse = page 52)⁷.

Les quatre premiers pics correspondent aux aldéhydes légers. On n'observe pas de pics d'autres produits. Le pic de butyraldéhyde n'est pas visible, même pour une séparation à 333 K, ce composé n'étant pas produit pendant la combustion ou piégé par l'eau. Pour gagner du temps, nous pratiquons alors la séparation des alcools à 353 K.

⁷Le temps de rétention des alcools n'est pas le même que sur les autres chromatogrammes présentés. Un problème technique a créé une diminution du débit du gaz vecteur ayant comme conséquence l'augmentation du temps de rétention.

2.4.4 VALIDATION SUR BANC MOTEUR

Afin de valider la méthode d'analyse des alcools, un moteur à allumage commandé, alimenté par des carburants spécifiques est utilisé. Le tableau suivant présente les carburants et les conditions de fonctionnement de ce moteur.

Nom du carburant	Composition
ESPC	<i>Essence Commerciale Sans Plomb</i>
M5	<i>ESPC + 5% de méthanol</i>
E5	<i>ESPC + 5% d'éthanol</i>
M5E5	<i>ESPC + 5% de méthanol + 5% d'éthanol</i>
M20	<i>ESPC + 20% de méthanol</i>
E20	<i>ESPC + 20% d'éthanol</i>
M20E20	<i>ESPC + 20% de méthanol + 20% d'éthanol</i>
Richesse	<i>1.0 et 1.05</i>
Régime du moteur	<i>2000 tr/min</i>
Catalyseur	<i>sans</i>

Tableau 2.5. Carburants et conditions de fonctionnement du moteur utilisés pour la validation de la méthode d'analyse des alcools.

D'après ces tests nous avons constaté que :

1. les alcools sont bien séparés,
2. le butyraldéhyde est absent de la solution de piégeage ;
3. l'efficacité de prélèvement est toujours de 100%.

Nous présentons ici un chromatogramme type de l'analyse de l'eau de piégeage de ces composés (provenant du carburant M20E20 en richesse 1.0).

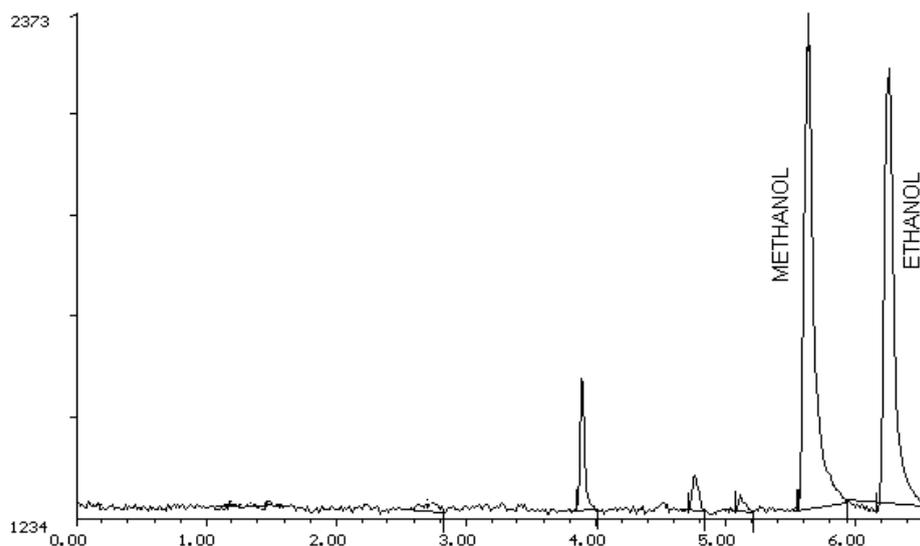


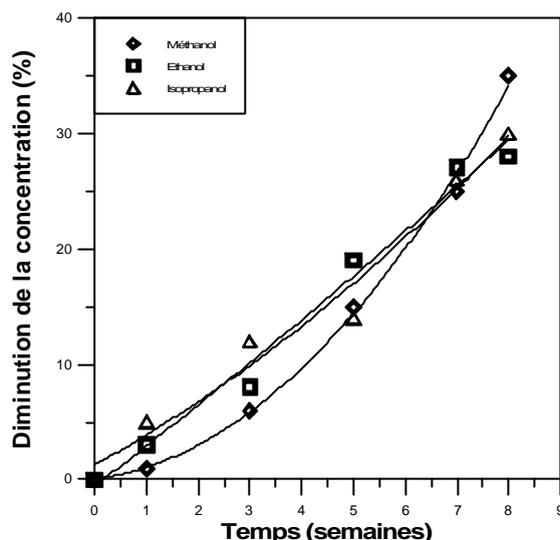
Schéma 2.10. Analyse des alcools produits par le carburant M20E20 (conditions de l'analyse = page 52).

Les pics d'alcools sont distincts et sans interférence. Remarquons la présence des trois petits pics correspondant aux aldéhydes piégés dans l'eau.

2.4.5 STABILITE DES ALCOOLS

La stabilité dans le temps des solutions étalon est examinée. Pour cela, 5 solutions étalon sont analysées pendant huit semaines. Elles sont conservées dans un réfrigérateur, en l'absence de lumière pour limiter les effets photochimiques et bactériologiques. Le graphique suivant présente l'évolution des concentrations en fonction du temps (valeurs moyennes des 5 solutions).

Les changements de concentration sont inférieurs à 15% durant les trois premières semaines. Par contre, au bout de deux mois, les solutions ont perdu 30% de leurs alcools.



Graphique 2.15. Stabilité des alcools. Diminution de la concentration des alcools dans les flacons en fonction du temps de conservation.

Les solutions d'alcools restent stables pendant trois semaines, si elles sont conservées au réfrigérateur (différences inférieures à 15%).

2.4.6 CONCLUSION

La méthode de prélèvement et d'analyse des alcools est au point : le prélèvement dans l'eau pure est efficace, la séparation chromatographique est totale, les interférences inexistantes et les limites de détection inférieures au ppm (dans la solution). Elle est validée par des tests sur réacteur et banc moteur.

2.4.7 FICHE TECHNIQUE D'ANALYSE DES ALCOOLS*Prélèvement*

Solution	= Eau pure.
Nombre de flacons	= 2.
Volume dans chaque flacon	= 20 ml.
Débit de prélèvement	= 2 l/min.
Efficacité	= 100 %.

Analyse

Appareil	= Chromatographie gazeuse.
Détection	= FID (réponse linéaire 1-100 ppm).
Débit du gaz vecteur	= $3.24 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.
Pression du gaz vecteur	= $1.38 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.
Température de la colonne	= 353 K.
Température de l'injecteur	= 393 K.
Température du détecteur	= 523 K.
Fuite (Split)	= $8.4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.
Volume injecté	= 1 μl .
Répétabilité	= > 90% pour 8 ppm.
Limites de détection	= 0.5 ppm.
Interférences	= aucune.

2.5 METHODE D'ANALYSE DES ACIDES ORGANIQUES

On rencontre peu d'articles dans la littérature traitant des acides organiques émis par les véhicules. L'existence d'acides plus lourds que le C_2 est probable [Kawamura 1985], mais les acides formique et acétique sont majoritaires [Biren 1986]. Pour cela, nous mettons d'abord au point une méthode pour l'analyse des deux premiers acides et nous traiterons par la suite les acides supérieurs.

Pour les deux premiers acides, le piégeage peut être effectué dans l'eau pure ou dans une solution de Na_2CO_3 [Smith 1985, Lopez 1987]. L'analyse de la solution de piégeage peut s'effectuer par chromatographie ionique [Smith 1985].

Cependant, cette technique ne permet pas la séparation de l'acide acétique et propionique ; les acides supérieurs sont aussi mal résolus. Nous cherchons donc à mettre au point une méthode déterminant les acides supérieurs à C_2 . La chromatographie ionique à gradient ne permet pas une séparation satisfaisante. La chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur *FID* et l'électrophorèse capillaire sont donc employées.

L'acide formique n'étant pas visible à la *GC*, nous optons pour deux techniques d'analyse des acides, la chromatographie ionique pour l'acide formique et la *GC* pour les autres. La solution de prélèvement doit être l'eau pure, car la solution de Na_2CO_3 ne peut être injectée dans la *GC*.

2.5.1 METHODE D'ANALYSE DES ACIDES FORMIQUE ET ACETIQUE

I. Mise au point de la méthode chromatographique

-Appareil utilisé

L'appareil utilisé est le même chromatographe ionique que pour l'analyse des sulfates, le *DIONEX Series 2000i*, équipé d'une colonne *IonPac AS4* et d'un détecteur conductimétrique. Il ne peut fonctionner qu'en régime isocratique.

-Détermination de la séparation et du temps d'analyse

Comme pour l'analyse des sulfates, trois paramètres influencent la séparation des pics : la nature et la concentration du sel de l'éluant et son débit.

Pour l'analyse des acides organiques, le constructeur de l'appareil conseille l'utilisation d'une solution aqueuse de $Na_2B_4O_7$ en concentration de $0.5 \cdot 10^{-3}$ M comme éluant et, comme régénérant, l'acide sulfurique à 0.013 M. Le débit d'éluant est conseillé à 2 ml/min.

En respectant ces conditions, on obtient une bonne séparation des pics des acides acétique et formique. Les temps de rétention sont compris entre 2.5 et 3.5 minutes, l'acide acétique étant élué avant l'acide formique. Le chromatogramme suivant présente l'analyse d'une solution étalon de 10 ppm.

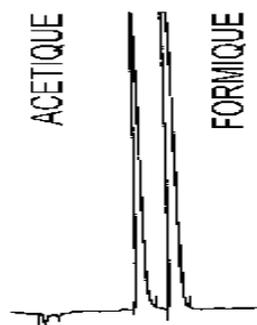
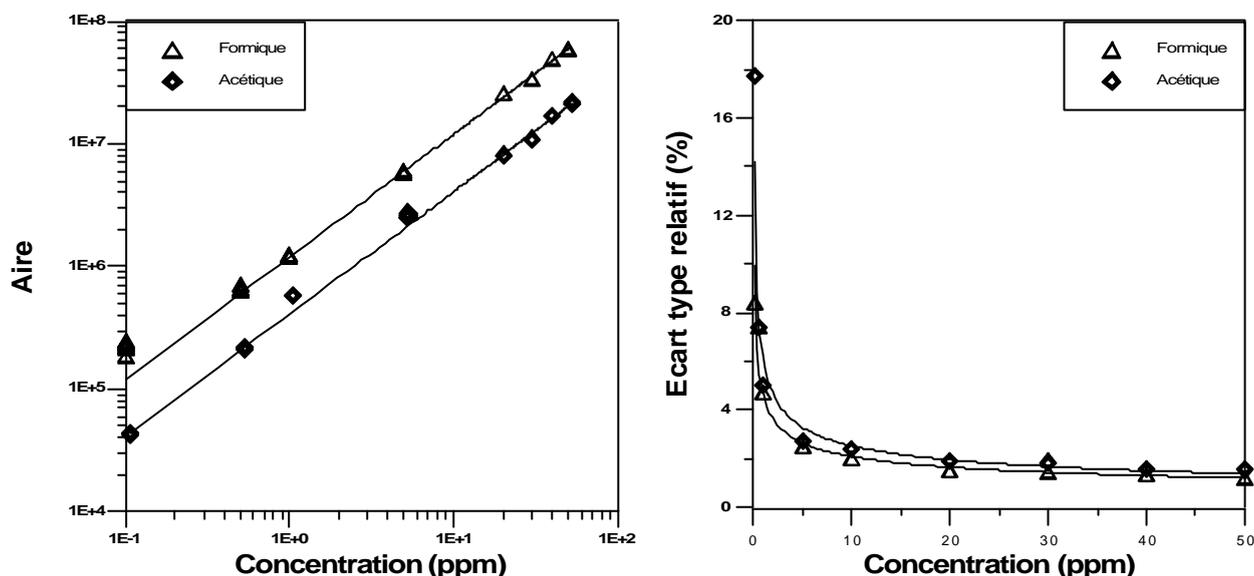


Schéma 2.11. Analyse par chromatographie ionique des acides formique et acétique (conditions d'analyse = voir page 63).

-Etalonnage de l'appareil

Des solutions étalon en concentrations de 0.1 à 50 ppm d'acides formique et acétique sont préparées et injectées à plusieurs reprises dans l'appareil afin de déterminer la linéarité de sa réponse et l'écart type relatif des analyses. Les graphiques suivants présentent les résultats.



Graphiques 2.16. et 2.17. Aire des pics et écart type relatif en fonction des concentrations des solutions étalons des acides formique et acétique analysés par chromatographie ionique (conditions d'analyse = voir page 63).

On peut constater que la réponse est linéaire dans la plage des concentrations utilisées. L'écart type relatif est assez bas, 7% pour les concentrations de 0.5 ppm.

-Interférences

Cette méthode d'analyse peut éventuellement interférer avec les composés des gaz d'échappement produisant des ions. Des solutions étalon contenant des NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} et Cl^- sont préparées et analysées. Aucun de ces pics n'influence l'analyse des deux acides.

Une solution étalon des dix acides aliphatiques (formique, acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique, isovalérique, caproïque, isocaproïque, heptanoïque) est aussi analysée par la même technique.

La plupart des acides sont très mal séparés, mais ils n'influencent pas le pic d'acide formique (dans les basses concentrations de moins de 30 ppm environ).

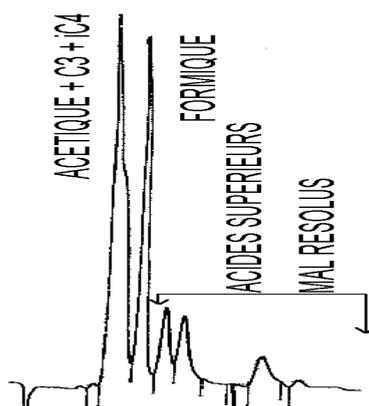


Schéma 2.12. Analyse d'une solution étalon des dix acides aliphatiques par chromatographie ionique. Les acides supérieurs à l'acide formique sont mal résolus (conditions d'analyse = voir page 63).

-Limites de détection

Afin de déterminer les limites de détection de l'appareil, des solutions étalon de 10, 1, 0.1 et 0.01 ppm d'acides formique et acétique sont préparées et injectées dans le chromatographe. Le schéma 2.13 présente l'analyse d'une solution de 10 ppb.

Remarquons que la hauteur des pics d'acides est plus de trois fois plus élevée que le bruit de fond. La limite de détection est donc inférieure de 10 ppb.

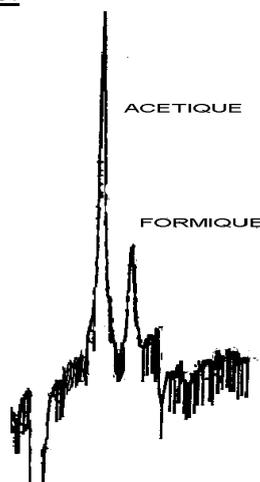


Schéma 2.13. Limites de détection des acides formique et acétique analysés par chromatographie ionique (solution de 10 ppb, conditions d'analyse = voir page 63).

II. Mise au point de la méthode de prélèvement

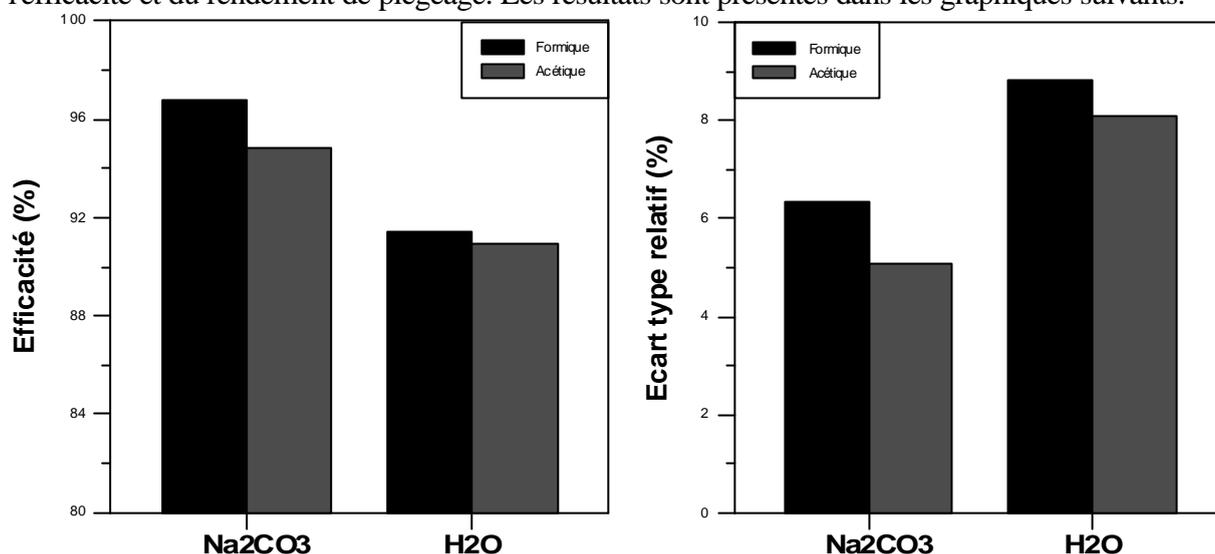
-Source d'émission

Dans un premier temps, les "tubes perméables" sont utilisés comme source d'émission d'acides. Cette technique a été abandonnée car elle s'avère mal adaptée à notre travail. Le "four d'évaporation" est utilisé par la suite. Une solution aqueuse est évaporée afin d'obtenir un flux gazeux contenant de 3 à 6 ppmv d'acide formique et de 2.3 à 4.6 ppmv d'acide acétique.

-Prélèvement dans l'eau et dans une solution de carbonate de sodium

Deux modes de prélèvement sont testés, le piégeage dans l'eau pure et dans une solution aqueuse de Na_2CO_3 à 0.1%. Deux flacons connectés en série, contenant chacun 20 ml de solution, sont utilisés. Le débit de prélèvement est de 2 l/min.

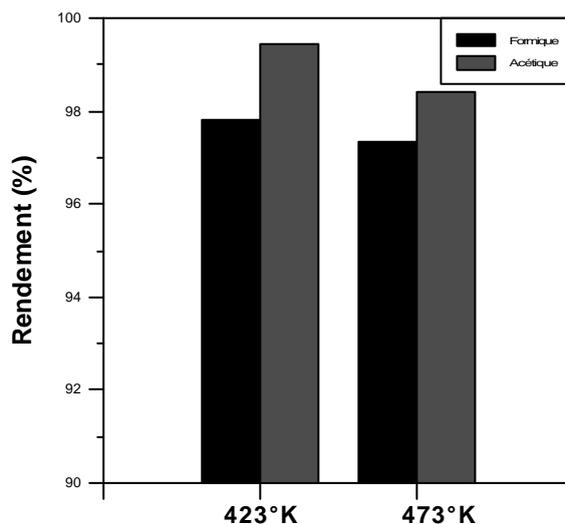
Nous faisons passer dans les solutions un flux gazeux contenant des acides, afin de déterminer les valeurs de l'efficacité et du rendement de piégeage. Les résultats sont présentés dans les graphiques suivants.



Graphiques 2.18. et 2.19. Efficacité et écart type du prélèvement des acides formique et acétique en fonction de la solution du piégeage (2 flacons contenant 20 ml de solution chacun, débit des gaz = 2 l/min).

On peut remarquer que les valeurs d'efficacité sont assez élevées (>90%). Pour plus de précision, il faut utiliser deux flacons et tenir compte de la quantité piégée dans le deuxième. L'écart type relatif est faible (<10%), indiquant la répétabilité de la mesure.

Le graphique 2.20 présente le rendement du piégeage en fonction de la température d'évaporation de la solution.



Graphique 2.20. Rendement du piégeage des acides formique et acétique générés par le four à évaporation.

Le rendement est pratiquement indépendant de la température. Sa valeur est presque de 100%, la totalité d'acides entrée dans le four d'évaporation se retrouve dans les flacons.

III. Recherche des acides supérieurs

Avant d'adopter cette méthode de piégeage et d'analyse des acides organiques, nous devons vérifier que les acides supérieurs ne sont pas présents dans les gaz d'échappement. Pour cela, avant d'effectuer des tests sur banc moteur, il faut posséder une méthode pouvant les analyser ; la chromatographie ionique ne séparant pas les acides acétique et propionique. Nous essayons de les séparer en faisant varier la concentration du sel de l'éluant et son débit, mais sans succès.

Nous travaillons alors avec un chromatographe ionique à gradient, pouvant intervenir sur la concentration de l'éluant pendant l'analyse. Les acides acétique et propionique sont toujours élués ensemble.

Une méthode permettant d'analyser les acides supérieurs est la chromatographie en phase gazeuse. Nous possédons déjà un chromatographe que nous équipons d'une colonne adéquate (présentée plus loin). Nous travaillons aussi avec l'électrophorèse capillaire.

2.5.2 METHODE D'ANALYSE DES AUTRES ACIDES ALIPHATIQUES ET DE L'ACIDE BENZOÏQUE

I. Mise au point de la méthode d'analyse

a. Chromatographie en phase gazeuse

-Appareil utilisé

Les tests sont effectués sur un chromatographe en phase gazeuse type *VARIAN 3300*, équipé d'une colonne capillaire *HP Megabore Innowax 30mx0.53mm*, et d'un détecteur *FID*.

-Optimisation de la séparation et du temps de prélèvement

La séparation des acides aliphatiques et de l'acide benzoïque est optimisée d'après les conditions suivantes :

Température du four	393 K pour 2 min, puis 473 K suivant une pente de 4 K/min.
Température de l'injecteur (split/splitless)	523 K
Température du détecteur	523 K
Pression à l'entrée de la colonne	2.76×10^5 Pa
Débit du gaz vecteur	4×10^{-5} m ³ /s
Volume de solution injectée	1 µl
Fuite (split)	8.33×10^{-5} m ³ /s

Ces conditions permettent d'obtenir une parfaite séparation des 10 acides (l'acide formique ne sort pas de la colonne [Duran 1993]), comme nous pouvons le voir dans le chromatogramme qui suit (les concentrations de cette solution sont de 6 à 15 ppm).

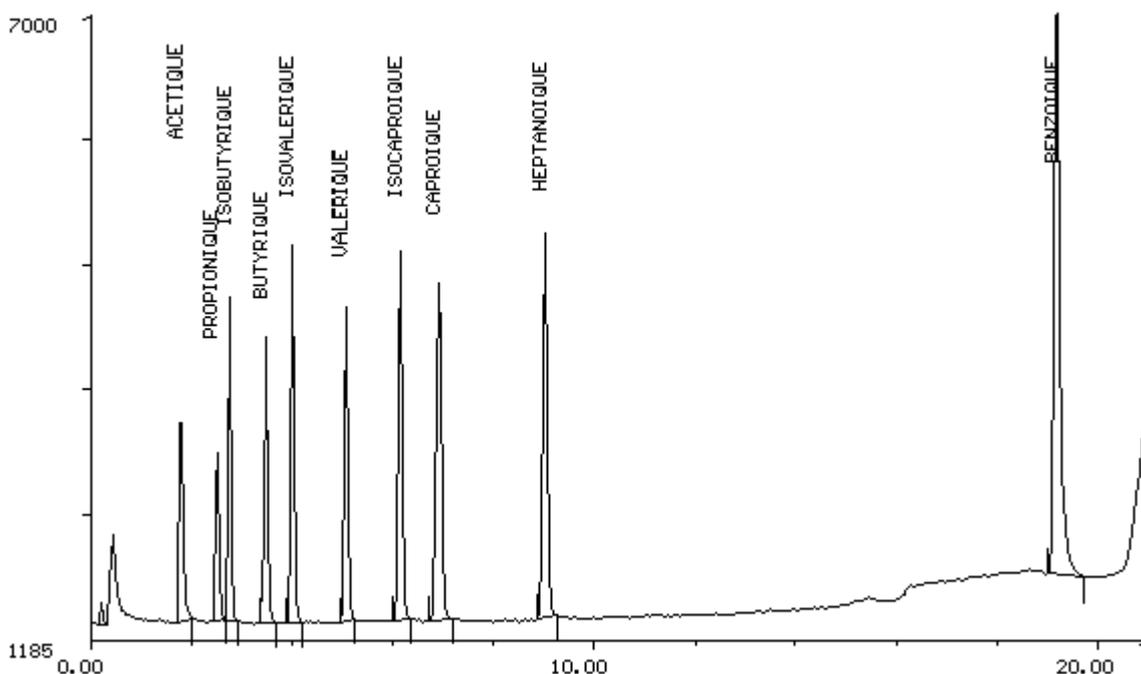
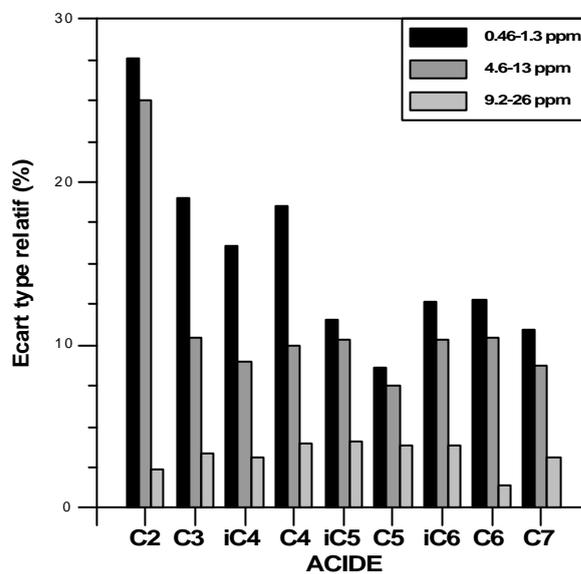
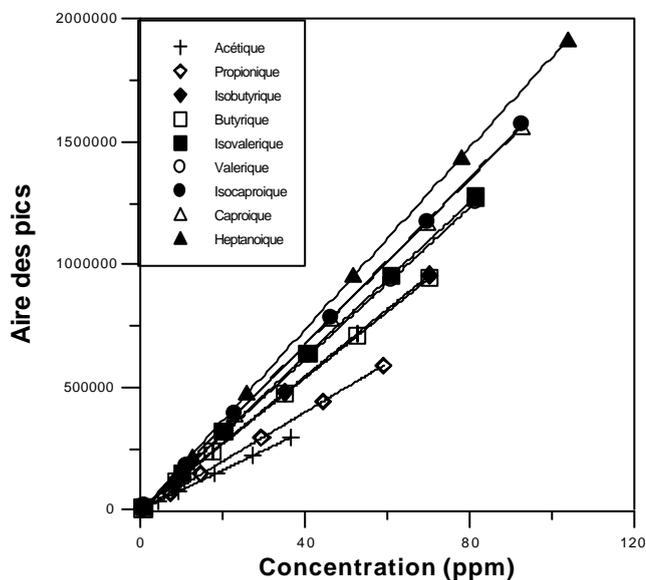


Schéma 2.14. Chromatogramme type d'analyse des 10 acides organiques par GC (conditions d'analyse = voir page 67).

-Etalonnage de l'appareil

La réponse du détecteur est linéaire dans la gamme des concentrations de 1-100 ppm. Par contre, l'écart type relatif n'est inférieur à 10% que pour les concentrations supérieures à 6-8 ppm.



Graphiques 2.21. et 2.22. Aire des pics et écarts types relatifs de l'analyse des acides aliphatiques par GC en fonction de la concentration des solutions étalon (conditions d'analyse = voir page 67).

-Limites de détection

Les limites de détection de l'appareil sont déterminées. Le chromatogramme suivant présente l'analyse d'une solution à 0.5 ppm d'acides acétique et propionique, concentration pour laquelle la hauteur des pics est 3 fois supérieure au bruit de fond.

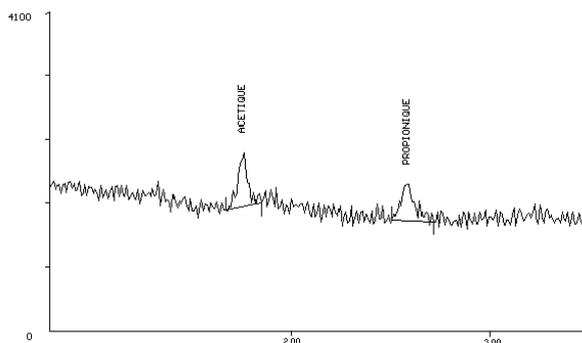


Schéma 2.15. Limites de détection des acides acétique et propionique analysés par GC (solution de 0.5 ppm, conditions d'analyse = voir page 67).

-Interférences

Pour trouver les éventuelles interférences des acides avec d'autres composés des gaz d'échappement, la procédure utilisée pour les alcools est reproduite. Les hydrocarbures, alcools et aldéhydes ne présentent pas un temps de rétention comparable à celui des acides. Ils sortent de la colonne chromatographique quelques secondes après l'injection et n'influencent donc leur analyse.

b. Electrophorèse capillaire

En parallèle des tests sur la chromatographie en phase gazeuse, nous effectuons des tests de séparation des acides organiques par électrophorèse capillaire. Cet appareil n'étant pas disponible dans notre laboratoire, nous n'avons pu effectuer qu'un nombre limité d'essais. Nous ne présentons ici qu'un électrophérogramme de l'analyse d'une solution des 10 acides aliphatiques. Cette séparation est obtenue avec l'utilisation d'un électrolyte de chromate de 5 mM à pH 8. Sous ces conditions, les acides en chaîne droite sont bien séparés. Par contre, les acides ramifiés ne sont pas séparés des acides en chaîne droite.

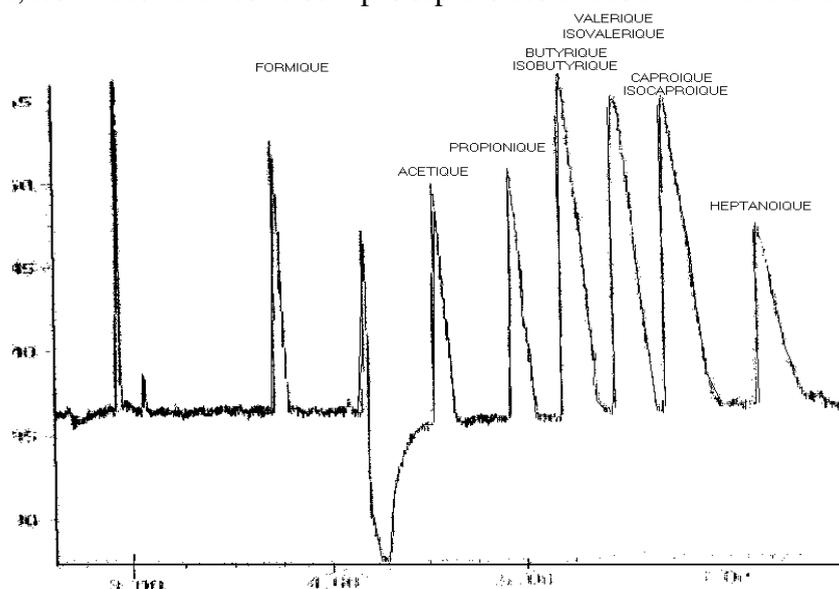


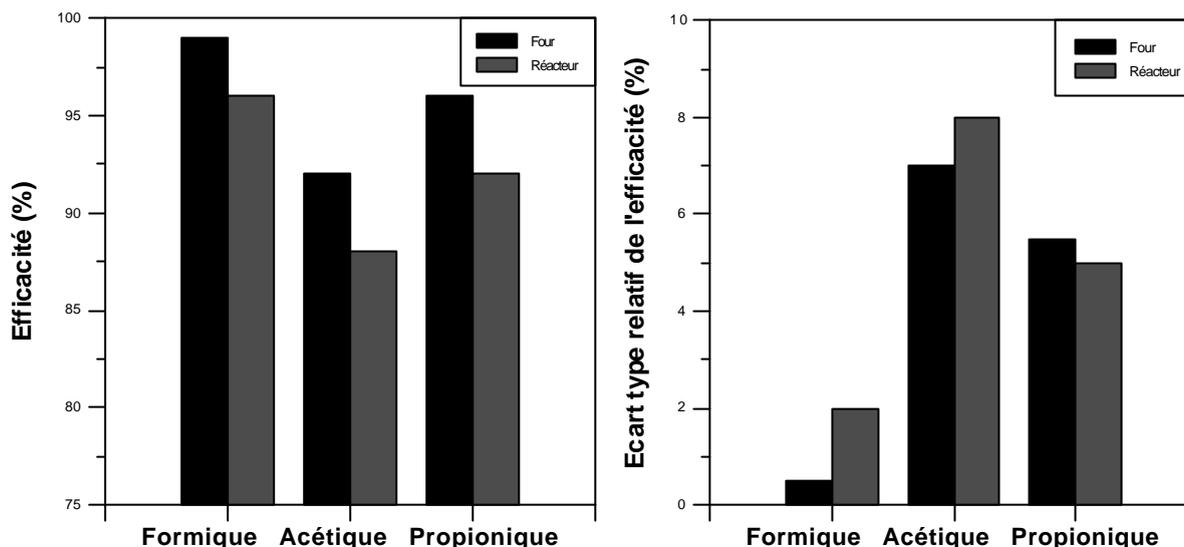
Schéma 2.16. Analyse d'une solution de 10 acides aliphatiques par électrophorèse capillaire (conditions = voir texte).

II. Mise au point de la méthode de prélèvement

La chromatographie en phase gazeuse ne permet pas d'utiliser le prélèvement des acides dans la solution de Na_2CO_3 . Nous répétons par conséquent les tests de prélèvement dans l'eau pure, en ajoutant de l'acide propionique dans la solution à évaporer. Le "four d'évaporation" et le "réacteur de combustion" (en brûlant du propane) sont utilisés comme sources de génération des acides.

-Prélèvement dans l'eau

Les valeurs d'efficacité et l'écart type pour le prélèvement de trois acides dans l'eau sont présentées.



Graphiques 2.23. et 2.24. Efficacité et écart type du prélèvement dans 20 ml d'eau des trois premiers acides générés par le four d'évaporation et le réacteur de combustion.

L'efficacité comporte des valeurs assez élevées. Elle est également assez répétable (écart type relatif <8%, même <2% pour l'acide formique). Notons que l'efficacité de l'acide acétique étant de l'ordre de 90%, la présence d'un deuxième flacon a été jugée nécessaire. Ces résultats s'accordent avec la littérature [Smith 1985].

L'efficacité obtenue avec le réacteur comme source de génération est plus faible que celle du four. Les raisons sont les mêmes que celles dégagées dans le cas des alcools, comme nous pouvons le voir dans le tableau suivant.

Acide	Concentration de la phase gazeuse (ppmv)		Volume des gaz passés (l)	
	Réacteur	Four	Réacteur	Four
Formique	4-12	3-6	40-70	5-10
Acétique	4-8	2.3-4.6	40-70	5-10
Propionique	0.2-1.0	1.9-3.8	40-70	5-10

Tableau 2.6. Conditions de génération des acides en phase vapeur (réacteur et four à évaporation).

Les concentrations rencontrées dans les le réacteur sont, en général, plus élevées que celles rencontrées dans le four (sauf pour l'acide propionique). De même, le volume des gaz passés est plus élevé pour le

prélèvement dans le réacteur que dans le four. Ces deux facteurs sont donc responsables de la baisse des valeurs d'efficacité.

-Prélèvement sur phases solides

Les concentrations obtenues dans l'eau étant parfois très faibles, nous essayons de prélever les acides sur des phases solides. Puis, en éluant les cartouches avec une petite quantité d'eau, nous récupérons les acides piégés.

Quatre types de phases solides sont utilisées, la silice, le fluorisil, l'alumine B et l'alumine N. Avant les tests, les cartouches sont lavées à l'eau chaude à 363 K pendant 30 minutes. Le "four d'évaporation" est employé comme source de génération des acides. Cependant, les cartouches étant en téflon, matériau résistant mal à la température des vapeurs, elles sont placées dans une coquille, où circule de l'eau à 293 K. Le schéma suivant présente cette conception.

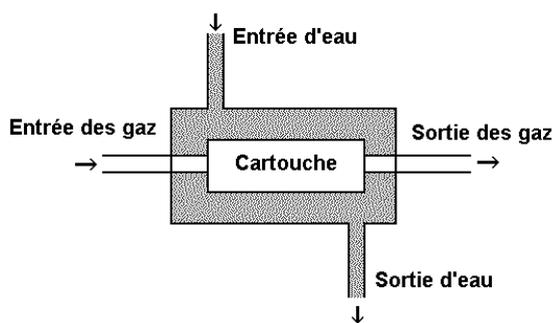
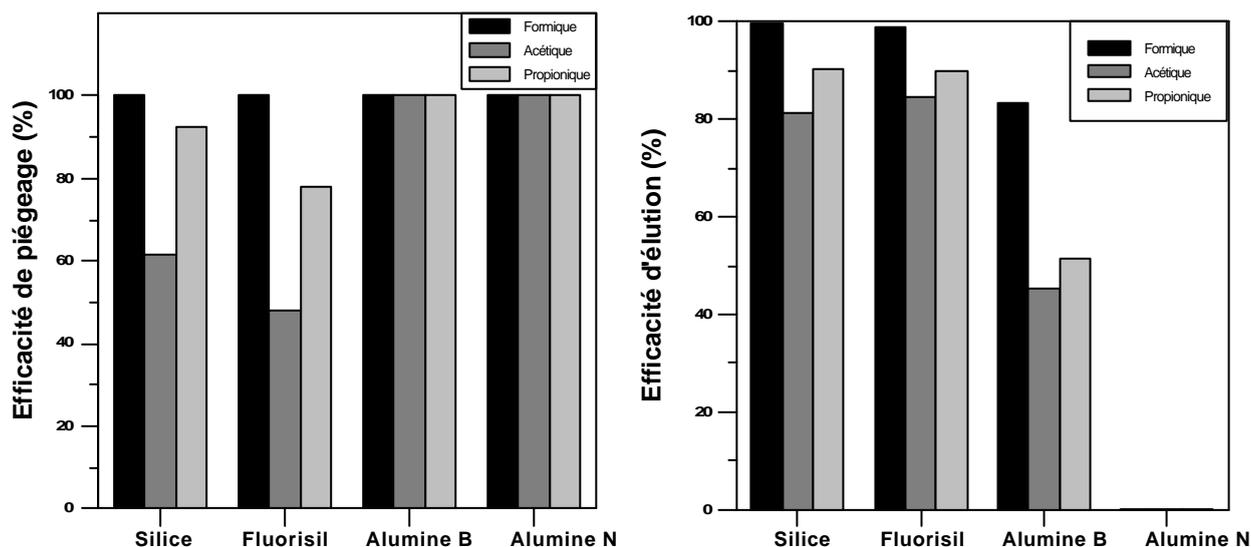
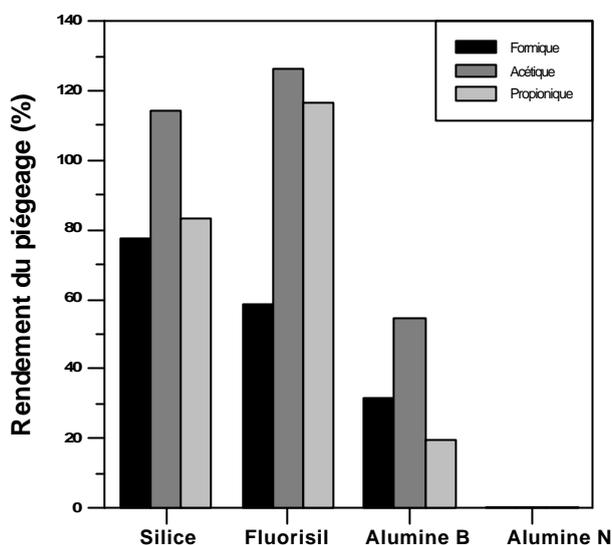


Schéma 2.17. Installation de refroidissement des cartouches par circulation externe d'eau.

Pour éluer les acides piégés nous utilisons 1 ml d'eau chaude à 363 K. Les valeurs de rendement, d'efficacité de piégeage et d'efficacité d'éluion sont déterminées et présentées dans les graphiques suivants.



Graphiques 2.25. et 2.26. Efficacité de piégeage des acides sur des adsorbants solides et efficacité d'éluion par de l'eau à 363 K.



Graphique 2.27. Rendement du piégeage des acides en fonction de la phase solide utilisée.

Les remarques que l'on peut faire sont les suivantes :

I. l'efficacité de piégeage est toujours de 100% pour l'acide formique ;

II. l'efficacité de piégeage des trois acides sur les alumines est de 100% ;

III. l'efficacité d'éluion est supérieure à 80% pour la silice et le fluorisil. Par contre, elle est plus faible (40-80%) pour l'alumine B, et nulle pour l'alumine N, les acides étant solidement retenus au point de ne plus pouvoir être élués ;

IV. le rendement du piégeage des acides acétique et propionique dépasse parfois les 100%. Ceci peut indiquer que les cartouches ont absorbé des acides de l'atmosphère qui n'ont pas été élués pendant le lavage. Les valeurs inférieures à 100% indiquent que l'éluion est mauvaise. Ainsi, dans le cas de la silice, malgré une efficacité d'éluion de l'acide formique de 100%, nous constatons que la valeur du rendement est de 80%. Une quantité de 20% est donc fixée de façon stable sur la phase solide. Les résultats concernant le prélèvement sur cartouche de silice ne sont pas en accord avec la littérature (indiquant une efficacité de piégeage supérieure à 96% et une efficacité d'éluion de 100%) [Hekmat 1991].

Nous constatons que seule l'alumine N est efficace pour le piégeage des acides, à condition de trouver un éluant capable de les désorber et qui soit compatible avec l'analyse par chromatographie ionique et gazeuse. Dans cette optique, différents solvants organiques, comme le méthanol ou l'acétonitrile, sont testés, mais leur analyse présente un pic très large, qui couvre les pics des acides. D'autre part, l'injection d'acides inorganiques dans la colonne du GC est impossible pour des raisons de stabilité de cette dernière.

N'ayant pas trouvé un éluant capable de désorber les acides, la technique de prélèvement sur phases solides a été abandonnée.

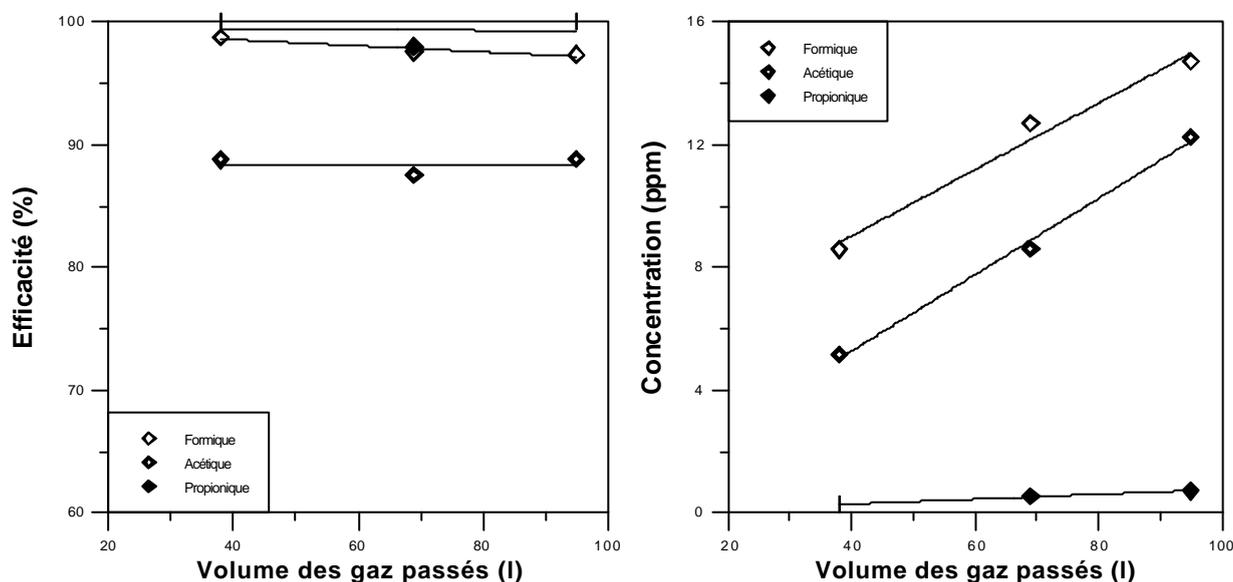
2.4.3 VALIDATION DE LA METHODE SUR LE REACTEUR DE COMBUSTION

Le prélèvement des acides organiques est opéré dans deux flacons connectés en série, contenant 20 ml d'eau pure chacun. L'analyse s'effectue au moyen de deux méthodes, la chromatographie ionique pour l'analyse de l'acide formique et la chromatographie gazeuse pour l'analyse des autres acides.

Les méthodes de prélèvement et d'analyse sont validées à l'aide du "réacteur de combustion", dans des conditions identiques à celles retenues pour les alcools.

-Prélèvement

Comme nous l'avons vu précédemment, l'augmentation du volume de la solution des flacons est linéaire avec le volume des gaz passés. Les graphiques suivants présentent l'efficacité et les concentrations d'acides obtenues en fonction du volume de gaz passés dans les flacons.



Graphiques 2.28. et 2.29. Efficacité de prélèvement des acides dans 20 ml d'eau pure et concentrations obtenues dans les flacons en fonction du volume des gaz passés.

Contrairement au cas des alcools, l'efficacité de piégeage ne diminue pas avec le volume des gaz passés. Elle reste stable. Compte tenu de la valeur d'efficacité de piégeage de l'acide acétique (90%), deux flacons doivent être utilisés (comme pour les alcools). Les concentrations d'acides obtenues dans les flacons sont linéaires avec le volume de gaz passés. Il n'y a donc pas de perte.

-Analyse

Les chromatogrammes suivants présentent une analyse type, par chromatographie ionique et gazeuse, des acides produits par la combustion du propane et piégés dans l'eau pure.

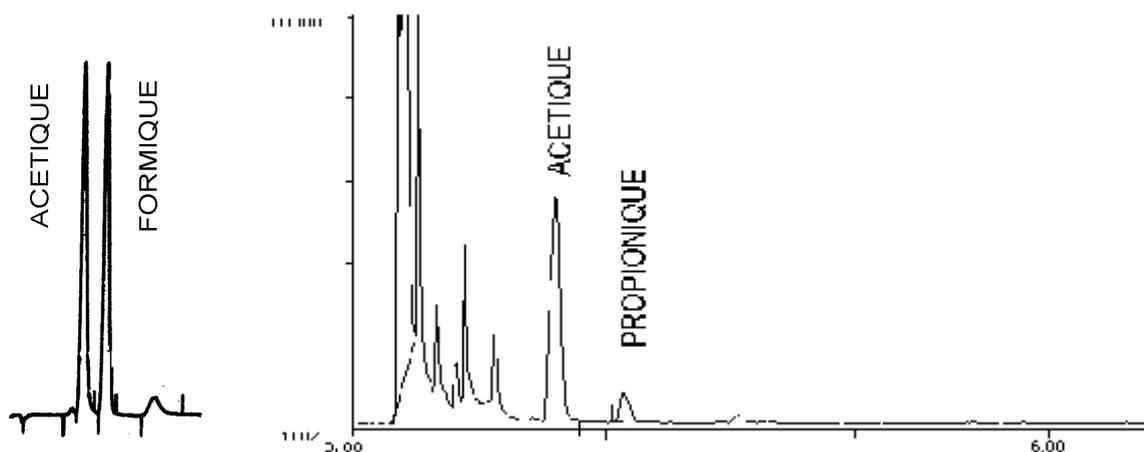


Schéma 2.18. et 2.19. Analyse par chromatographie ionique et gazeuse des acides organiques produits par la combustion du propane (conditions de combustion = page 58, de l'analyse = pages 63 et 67).

On constate l'existence des trois acides, formique, acétique et propionique. Il n'y a pas de pic d'autres acides organiques.

2.5.4 VALIDATION SUR BANC MOTEUR

Pour valider les méthodes de prélèvement et d'analyse des acides organiques, des tests sur banc moteur sont effectués. Les carburants utilisés et les conditions du moteur sont les mêmes que pour la validation de la méthode des alcools.

Les chromatogrammes suivants présentent l'analyse type d'une solution de piégeage (carburant M20E20 à richesse 1.0).

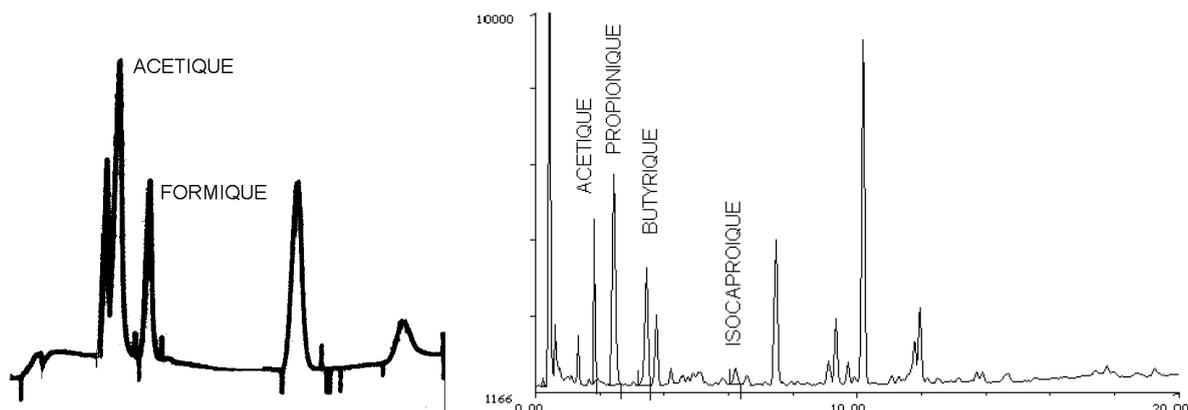


Schéma 2.20. et 2.21. Analyse par chromatographie ionique et gazeuse des acides produits par le carburant M20E20 (condition du moteur = page 60, de l'analyse = pages 63 et 67).

Les pics des acides acétique, propionique et butyrique sont bien séparés. Il existe aussi des traces d'acide isocaproïque. Par contre, un certain nombre de pics inconnus ne correspond pas aux acides aliphatiques. Ils pourraient représenter des composés carboxylés plus complexes (isomères, acides bicarboxyliques, acides contenant d'autres groupes dans la molécule..) ou des hydrocarbures lourds.

L'identification de ces pics peut se faire par couplage *GC/MS*. Des raisons techniques ne nous ont pas permis de coupler la *MS* pour une colonne chromatographique de 0.53 mm de diamètre.

2.5.5 STABILITE DES ACIDES

Les acides sont stables pour des températures allant jusqu'à 473 K (paragraphe 2.5.1). Il faut aussi déterminer leur stabilité dans le temps. Pour cela, des solutions de piégeage des acides provenant du banc moteur sont utilisées. Elles sont analysées six fois à une semaine d'intervalle, pour déterminer les différences de concentration de ces solutions par rapport à la concentration initiale. Entre deux analyses, les solutions sont conservées dans un réfrigérateur à l'abri de la lumière, pour éviter les effets bactériologiques et photochimiques.

Les différences de concentrations sont faibles les deux premières semaines (inférieures à 15%). Mais, à partir de la troisième elles augmentent, pour atteindre à la sixième semaine jusqu'à 150% de la concentration initiale. La concentration d'acide acétique augmente dans tous les flacons à cause de l'oxydation des autres composés piégés. En général, celles des acides formique et propionique diminuent, indiquant que ces composés s'oxydent en CO_2 ; mais parfois elles augmentent.

2.5.6 CONCLUSION

La méthode de prélèvement et d'analyse des acides organiques est au point. Le piégeage s'effectue dans l'eau pure et l'analyse s'opère selon deux méthodes : la chromatographie ionique avec détection conductimétrique pour la détermination de l'acide formique, et la chromatographie gazeuse avec détection FID pour les autres acides. Les limites de détection sont inférieures à 10 ppb pour le premier acide et de 0.5 ppm pour les autres. Nous ne constatons pas d'interférence avec d'autres composés des gaz d'échappement.

2.5.7 FICHE TECHNIQUE DE L'ANALYSE DES ACIDES ORGANIQUES

Prélèvement

Solution	= Eau pure.
Nombre de flacons	= 2.
Volume	= 20 ml chacun.
Débit de prélèvement	= 2 l/min.
Efficacité	= 90-100 %.

Analyse

Acide formique

Appareil	= Chromatographie ionique
Détection	= Conductimétrique
Eluant	= Na ₂ B ₄ O ₇ à 0.5 10 ⁻³ M
Débit	= 2 ml/min
Régénérant	= H ₂ SO ₄ à 0.013 M
Temps de réponse	= 3 min
Interférences	= aucune
Répétabilité	= 98% à 5 ppm
Limites de détection	= 10 ppb

Autres acides

Appareil	= Chromatographie gazeuse
Détection	= FID
Débit du gaz vecteur	= 4 10 ⁻⁵ m ³ /s.
Pression du gaz vecteur	= 2.76 10 ⁵ Pa
Température de la colonne	= 393 K (2 mins), ensuite à 473 K (pente de 4 K/min)
Température de l'injecteur	= 523 K
Température du détecteur	= 523 K
Fuite (Split)	= 8.33 10 ⁻⁵ m ³ /s
Volume injecté	= 1 µl
Interférences	= aucune
Répétabilité	= 90% à 6-8 ppm.
Limites de détection	= 0.5 ppm

2.6 VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE DES ALDEHYDES ET DES CETONES

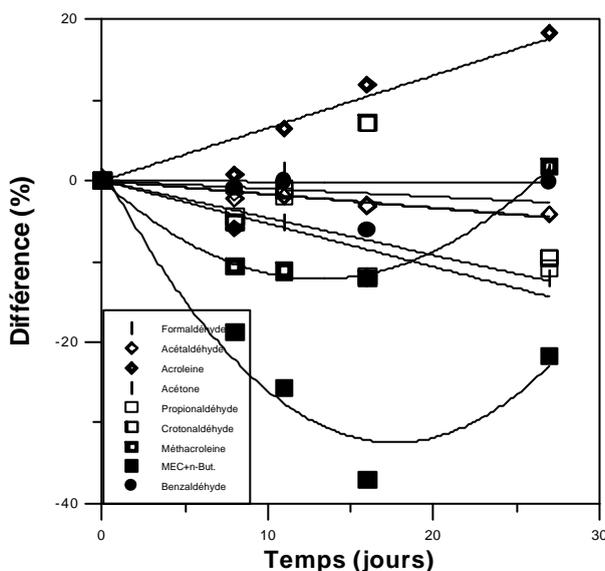
La méthode de prélèvement des aldéhydes et les cétones utilise le piégeage dans une solution de DNPH. L'analyse des dérivés formés est effectuée par chromatographie liquide équipée avec un détecteur UV. Deux points de cette méthode sont validés, les interférences avec les acides et les alcools et la stabilité des dérivés dans le temps.

-Interférences des dérivés des aldéhydes avec les acides et les alcools

Les interférences possibles de la solution de DNPH avec les acides organiques et les alcools des gaz d'échappement sont testés. Pour cela, une solution étalon, contenant 20 ppm des dix acides aliphatiques et des six alcools testés dans les chapitres précédents, est préparée. Elle est mélangée avec la solution de piégeage des aldéhydes et injectée dans le chromatographe. Le seul pic qui apparaît est celui du DNPH. On peut conclure qu'aucun acide ou alcool ne donne de dérivés avec le DNPH.

-Stabilité des dérivés des aldéhydes dans le temps

Trois solutions de prélèvement des aldéhydes, provenant des tests sur banc moteur, sont analysées pendant un mois afin de déterminer la stabilité des aldéhydes dans le temps. Entre les analyses, les solutions sont préservées dans un congélateur à 243 K en l'absence de lumière. Le graphique suivant présente les différences avec les concentrations initiales.



Graphique 2.30. Stabilité des solutions des dérivés des aldéhydes dans le temps.

Les aldéhydes sont divisés en trois groupes suivant leur comportement :

- I. faible (<5%) changement des concentrations (formaldéhyde, acétaldéhyde, benzaldéhyde) ;
- II. augmentation des concentrations (acroléine, 20% en 30 jours) ;
- III. diminution des concentrations (les autres).

Deux aldéhydes (méthacroléine et MEC+n-butyraldéhyde) présentent un comportement particulier ; leurs concentrations diminuent initialement puis augmentent à partir d'un certain délai. Ces composés se dégradent dans un premier temps, mais l'oxydation d'autres produits piégés dans la solution les régénère.

Aucun aldéhyde ne présente de changement de sa concentration supérieur à 10% les deux ou trois premiers jours, s'il est conservé dans les conditions décrites précédemment.

2.7 APPLICATION DES METHODES DEVELOPPEES DANS D'AUTRES DOMAINES

Les méthodes développées précédemment peuvent être appliquées dans d'autres domaines que celui de l'analyse des gaz d'échappement des véhicules. Mentionnons quelques uns :

-Dioxyde de soufre

- Détermination de la teneur en soufre des carburants à partir de la mesure du SO_2 des gaz d'échappement,
- consommation d'huile des moteurs, après tests sur moteur avec de l'essence sans soufre,
- teneur en SO_2 de l'atmosphère ou des émissions des volcans,
- émissions des industries ou des unités de chauffage,
- analyse des sulfates des eaux (naturelles, usées ou industrielles).

-Alcools

- Concentration d'alcools dans l'atmosphère (environnement sur site professionnel),
- contrôle de la teneur en méthanol des boissons alcoolisées,
- teneur en alcools des eaux usées industrielles.

-Acides organiques

- Concentration des acides organiques dans l'atmosphère,
- teneur en acides des différentes boissons (vins par exemple),
- émission d'acides par des cigarettes,
- émission d'acide acétique des décharges,
- concentration des acides dans les eaux (naturelles, usées, industrielles).

3. ESSAIS SUR MOTEUR A ALLUMAGE COMMANDE

3.1 DEMARCHE

3.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES

3.2.1 CARBURANTS UTILISES

3.2.2 ANALYSE DES GAZ D'ECHAPPEMENT

3.2.3 TESTS DE REPETABILITE

3.3 RESULTATS

Nous disposons maintenant des moyens analytiques nécessaires pour déterminer les relations entre la composition du carburant et ses émissions.

La procédure suivie est l'alimentation d'un moteur à allumage commandé avec différents carburants synthétiques et la mesure de la concentration des différents produits de la combustion dans les gaz d'échappement. En corrélant la composition des carburants à la composition des gaz d'échappement (compte tenu des conditions de fonctionnement du moteur), nous pourrions proposer des chemins de formation des polluants.

Pour cela, un moteur CFR¹ est utilisé. Deux matrices de carburants synthétiques sont préparées ; la première avec des hydrocarbures seuls, la seconde contenant aussi des produits oxygénés. Le moteur est réglé de façon à ne pas observer le phénomène de cliquetis.

Nous disposons d'analyseurs de CO, de CO₂, d'oxygène, de NO_x et d'hydrocarbures totaux, d'un chromatographe en phase gazeuse pour l'analyse en ligne des hydrocarbures individuels. Les acides organiques, les alcools et les aldéhydes sont analysés suivant les méthodes décrites précédemment.

Dans ce chapitre, la procédure expérimentale est d'abord présentée, et par la suite les résultats obtenus. La discussion de ces résultats est réalisée dans le chapitre suivant.

3.1 DEMARCHE

La première étape de notre travail consiste à déterminer les sources exactes de formation de chaque produit. La procédure est la suivante :

- I. construction de la matrice carburant et choix des conditions expérimentales ;
- II. tests sur moteur, la première étape étant celle de répétabilité ;
- III. détermination des corrélations qualitatives entre les composants du carburant et ceux des gaz d'échappement ;
- IV. détermination des corrélations quantitatives ;
 1. construction de modèles corrélant la concentration d'un composé dans les gaz d'échappement et la teneur des composants du carburant ;
 2. détermination des coefficients des modèles ;
 3. validation des modèles ;
- V. proposition de schémas de formation.

I. Construction de la matrice carburant

La statistique indique que le meilleur moyen d'obtenir les renseignements nécessaires pour notre objectif est le plan d'expériences des mélanges [Sado 1991]. Dans ce manuscrit, seulement l'hypothèse de modèles linéaires est formulée.

¹Le "Cooperative Fuel Research Committee" créé en 1928 aux Etats Unis un groupe de travail visant à élaborer une procédure standard de caractérisation des carburants. Le moteur expérimental conçu à cet effet est connu sous le nom de CFR.

La matrice carburant doit obéir à certaines contraintes :

- les paramètres physiques du carburant (viscosité, point d'ébullition, etc.) influencent les émissions [Lange 1994], mais sa composition chimique est plus importante dans le cas des véhicules à allumage commandé. Les paramètres physiques doivent être relativement identiques afin d'obtenir une combustion comparable dans le moteur. Pour cela, nous utilisons comme base de nos mélanges un alkylat, ayant de propriétés proches d'un carburant réel.

- tous les composés doivent être présents dans chacun des carburants, même en faibles concentrations (propriétés de mélange).

La matrice carburant est alors construite de la manière suivante :

- l'alkylat est présent en quantité identique (44%) dans chaque carburant.
- un composé majoritaire représente 42%.
- les autres composés du carburant occupent le 14% restant.

Le point central R de la matrice est construit de la façon suivante : l'alkylat occupe le 44% du carburant, les autres composés le 56% en proportions égales.

II. Tests de répétabilité

La répétabilité du moteur et des méthodes analytiques est d'abord testée. Le même test est reproduit au moins cinq fois pour déterminer l'écart type des concentrations des polluants. Nous savons ainsi si le moteur est stable, si les méthodes d'analyse sont fiables, et nous pouvons déterminer si les résultats obtenus par les modèles quantitatifs se trouvent dans les plages de répétabilité du polluant.

III. Corrélations qualitatives

Cette matrice carburant permet d'obtenir directement les sources de chaque composé sur un graphique présentant la concentration C d'un composé des gaz d'échappement en fonction des différents carburants. Si la concentration du dit composé, pour un carburant A , est supérieure à celle du carburant R , le composé majoritaire du carburant A favorise l'émission du composé C .

IV. Corrélations quantitatives - Construction des modèles

Les corrélations quantitatives sont construites de la façon suivante [Farraj 1995] :

$$y_j = \sum_{i=1}^n a_i x_i \quad (1)$$

avec y_j concentration du polluant j , x_i teneur du composant i et a_i les n paramètres à estimer.

Les composés favorisant l'émission du polluant sont les seuls à participer au modèle. Les paramètres estimés représentent le poids spécifique du composant i sur l'émission du polluant j .

Dans la pratique, la construction des modèles est divisée en deux parties ; les corrélations monolinéaires, entre un polluant et un seul composant du carburant, et les corrélations multilinéaires, entre un polluant et plusieurs composants du carburant.

-Corrélations monolinéaires

Cette procédure implique l'estimation des paramètres d'une équation linéaire de type :

$$y_j = ax_i + b \quad (2)$$

avec y_j la concentration du polluant j , x_i la teneur en composant i , et a et b les paramètres à estimer.

Après avoir calculé les paramètres a et b de toutes les combinaisons possibles des i et j , les modèles sont classés en trois catégories, les *mauvais*, les *assez bons* et les *bons*. Le critère de cette classification est le *coefficient de corrélation*, défini d'après la formule suivante [Saporta 1990] :

$$r^2 = \frac{(\sum_k (y_k - \bar{y})(x_k - \bar{x}))^2}{\sum_k (y_k - \bar{y})^2 \sum_k (x_k - \bar{x})^2} \quad (3)$$

avec k le nombre d'expériences, \bar{x} la moyenne des x_k et \bar{y} la moyenne des y_k .

La littérature indique qu'un modèle est *bon* si le r^2 est supérieur à 0.9, *assez bon* s'il est supérieur à 0.85 et *mauvais* s'il est inférieur à 0.85 [Ullman 1989]. Ces valeurs sont utilisées pour notre classification.

Si le b est égal à zéro dans le cas d'un modèle *bon*, il existe une corrélation simple entre la teneur d'un composé du carburant et la concentration d'un polluant à l'échappement. Par conséquent, la source unique de formation du dit polluant est ce composé du carburant.

Si b n'est pas égal à zéro, ou encore, si le modèle est *assez bon* ou *mauvais*, d'autres sources de formation du polluant existent; nous poursuivons donc avec des corrélations multilinéaires.

-Corrélations multilinéaires

Dans cette deuxième étape, les paramètres de l'équation (1) sont estimés.

Les modèles sont rejetés si, pour chaque paramètre estimé, les deux critères suivants ne sont pas satisfaits :

- le *T-statistic* = $\frac{\text{valeur du coefficient estimé}}{\text{erreur standard}}$, est supérieur à 2,

- le *P-value* est inférieur à 0.05 pour la région de confiance de 95%. Dans le cas contraire, le paramètre est indépendant et il faut le rejeter du modèle² [Statgraphics 1994].

Dans le cas des corrélations multilinéaires, le critère de classification des modèles est le coefficient de détermination r^2 , défini ainsi [Saporta 1990] :

² Dans les modèles présentés dans ce rapport, ces deux critères sont toujours satisfaits.

$$r^2 = \frac{\sum_k (y_k - \bar{y})^2 - \sum_k (y_k - \hat{y}_k)^2}{\sum_k (y_k - \bar{y})^2} \quad (4)$$

avec y_k la concentration du polluant au point k , \bar{y} la moyenne des y_k , \hat{y}_k la valeur prévue par le modèle pour le point k .

Un second critère de classification est l'erreur moyenne absolue définie ainsi [Statgraphics 1994]:

$$\text{Erreur Moyenne Absolue} = \frac{\left| \sum_{i=1}^n e_i \right|}{n} \quad \text{avec } e_i = Y_i - \hat{Y}_i \quad (5)$$

Deux sources de calcul sont utilisées, des codes de calcul décrits dans la littérature [Bakopoulos 1985], et le logiciel *Statgraphics*.

- Validation des modèles

Afin de valider les modèles, deux comparaisons sont réalisées :

- d'une part, la comparaison entre les concentrations prévues par le modèle pour le carburant R et celles mesurées. Si les deux valeurs sont identiques le modèle est validé, autrement il est rejeté. Notons que la validation n'est pas toujours évidente à réaliser à cause des faibles concentrations rencontrées.

- d'autre part, nous plaçons sur un graphique l'ensemble des points (y,x), y étant la concentration prévue par le modèle et x celle mesurée. La dispersion des points vis à vis de la droite $y=x$ illustre la validité du modèle³.

V. Proposition de schémas de formation

Après les corrélations qualitatives et quantitatives, nous pouvons proposer des schémas de formation des polluants.

3.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES

La description du moteur CFR et les valeurs de différents paramètres utilisés sont présentées à l'annexe 5.

³ Un autre critère de classification et de validation utilisé est la "validation croisée" [Farraj 1995, Saporta 1992]. Cette technique permet de trouver les points qui représentent des mesures aberrantes, mais ces résultats ne sont pas présentés ici. Tous les modèles présentés dans ce rapport ont passé ce test avec succès.

3.2.1 CARBURANTS UTILISES

Deux matrices de carburants sont préparées d'après les principes présentés au paragraphe 3.1. La première ne contient que des hydrocarbures. Ces produits sont sélectionnés d'après deux critères:

- représenter toutes les familles d'hydrocarbures présents dans les essences,
- pouvoir comparer les effets de chaque produit.

Pour cela, des hydrocarbures de C6 à C8 sont utilisés, et plus particulièrement :

- des alcanes (hexane et octane),
- des isoalcanes (isooctane),
- des alcènes (1-hexène),
- des hydrocarbures cycliques (cyclohexane),
- des hydrocarbures aromatiques (toluène, o-xylène, éthylbenzène et benzène que l'on retrouve dans l'alkylat en proportion de 1.51%), et
- des composés oxygénés (méthanol, éthanol, isopropanol, MTBE).

Deux carburants plus simples sont aussi employés, l'isooctane pur et le mélange isooctane/toluène en proportion 80/20. Le but est de pouvoir comparer l'influence d'un hydrocarbure aromatique sur une base isoparafinique.

L'alkylat utilisé est composé principalement d'isooctanes (72.26% par poids). L'analyse de ce alkylat est présentée à l'annexe 5.

Le tableau suivant présente, pour la première matrice, le pourcentage volumique de ces produits dans les carburants. Le nom du carburant est choisi de façon à rappeler le produit majoritaire.

	C6	C6=	CC6	C8	iC8	T	o-X	ETB	R	iC8p	iC8T
Composé											
Hexane	42	2	2	2	2	2	2	2	7		
1-Hexène	2	42	2	2	2	2	2	2	7		
Cyclohexane	2	2	42	2	2	2	2	2	7		
n-Octane	2	2	2	42	2	2	2	2	7		
Isooctane	2	2	2	2	42	2	2	2	7	100	80
Toluène	2	2	2	2	2	42	2	2	7		20
o-Xylène	2	2	2	2	2	2	42	2	7		
Ethylbenzène	2	2	2	2	2	2	2	42	7		
Alkylat	44	44	44	44	44	44	44	44	44		
Rapport H/C	2.192	2.064	2.061	2.164	2.162	1.656	1.708	1.723	1.954	2.25	1.966

Tableau 3.1. Première matrice de carburants (composée uniquement d'hydrocarbures, *carburants synthétiques*).

La deuxième matrice contient aussi des produits oxygénés ; trois alcools (méthanol, éthanol et isopropanol) et un éther (méthyl-tetrio-butyl-éther). Pour la construire, un seul produit oxygéné est ajouté à la fois au carburant R, en pourcentage de 5 ou 20%. Huit carburants sont ainsi obtenus, quatre en basse et quatre en haute teneur en oxygénés.

	M5	E5	IP5	MT5	M20	E20	IP20	MT20
Composé								
Méthanol	5	0	0	0	20	0	0	0
Ethanol	0	5	0	0	0	20	0	0
Isopropanol	0	0	5	0	0	0	20	0
MTBE	0	0	0	5	0	0	0	20
Carburant R	95	95	95	95	80	80	80	80
Rapport H/C	2.044	2.024	2.014	2.005	2.230	2.139	2.097	2.056
Rapport O/C	0.0279	0.0177	0.0129	0.0079	0.1201	0.0743	0.0534	0.0328
Oxygène (% poids)	3.08	1.98	1.45	0.90	11.89	7.75	5.72	3.60

Tableau 3.2. Deuxième matrice de carburants (hydrocarbures et produits oxygénés, *carburants oxygénés*).

Dans ce rapport, nous appelons *carburants synthétiques* les carburants ne contenant que des hydrocarbures. Les autres sont les *carburants oxygénés*.

L'indice d'octane et les courbes de distillation des carburants sont présentés à l'annexe 5.

3.2.2 ANALYSE DES GAZ D'ÉCHAPPEMENT

Les composés des gaz d'échappement analysés sont les suivants :

-Composés analysés en "continu"

Composé	Méthode
CO	<i>IR</i>
CO₂	<i>IR</i>
O₂	Paramagnétisme
NO_x	Chimiluminescence
HC totaux	<i>FID</i>
HC individuels	<i>GC/FID</i>

-Composés analysés en "discontinu"

Composé	Piégeage	Analyse
Aldéhydes	DNPH / Acétonitrile acidifié	<i>HPLC/UV</i>
Acides Organiques	Eau pure	<i>IC/conductimétrie et GC/FID</i>
Alcools	Eau pure	<i>GC/FID</i>

Des chromatogrammes types des polluants produits par le carburant R à la stoechiométrie sont présentés ici (HC, aldéhydes, alcools et acides organiques).

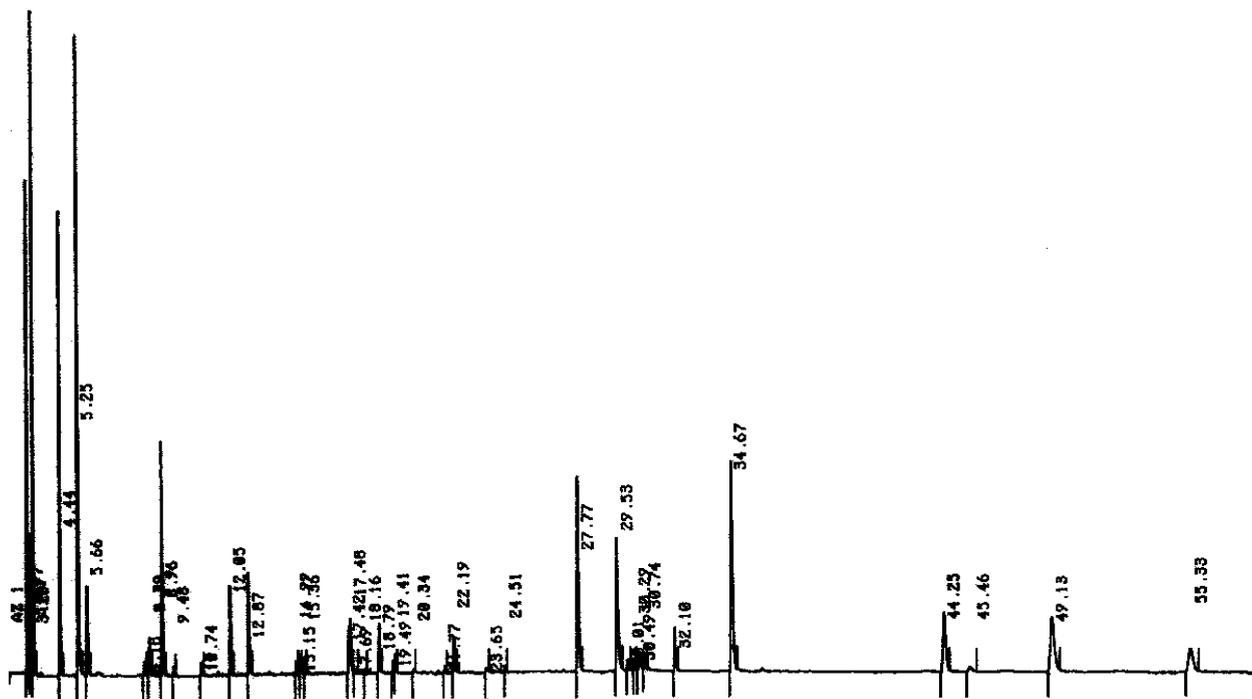


Schéma 3.1. Analyse des hydrocarbures individuels par GC (carburant = R, richesse = 1.0, Conditions analytiques : colonne = PLOT (Al₂O₃/KCl) 50m x 0.32 mm, température d'injecteur = 473 K, du détecteur = 523 K, de la colonne = 353 K pour 2 mins, de 353 K à 473 K avec une pente de 5 K/min. La procédure exacte est décrite dans [Petite 1993]).

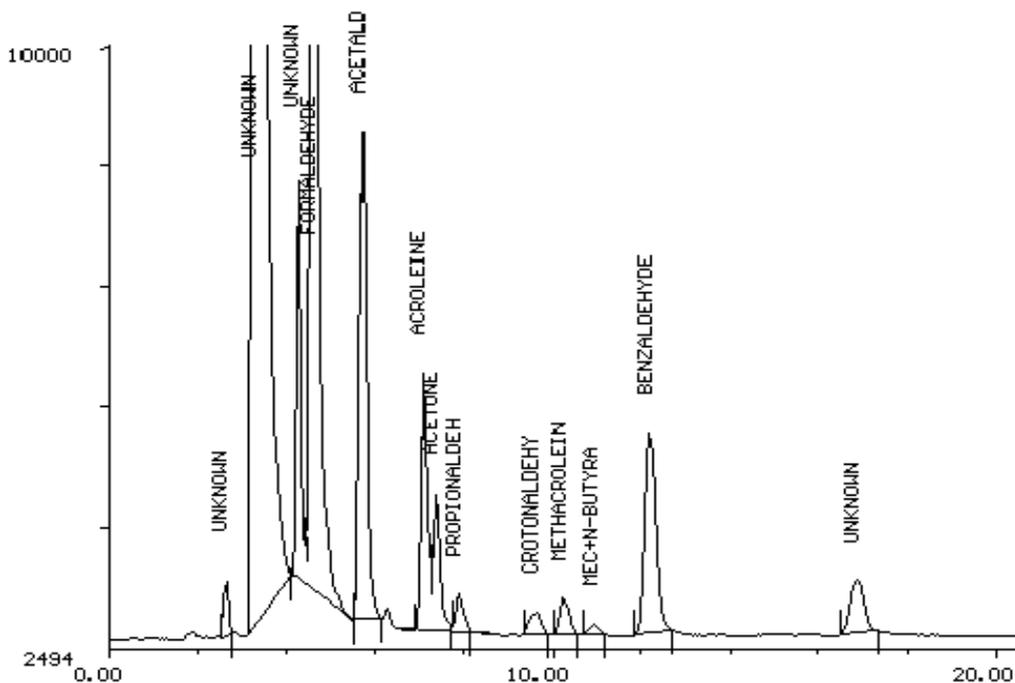


Schéma 3.2. Analyse des aldéhydes par chromatographie liquide (carburant = R, richesse = 1.0, Conditions analytiques : colonne = Zorbax ODS 25 cm x 4.6 mm, éluant 65% (vol) acétonitrile, 35% eau, débit d'éluant = 1 ml/min, détection = UV à 365 nm. La procédure est décrite en détail dans [Lipari 1982]).

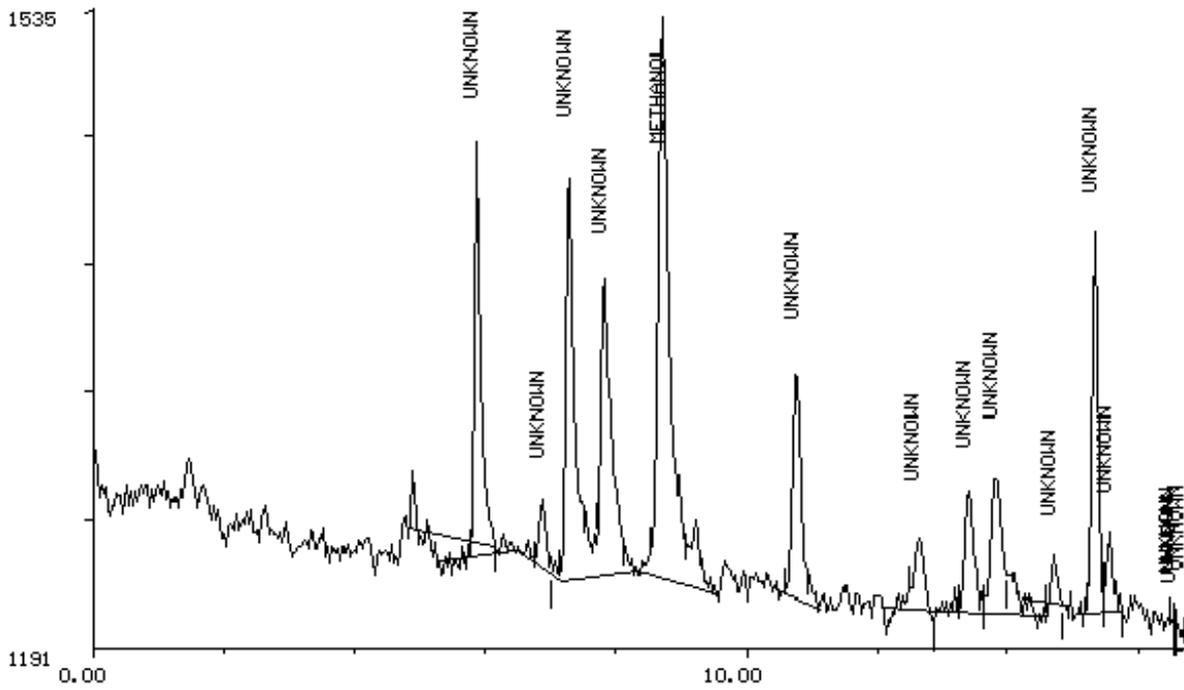


Schéma 3.3. Analyse des alcools par GC (carburant = R, richesse = 1.0, les conditions analytiques sont décrites dans la page 62 de ce rapport).

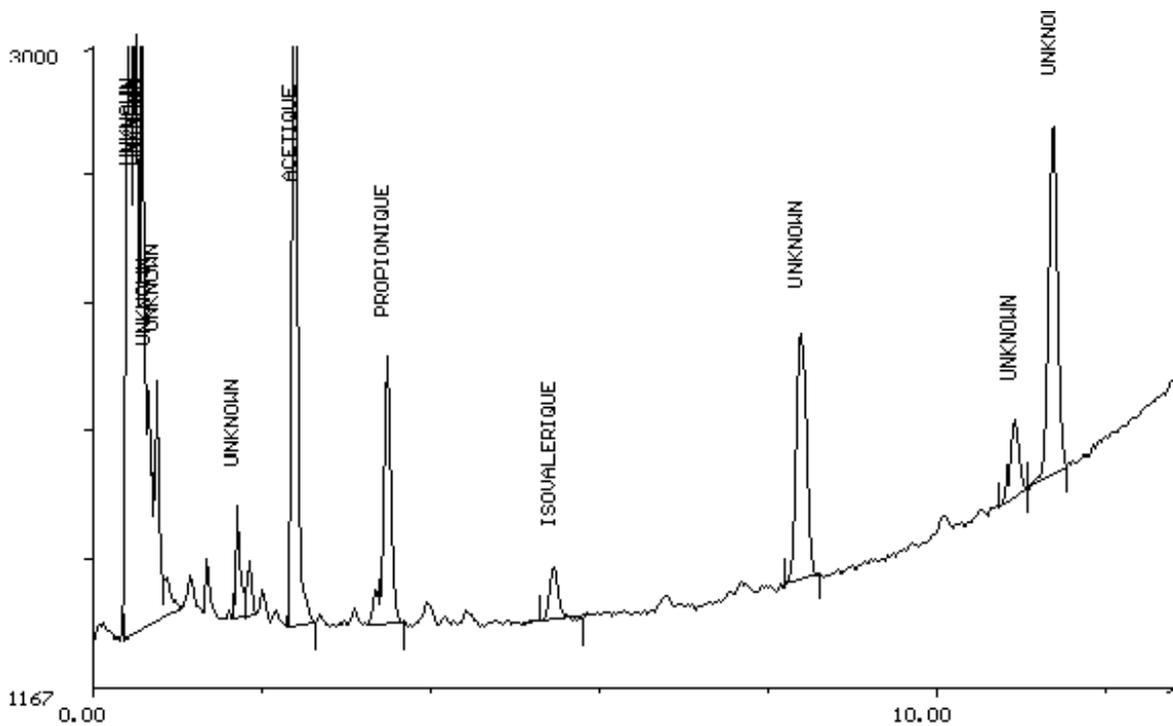
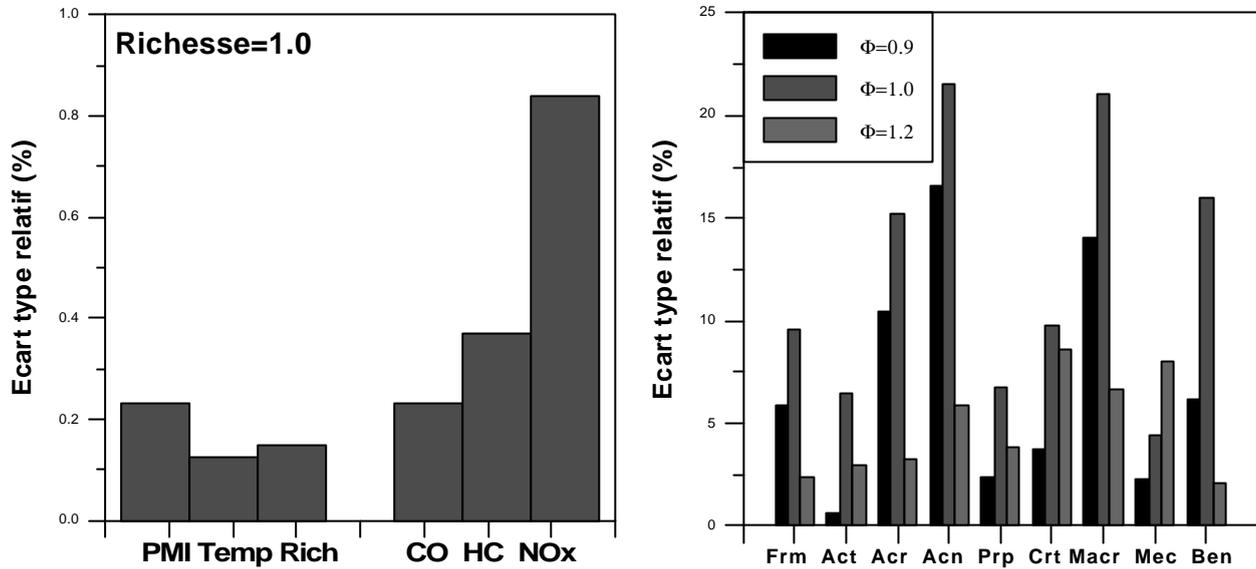


Schéma 3.4. Analyse des acides organiques par GC (carburant = R, richesse = 1.0, les conditions analytiques sont décrites dans la page 76 de ce rapport).

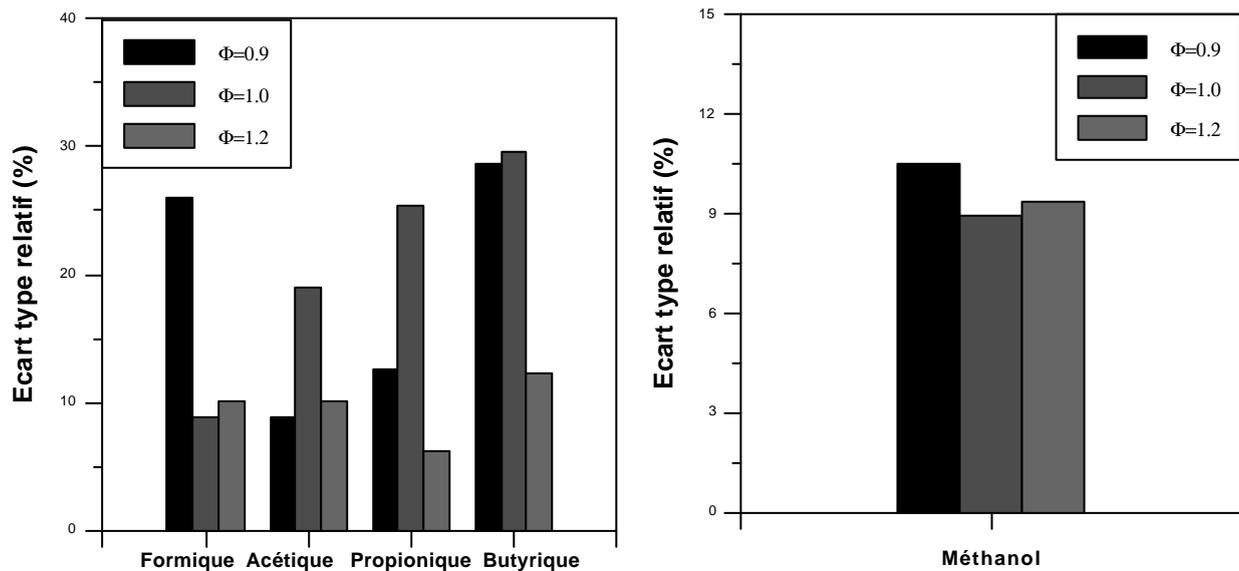
La température des gaz d'échappement est mesurée à 0.07 m de la soupape d'échappement.

3.2.3 TESTS DE REPETABILITE

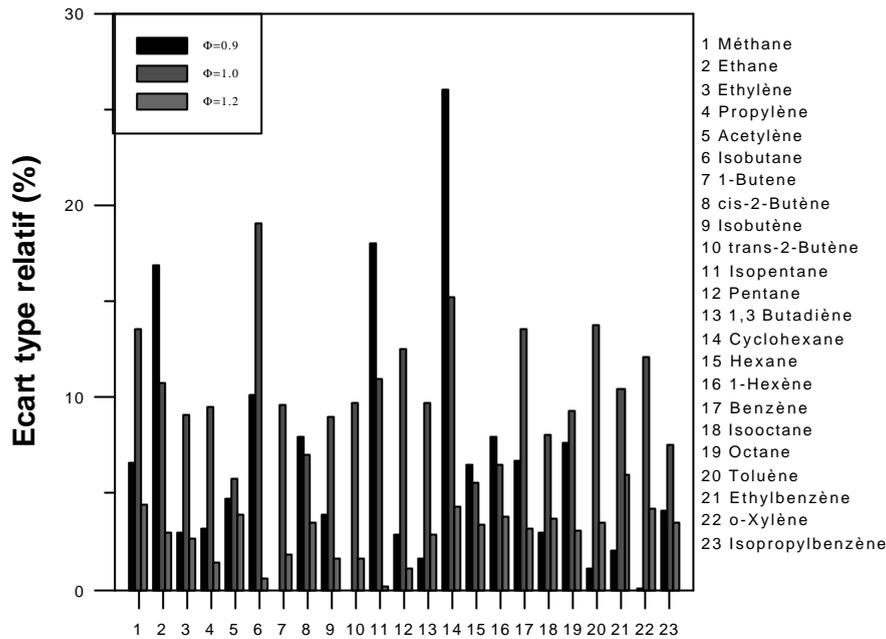
Les tests de répétabilité sont effectués sur le carburant R de référence. Les graphiques suivants présentent l'écart type des paramètres du moteur et des mesures des polluants.



Graphiques 3.1. et 3.2. Variabilité des paramètres du moteur et des polluants réglementés. Répétabilité du prélèvement et de l'analyse des aldéhydes des gaz d'échappement du moteur CFR (carburant = R, richesse = 0.9, 1.0 et 1.2, Frm = formaldéhyde, Act = acétaldéhyde, Acr = acroleine, Acn = acétone, Prp = propionaldéhyde, Crt = crotonaldéhyde, Macr = méthacroleine, Mec = Mec+n-buturaldéhyde, Ben = benzaldéhyde).



Graphiques 3.3 et 3.4. Répétabilité du prélèvement et de l'analyse des acides organiques et des alcools des gaz d'échappement du moteur CFR (carburant = R, richesse = 0.9, 1.0 et 1.2).



Graphique 3.5. Répétabilité de l'analyse des HC individuels des gaz d'échappement du moteur CFR (carburant = R, richesse = 0.9, 1.0 et 1.2).

Remarquons la faible variabilité du moteur ; l'écart type relatif de PMI, de la température d'échappement et de la richesse est de 0.1 à 0.2%. L'analyse des polluants réglementés présente une bonne répétabilité, son écart type relatif est de 0.2 à 0.8% pour la stoechiométrie.

L'ETR des polluants non-réglementés est présenté à trois richesses, 0.9, 1.0 et 1.2. Les valeurs obtenues montrent deux allures :

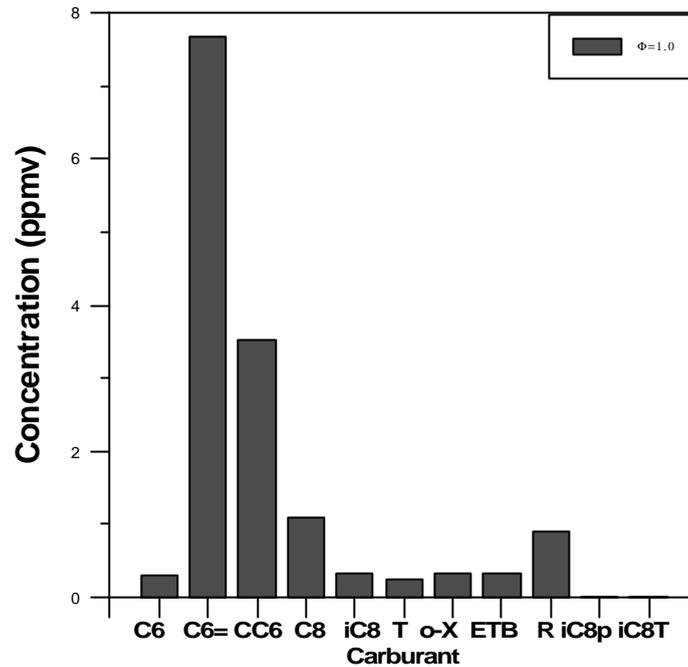
- l'ETR diminue avec la richesse car, les concentrations des produits étant plus élevées, on s'éloigne des limites de détection des appareils,

- l'ETR présente un maximum à la stoechiométrie. En effet, la température de combustion est maximale à ce point de fonctionnement. Un faible déplacement de la richesse provoque donc de grandes variations de température de la flamme et, consécutivement, des produits formés.

La majorité des hydrocarbures individuels présente des ETR inférieurs à 10%, la majorité des aldéhydes à 15% et le méthanol à 12%. Par contre, ceux des acides organiques sont plus élevés ; de 10% pour l'acide formique à 30% pour l'acide butyrique. Le carburant R ne produisant pas d'autres alcools, les ETR de l'éthanol et de l'isopropanol ne peuvent pas être déterminés.

3.3 RESULTATS

Les résultats obtenus étant très volumineux, sont présentés à l'annexe 5. Nous ne présentons ici qu'un graphique type qui présente la concentration de 1-hexène en fonction du carburant, pour la matrice des carburants synthétiques à la stoechiométrie.



Graphique 3.6. Graphique type. Concentration dans les gaz d'échappement du moteur CFR de 1-hexène en fonction du carburant synthétique utilisé (richesse=1.0).

Nous pouvons comparer les concentrations de ce polluant pour les différents carburants. Les carburants qui présentent des barres plus élevées que celle du carburant de référence R, comme les C6= et CC6, favorisent l'émission de ce polluant. Nous pouvons alors conclure que le 1-hexène des gaz d'échappement provient le 1-hexène et le cyclohexane du carburant.

Par contre, d'autres carburants, comme l'iC8p et l'iC8T, ne le produisent pas. Donc l'isooctane et le toluène ne produisent pas de 1-hexène.

4. DISCUSSION - CORRELATIONS ENTRE LA COMPOSITION DES CARBURANTS ET LES EMISSIONS D'UN MOTEUR A ALLUMAGE COMMANDE

4.1 TEMPERATURE DES GAZ D'ECHAPPEMENT

4.2 INFLUENCE DE LA RICHESSE SUR LES EMISSIONS

4.3 EMISSION DES CO₂, CO, HYDROCARBURES TOTAUX, NOX

4.4 RECHERCHE DES PRECURSEURS DES POLLUANTS NON REGLEMENTES

4.4.1 CORRELATIONS QUALITATIVES

4.4.2 CORRELATIONS QUANTITATIVES ET MECANISMES DE FORMATION

4.4.2.1 HYDROCARBURES INDIVIDUELS

4.4.2.2 ALDEHYDES

4.4.2.3 ALCOOLS

4.4.2.4 ACIDES ORGANIQUES

4.5 FACILITE D'OXYDATION DES HYDROCARBURES

4.6 POTENTIEL DE FORMATION D'OZONE

4.7 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous développons une discussion sur les points suivants :

- la température des gaz d'échappement,
- l'influence de la richesse sur les émissions,
- les émissions de CO₂, CO, HC totaux et NO_x en fonction du carburant,
- la recherche des précurseurs des polluants non-réglementés. Les corrélations qualitatives et quantitatives entre la composition du carburant et l'émission de ces composés,
- la facilité d'oxydation des hydrocarbures participant à la composition des carburants,
- le potentiel de formation d'ozone.

4.1 TEMPERATURE DES GAZ D'ECHAPPEMENT

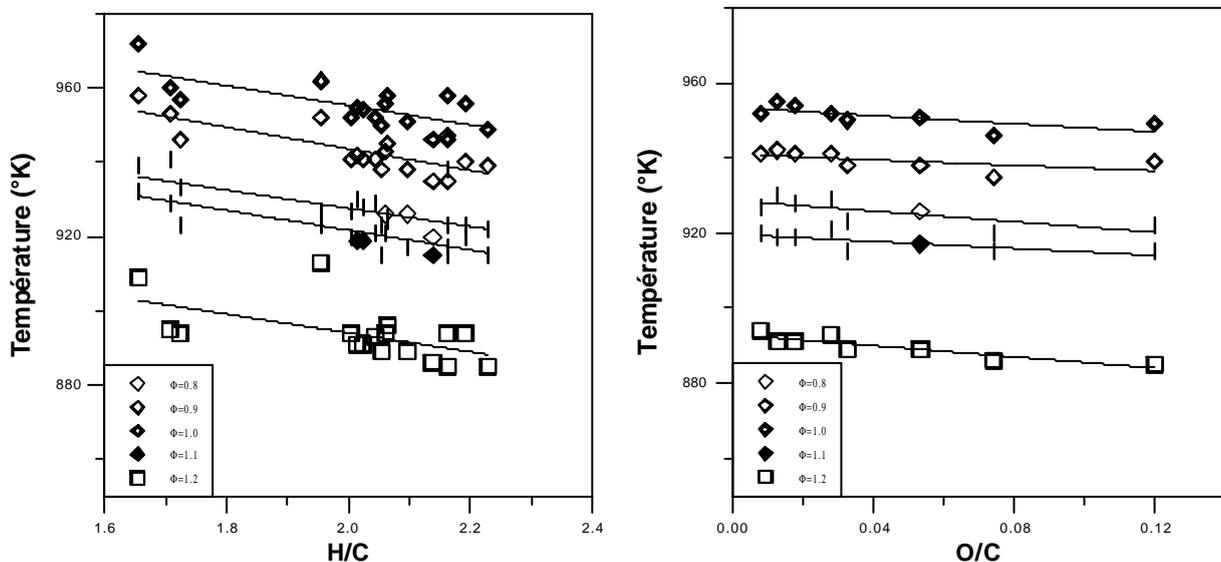
La température des gaz d'échappement ne correspond pas forcément à la température de la flamme, à cause des pertes thermiques et des réactions qui ont lieu dans la première partie de l'échappement.

D'après la littérature, la température de la flamme présente sa valeur maximale à une richesse voisine de 1.0 [Perthuis 1983] ou de 1.1 [Degobert 1992]. Nos résultats indiquent que la température des gaz d'échappement atteint son maximum à la stoechiométrie.

Deux éléments expliquent ce phénomène [Perthuis 1983] :

- pour les mélanges pauvres, par l'augmentation du volume des produits gazeux au sein duquel se dissipe l'énergie produite par la combustion,
- pour les mélanges riches, par l'augmentation des réactions de dissociation qui sont endothermiques.

Le constituant qui augmente la température des gaz d'échappement est le toluène. Tous les autres la diminuent par rapport au carburant R. La température des gaz d'échappement diminuant avec le rapport H/C du carburant, elle n'est que faiblement influencée par le rapport O/C.



Graphiques 4.1. et 4.2. Température des gaz d'échappement du moteur CFR en fonction des rapports H/C et O/C des carburants utilisés.

4.2 INFLUENCE DE LA RICHESSE SUR LES EMISSIONS (DANS LES LIMITES DE 0.8 A 1.2)

D'après les résultats des essais (présentés en détail à l'annexe 5), l'influence de la richesse, dans les limites de 0.8 à 1.2, sur l'émission des produits détectés est examinée.

La vitesse de formation d'un polluant (v_F) est donnée par la formule :

$$v_F = k_o e^{(-E/RT)} [\text{espèce A}]^a [\text{espèce B}]^b,$$

[espèce A] etc., est la concentration des espèces intervenant dans la réaction. Le polluant est aussi consommé à une vitesse v_C .

Dans le cas de faibles richesses, l'excès d'oxygène peut favoriser la formation de espèces intermédiaires oxygénées ou faciliter leur oxydation. Dans le cas de hautes richesses, la concentration des radicaux hydrocarbonés est élevée, et le manque d'oxygène rend leur oxydation plus difficile. La température, maximale à la stoechiométrie, favorise cinétiquement les différentes étapes intermédiaires.

L'influence de la richesse sur la concentration des différents produits de la combustion est par conséquent complexe. Il s'agit d'un compromis entre les concentrations des différentes espèces et la température.

CO₂, CO, O₂, HC, NO_x

Le tableau suivant présente l'influence de la richesse sur les concentrations de ces produits (d'après les résultats présentés à l'annexe 5).

Composé	Influence de la richesse sur la concentration
CO ₂	Maximum à $\Phi=1.0$
CO	Augmente avec la richesse
O ₂	Diminue avec la richesse
HC	Augmente avec la richesse
NO _x	Maximum à $\Phi=0.9$

Tableau 4.1. Influence de la richesse de fonctionnement du moteur CFR sur la concentration des polluants des gaz d'échappement.

Le CO₂ présente un maximum à la stoechiométrie. Il est défavorisé à des richesses plus faibles ou plus élevées, à cause du manque respectif de HC et d'oxygène.

Le CO est favorisé par la richesse suite au manque d'oxygène.

La concentration d'oxygène diminue, à cause de sa plus grande consommation.

Les hydrocarbures totaux sont favorisés, du fait de l'accroissement de leur pourcentage dans le mélange carburé.

Les NOx présentent un maximum de concentration à la richesse 0.9. Le maximum de la température de flamme se situe à la stoechiométrie, mais la concentration de l'oxygène n'y est pas assez élevée. De plus, la puissance maximale du moteur se trouve à la richesse 0.9. C'est pourquoi, la concentration maximale des NOx est légèrement décalée vers les faibles richesses [Degobert 1992, Guibet 1987].

Hydrocarbures individuels

L'émission d'hydrocarbures est favorisée par la richesse, à cause du manque d'oxygène. Toutefois, certains d'entre eux, les isobutane, 1-butène, 1,3 butadiène, et isopentane, présentent un maximum à la richesse 1.1.

Aldéhydes

L'influence de la richesse sur les émissions d'aldéhydes n'est pas homogène. Certains produits sont favorisés, d'autres défavorisés et d'autres encore présentent des maxima à une richesse donnée. Le même produit n'a pas toujours le même comportement ; sa courbe dépend du carburant utilisé. La littérature cite ce phénomène dans le cas de carburants gazeux comme le méthane et le propane [Whitney 1994]. Le tableau suivant résume cette influence.

Composé	Influence de la richesse sur la concentration
Formaldéhyde	Maximum à $\Phi = 0.9$ ou 1.0
Acétaldéhyde	Défavorise, sauf E20 qui la favorise et E5 qui présente un maximum à $\Phi=1.0$
Acroléine	Défavorise ou maximum à $\Phi=0.9$
Acétone	Défavorise, sauf IP5 et IP20 qui la favorisent
Propionaldéhyde	Maximum à $\Phi=1.0$
Crotonaldéhyde	Défavorise
Méthacroléine	Défavorise
MEC + n-Butyraldéhyde	Maximum à $\Phi=1.0$ ou 1.1
Benzaldéhyde	Maximum à $\Phi=1.0$

Tableau 4.2. Influence de la richesse de fonctionnement du moteur CFR sur les émissions des aldéhydes.

Le comportement hétérogène des aldéhydes peut être justifié :

- la faible concentration d'oxygène dans les richesses élevées défavorise la formation des acétaldéhyde, crotonaldéhyde et méthacroléine ;
- le cas d'augmentation des émissions avec la richesse (acétaldéhyde pour les carburants E5 et E20, et acétone pour les carburants IP5 et IP20) s'expliquent par le manque d'oxygène nécessaire à une oxydation complète de l'éthanol et de l'isopropanol. Ces produits ne s'oxydent alors que partiellement en aldéhydes ;
- dans le cas de l'apparition d'une valeur maximale à la stoechiométrie, la température de la flamme (dépendante de la richesse et du carburant utilisé) doit certainement jouer un rôle. D'après la littérature et dans le cas d'un moteur Diesel, le formaldéhyde apparaît dans la région où la température

de la flamme est la plus élevée [Ishiguro 1993]. Cependant, une autre référence bibliographique indique que l'HCHO diminue avec la richesse [Degobert 1992].

Ces paramètres (concentration d'oxygène et température de combustion) jouent un rôle combiné sur l'émission des aldéhydes. Pour cette raison, la courbe de concentration d'un produit suivant la richesse dépend du carburant utilisé.

Alcools

Le méthanol, dans le cas de carburants synthétiques, présente une concentration maximale à la richesse 1.0. La formation de ce produit doit être favorisée par les mêmes paramètres que pour les aldéhydes.

En ce qui concerne les carburants oxygénés, les trois alcools détectés sont favorisés par la richesse (à cause de l'augmentation de la quantité de produit imbrûlé).

Acides

Les acides sont, en général, défavorisés par la richesse ou présentent un maximum à la stoechiométrie. La formation de ces composés doit être favorisée par les mêmes paramètres que pour les autres polluants oxygénés.

Composé	Influence de la richesse sur la concentration
Formique	Défavorise
Acétique	Défavorise ou maximale à $\Phi=1.0$
Propionique	Maximale à $\Phi=1.0$
Butyrique	Maximale à $\Phi=1.0$
Acrylique	Défavorise
Isovalérique	Favorise

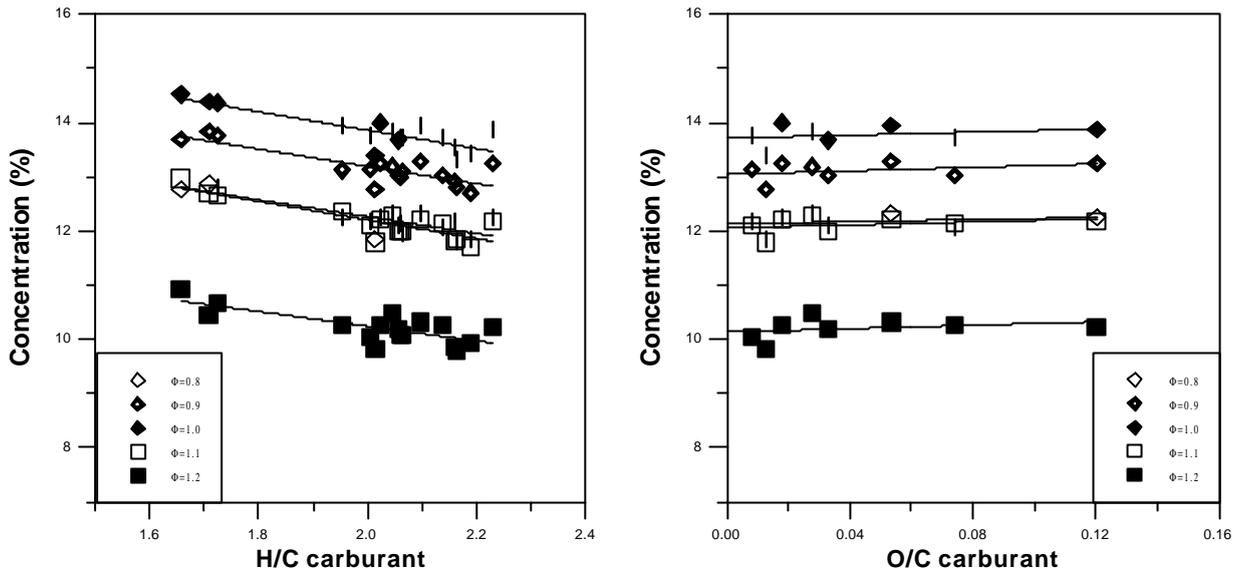
Tableau 4.3. Influence de la richesse de fonctionnement du moteur CFR sur les émissions des acides organiques.

4.3 EMISSION DES CO₂, CO, HC TOTAUX, NOX

Nous abordons maintenant les résultats concernant l'émission des polluants "classiques" (CO₂, CO, HC totaux, NOx).

CO₂

Les aromatiques augmentent légèrement la concentration de CO₂. Par contre, l'isooctane produit les plus faibles quantités. En traçant la concentration du CO₂ en fonction des rapports H/C et O/C du carburant, les graphiques 4.3 et 4.4 sont obtenus.

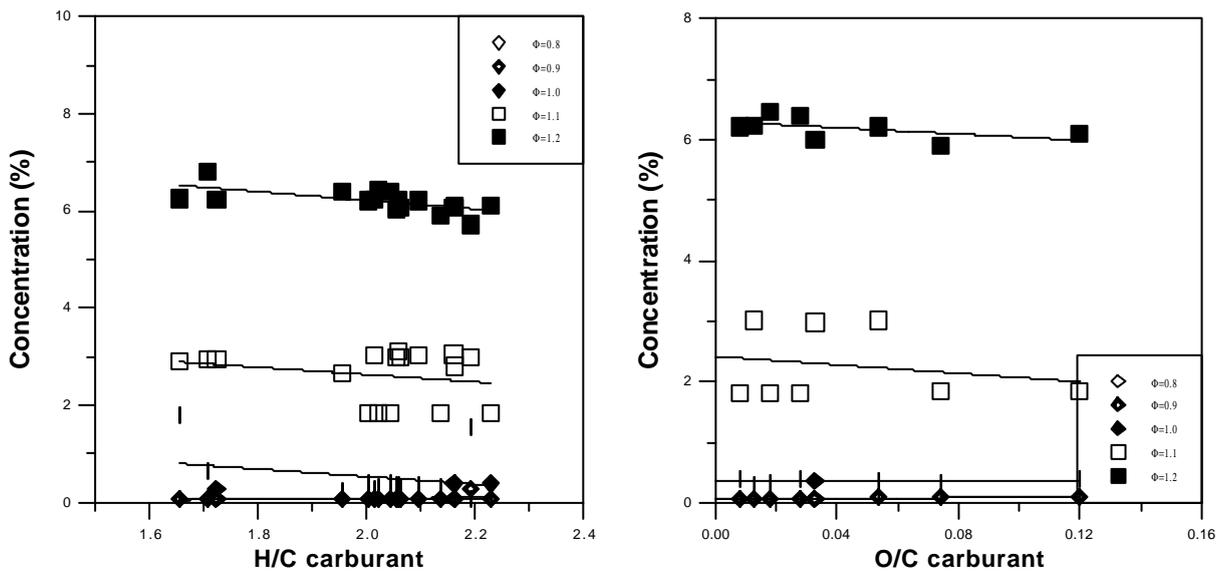


Graphiques 4.3. et 4.4. Concentration du CO₂ des gaz d'échappement du moteur CFR en fonction des rapports H/C et O/C des carburants utilisés.

On constate que le CO₂ diminue avec le rapport H/C mais n'est pas influencé par le rapport O/C.

CO

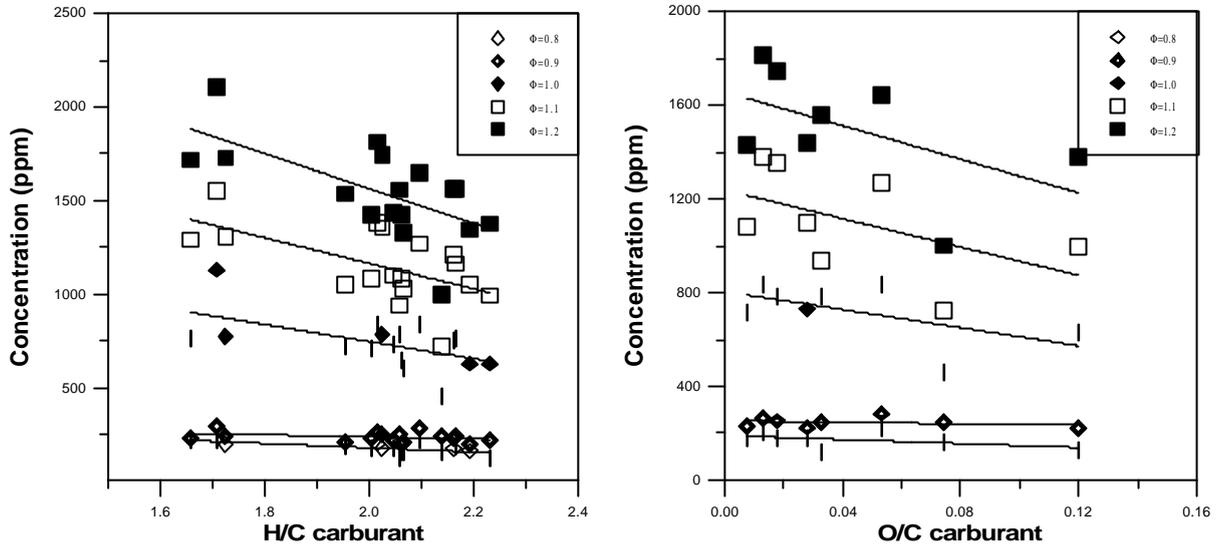
Les aromatiques favorisent l'émission de CO ; l'isooctane, le 1-hexène et les oxygénés la défavorisent. Ces résultats ont déjà été publiés dans la littérature [Noorman 1993, Petit 1993]. Les graphiques suivants présentent les corrélations entre la concentration de CO et les rapports H/C et O/C des carburants. On s'aperçoit que le CO diminue avec les rapports H/C et O/C.



Graphiques 4.5. et 4.6. Concentration du CO des gaz d'échappement du moteur CFR en fonction des rapports H/C et O/C des carburants utilisés.

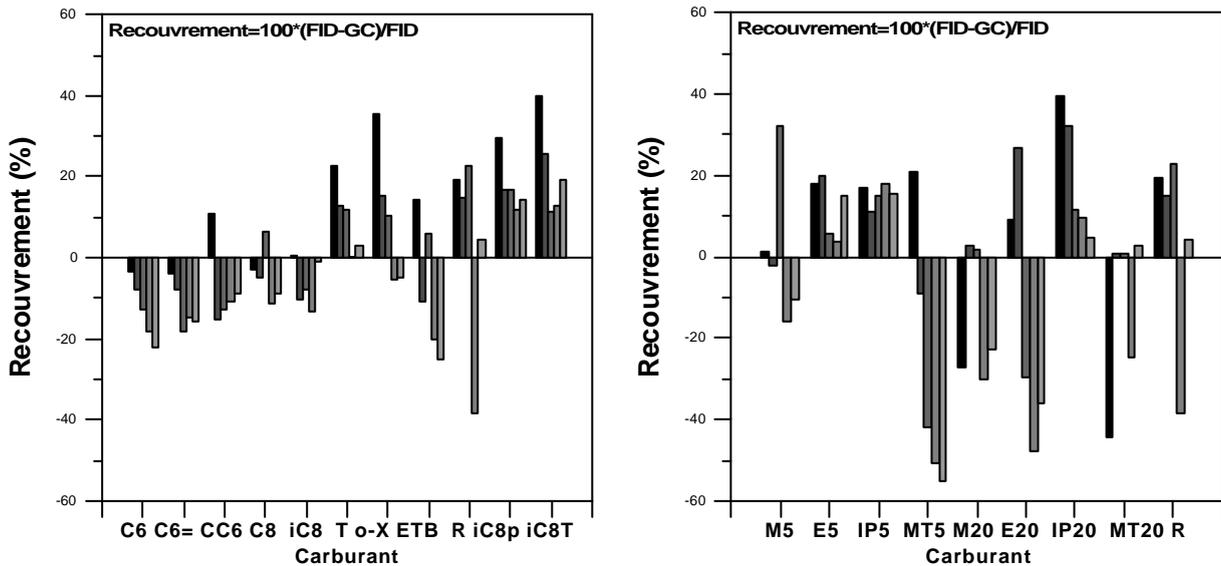
Hydrocarbures totaux

Les HC totaux sont favorisés par les aromatiques et défavorisés par les oxygénés. Ils diminuent donc avec les rapports H/C et O/C des carburants. Ce résultat concorde avec la littérature [Petit 1993, Neimark 1994].



Graphiques 4.8. et 4.9. Concentration des HC totaux des gaz d'échappement du moteur CFR en fonction des rapports H/C et O/C des carburants utilisés.

Il faut noter que la comparaison des valeurs des HC totaux déterminés par *FID* ou par l'addition de tous les composés individuels, déterminés par *GC/FID*, présente de grandes différences (graphiques 4.10 et 4.11).



Graphiques 4.10. et 4.11. Recouvrement de l'analyse des HC totaux par *FID* et *CG*. La définition de cette grandeur est présentée dans les graphiques.

Deux éléments peuvent expliquer ces différences :

I. la somme des HC individuels ne tient pas compte des aldéhydes, des alcools, des acides organiques et des autres produits oxygénés détectés par *FID*,

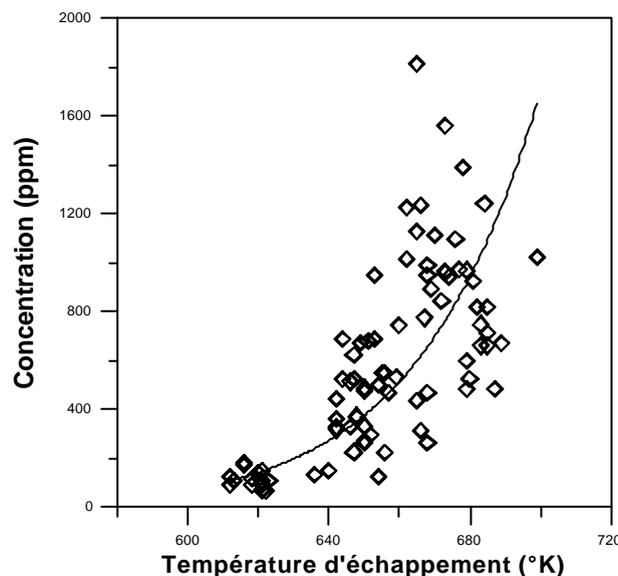
II. la *GC* ne détecte pas correctement les HC lourds situés à la limite de détection ou bien restés dans la colonne.

NO_x

Les composés favorisant les NO_x sont l'hexane, le toluène, et l'éthylbenzène. Ces résultats concordent avec la littérature [Jeffrey 1993]. Les plus faibles concentrations proviennent du 1-hexène et de l'o-xylène. Le premier résultat est en accord avec la littérature [Morgan 1993], le second non ; il y est indiqué que les aromatiques favorisent les NO_x [Jeffrey 1993].

L'addition des composés oxygénés diminue les NO_x par rapport au carburant R. Cependant, la littérature indique aussi le contraire [Neimark 1994]. La diminution maximale correspond aux carburants à faible teneur en oxygénés (en accord avec la littérature [Stump 1994]).

Les NO_x augmentent avec la température des gaz d'échappement (graphique 4.7). Mais, il faut tenir compte de la concentration d'oxygène pour obtenir une corrélation plus visible [Degobert 1992].



Graphique 4.7. Concentration des NO_x en fonction de la température des gaz d'échappement du moteur CFR.

4.4 RECHERCHE DES PRECURSEURS DES POLLUANTS NON REGLEMENTES

Nous abordons maintenant la partie centrale de ce rapport. Pour chaque polluant non réglementé analysé, les corrélations qualitatives et quantitatives entre la composition du carburant et ses émissions sont présentées. A partir de ces données, des mécanismes possibles de formation de ces polluants peuvent être proposés.

Les corrélations qualitatives sont présentées d'abord, sous forme de tableaux. Ces tableaux contiennent, pour chaque composé des gaz d'échappement, les composants des carburants qui favorisent sa formation. Ils résument les graphiques présentés à l'annexe 5.

Les corrélations quantitatives font l'objet du paragraphe suivant. Dans un premier temps, pour chaque composé des gaz d'échappement et pour chaque richesse, les coefficients et les paramètres statistiques des corrélations monolinéaires et multilinéaires sont calculés. Par la suite, le meilleur modèle est validé, la contribution de chaque composant du carburant à la formation du polluant est calculée, et le schéma de formation est proposé.

4.4.1 CORRELATIONS QUALITATIVES

I. Hydrocarbures individuels

Le tableau 4.4 présente, par ordre décroissant d'influence, les composants des carburants (hydrocarbures ou composés oxygénés) qui favorisent la formation de chaque polluant. On peut faire les remarques suivantes en fonction du polluant et du composant du carburant (les références bibliographiques qui ont déjà présenté ce résultat sont indiquées ; les autres remarques proviennent de notre travail).

- Les résultats du méthane et de l'éthane ne sont pas très fiables. Les pics de ces composés sont mal intégrés, malgré la bonne séparation.

- L'éthylène est favorisé par l'octane [Petit 1993], l'hexane, le 1-hexène, le cyclohexane [Harpster 1995], l'isooctane, l'éthanol et l'isopropanol.

- L'acétylène est favorisé par l'octane, l'isooctane, le cyclohexane, le MTBE et, contrairement aux résultats indiqués par la littérature [Kameoka 1994], l'éthylbenzène.

- Le propane et le butane n'apparaissent dans les gaz d'échappement qu'à des richesses très élevées, et encore, en quantités très faibles (<1ppm).

- Le propylène est favorisé par les isooctane, 1-hexène, octane, hexane, isopropanol et MTBE.

- L'isobutane est favorisé par l'isooctane et le MTBE.

- L'1-butène est favorisé par l'octane, l'hexane, le 1-hexène et l'isooctane.

- L'isobutène est un produit des isooctane [Petit 1993] et MTBE [Harpster 1995].

- Les résultats des cis-2-butène, trans-2-butène et pentane ne peuvent être évalués avec certitude à cause de leurs faibles concentrations (<1 ppm). Cependant, l'o-xylène favorise la formation de deux premiers.

- Le 1,3 butadiène est favorisé par le cyclohexane [Petit 1993] et le 1-hexène.

- L'isopentane est favorisé par l'isooctane.

- L'hexane, le cyclohexane, l'octane, l'isooctane, l'o-xylène et l'éthylbenzène [Kameoka 1994] présents dans les gaz d'échappement sont des hydrocarbures imbrûlés du carburant. Par contre, le 1-hexène, le benzène et le toluène ont aussi d'autres sources de formation :

- le 1-hexène est également favorisé par le cyclohexane ;
 - le benzène est un produit des aromatiques et du cyclohexane du carburant [Petit 1993], et non de l'isooctane [Harpster 1995] ;
 - le toluène est aussi favorisé par l'o-xylène et l'éthylbenzène du carburant [Kameoka 1994].
- L'isopropylbenzène est un produit de l'éthylbenzène du carburant.

Polluant	Hydrocarbures	Oxygénés
Ethylène	C8, C6, C6=, CC6, iC8	E, IP
Acétylène	C8, iC8, CC6, ETB, o-X	MT
Propylène	iC8, C6=, C8, C6	IP, MT
Isobutane	iC8	MT
1-Butène	C8, C6, C6=, iC8	
Isobutène	iC8	MT
cis-2-Butène	o-X	
trans-2-Butène	o-X	
1,3-Butadiène	CC6, C6=	
Isopentane	iC8	
Hexane	C6	
1-Hexène	C6=, CC6	
Cyclohexane	CC6	
Octane	C8	
Isooctane	iC8	
Benzène	Aromatiques, CC6	
Toluène	T, o-X	
o-Xylène	o-X	
Ethylbenzène	ETB	
Isopropylbenzène	ETB	

Tableau 4.4. Présentation des composants des carburants utilisés qui favorisent la formation de chaque hydrocarbure des gaz d'échappement du moteur CFR.

II. Aldéhydes et cétones

	Hydrocarbures	Oxygénés
Formaldéhyde	C8, iC8	Tous
Acétaldéhyde	C8, C6=, C6	E, IP
Acroléine	C6=, C8	
Acétone	C6, iC8, C8	IP
Propionaldéhyde	C6, C8	
Crotonaldéhyde	C6=, CC6, C8, C6	
Méthacroléine	iC8	
MEC+n- Butyraldéhyde	C8, iC8, C6, ETB	
Benzaldéhyde	T, ETB, o-X	

Tableau 4.5. Présentation des composants des carburants utilisés qui favorisent la formation de chaque aldéhyde des gaz d'échappement du moteur CFR.

La lecture du tableau 4.5 nous amène à formuler les remarques suivantes :

- Le formaldéhyde est favorisé par le n-octane, l'isooctane, et les oxygénés.
- L'acétaldéhyde est favorisé par les C8, C6=, C6, E et IP.
- L'acroléine est favorisée par les C6=, C8.
- L'acétone par les C6, iC8 [Petit 1993], C8, IP.
- Le propionaldéhyde par les C6, C8.
- Le crotonaldéhyde par les C6=, CC6, C8, C6.
- Le méthacroléine par l'isooctane [Petit 1993].
- Les MEC+n-butyraldéhyde par les C8, iC8, C6, ETB.
- Le benzaldéhyde par les aromatiques [Petit 1993].

III. Alcools

	Hydrocarbures	Oxygénés
Méthanol	iC8, C6	M, MT
Ethanol		E
Propanol		IP

Tableau 4.6. Présentation des composants des carburants utilisés qui favorisent la formation de chaque alcool des gaz d'échappement du moteur CFR.

Le méthanol est essentiellement un produit du méthanol imbrûlé contenu dans le carburant [Williams 1990]. Il est aussi produit par le MTBE [Stump 1994], l'isooctane et l'hexane. L'éthanol et l'isopropanol sont respectivement produits par les carburants éthanolés et isopropanolés. D'après la littérature, le MTBE produirait de l'éthanol [Stump 1994], mais nous ne l'avons pas constaté. Le MTBE à 20% dans le carburant produit de traces d'isopropanol.

IV. Acides

	Hydrocarbures	Oxygénés
Formique	C8, T, ETB	Tous
Acétique		E, IP
Propionique	Aromatiques	
Butyrique	o-X	
Acrylique		
Isovalérique	o-X, ETB	

Tableau 4.7. Présentation des composants des carburants utilisés qui favorisent la formation de chaque acide organique des gaz d'échappement du moteur CFR.

Nous pouvons faire les commentaires suivants :

- L'acide formique est favorisé par l'octane, le toluène, l'éthylbenzène et les oxygénés.
- L'acide acétique est surtout favorisé par l'éthanol et l'isopropanol.
- L'acide propionique par les aromatiques.
- L'acide butyrique par l'o-xylène.
- Les concentrations des acides acrylique et isovalérique à la stoechiométrie sont trop faibles pour que les résultats soient fiables. Cependant, l'acide isovalérique est favorisé par l'o-xylène et l'éthylbenzène.

4.4.2 CORRELATIONS QUANTITATIVES ET MECANISMES DE FORMATION

Après la présentation des corrélations qualitatives entre la composition du carburant et les polluants, nous poursuivons avec les corrélations quantitatives et les voies de formation des polluants.

4.4.2.1. HYDROCARBURES INDIVIDUELS

Les hydrocarbures légers (méthane, éthane, éthylène, acétylène et propylène) sont les produits finaux d'une série de réactions. Même si certains composants du carburant favorisent tel ou tel polluant, la composition du carburant avec les émissions ne peut pas être corrélée facilement.

Nous ne tenons pas compte non plus du propane et du butane, dont les concentrations dans les gaz d'échappement sont trop faibles. Les 2-butènes (cis et trans), en faibles concentrations également (inférieures à 1 ppm), ne donnent pas de *bons* modèles, quelle que soit la richesse et la combinaison des composants des carburants ; l'isobutane, le pentane et l'isopentane non plus. Nous nous intéressons donc aux corrélations et aux mécanismes de formation des autres polluants.

Pour chaque polluant, nous présentons, sous forme de tableaux, les coefficients a_i des équations du type $E = \sum a_i C_i$; E étant la concentration du polluant à l'échappement et C_i les teneurs des composants du carburant. Puis, deux graphiques sont proposés, la validation du modèle par le carburant R et par la comparaison de l'ensemble des points théoriques et mesurés¹. Si le modèle est *bon*, et qu'il est validé par les deux graphiques, il est accepté. Sinon il est rejeté.

Par la suite un tableau est présenté. Il présente les coefficients du modèle à la stoechiométrie et ces coefficients normalisés (divisés par le plus petit). Il présente aussi le pourcentage de contribution de chaque composant du carburant (dans le cas de teneurs égales) à la formation du polluant.

Le schéma de formation de chaque polluant est présenté par la suite. Des mécanismes entiers, ou certaines de leurs étapes, sont souvent décrits dans la littérature ; la référence est alors citée. Les conclusions résultant de notre travail sont présentées en italique afin d'être différenciées.

A la fin du chapitre (pages 142-146), ces schémas sont présentés sous forme de dessins, afin de faciliter leur lecture.

¹Le graphique de validation du modèle par le carburant R présente, pour chaque richesse, deux barres qui correspondent aux valeurs prévues par le modèle et celles mesurées. Chaque barre présente trois valeurs : la minimale, la moyenne et la maximale, qui sont calculées pour une région de confiance de 95%. La formule utilisée est présentée à l'annexe 3.

Dans la légende du second graphique, nous faisons apparaître l'équation de la droite des moindres carrés. Plus cette équation est proche de $y=x$ et plus le modèle est bon.

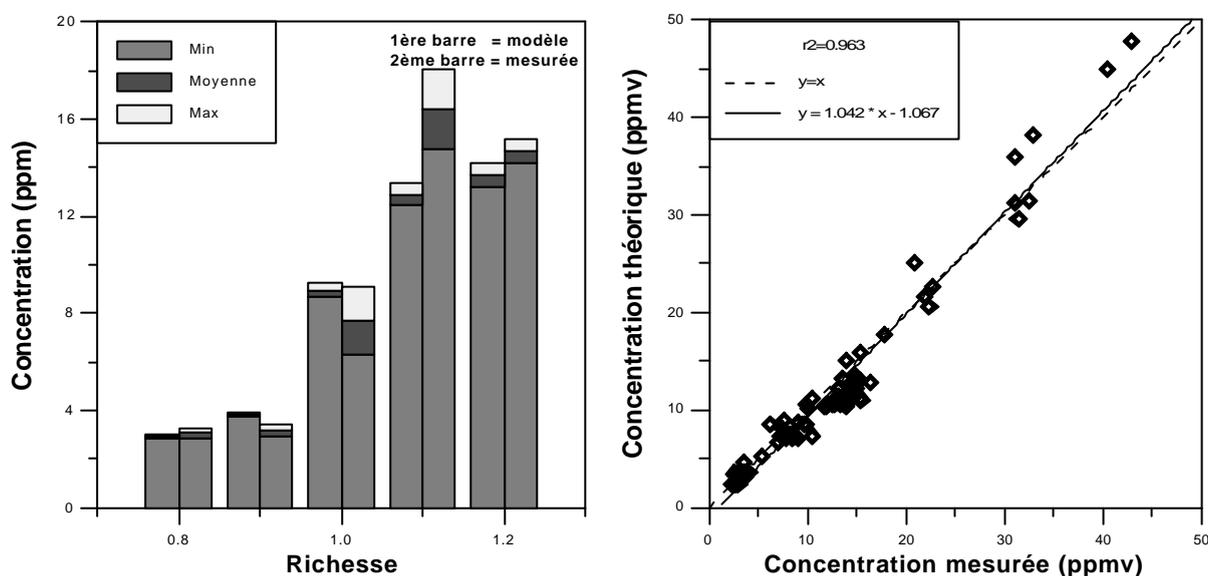
Isobutène

L'isobutène est favorisé par l'isooctane et le MTBE. La régression multilinéaire, basée sur ces deux composants du carburant est $Isobutène = a \text{ isooctane} + b \text{ MTBE}$.

Φ	r^2	a	b
0.8	0.991	0.1025	0.1415
0.9	0.992	0.1330	0.1843
1	0.983	0.3135	0.5269
1.1	0.981	0.4512	0.5662
1.2	0.978	0.4799	0.582

Tableau 4.8. Coefficients et r^2 de la régression multilinéaire d'isobutène en fonction de la richesse.

Les r^2 du modèle sont très élevés (supérieurs à 0.98). Le carburant R, et la comparaison de l'ensemble des points, valident ce modèle, comme cela est présenté sur les graphiques suivants.



Graphiques 4.12. et 4.13. Isobutène. Validation du modèle multilinéaire par le carburant R et par la comparaison de l'ensemble des points.

La contribution des deux composants à l'émission d'isobutène à la stoechiométrie est :

Composé	MTBE	iC8
Coefficient	0.5269	0.3135
Coefficient normalisé	1.68	1
Pourcentage	62.7	37.3

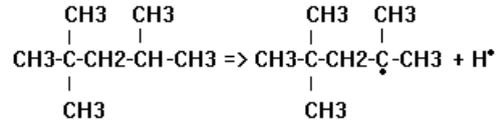
Tableau 4.9. Coefficients de la régression multilinéaire d'isobutène à la stoechiométrie.

A la stoechiométrie, le MTBE produit donc 1.7 fois plus d'isobutène que l'isooctane, ou le 63% d'isobutène provient du MTBE et le 37% par l'isooctane (pour des teneurs égales de ces composés).

D'après les résultats obtenus et les observations de la littérature [Axelson 1986, Bower 1993, Dagaut 1994, Dryer 1986, Hapster 1995], le mécanisme de formation de l'isobutène serait le suivant (schémas 4.12 et 4.13 à la fin du chapitre).

A partir de l'isooctane

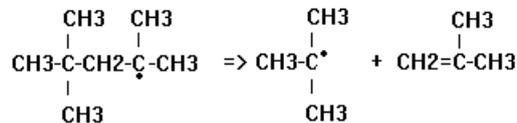
L'isooctane forme un radical isooctyl par extraction d'un atome d'hydrogène, de préférence tertiaire [March 1992].



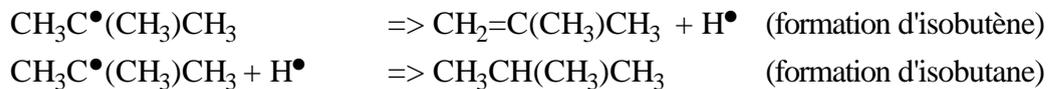
Ce radical peut être aussi secondaire, ou primaire :



Le radical tertiaire se décompose en deux morceaux plus simples (radical isobutyl et isobutène) suivant les règles de la β -scission.



Le radical tertiobutyl se décompose plutôt en un radical méthyle et un propylène [Curran 1992]. Nous savons par ailleurs que les radicaux C_xH_y peuvent perdre un hydrogène pour former une double liaison ou se combiner avec un hydrogène pour former un alcane [Chakir 1988, 1989, Warnatz 1984]. *Il est donc possible, à partir du radical tertiobutyle, d'obtenir de l'isobutène ou de l'isobutane respectivement par l'extraction ou la combinaison avec un hydrogène.*



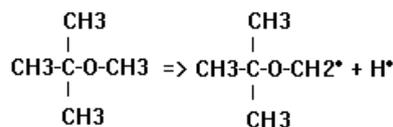
Les radicaux secondaires forment en majorité un méthyle et du 2,4 diméthyl pentène ou du 2,2 diméthyl pentène [Dryer 1986].

Les radicaux primaires se décomposent au même endroit que les tertiaires, pour donner les mêmes produits (isobutène et tertiobutyl) ; ils peuvent aussi donner du propylène et un radical neo-pentylène. Ce dernier se décompose en un méthyl et un isobutène [Dryer 1986].

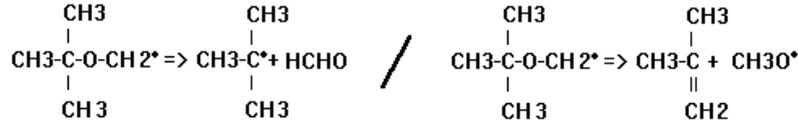
A haute température, l'isooctane peut donner directement des radicaux tC_4H_9 et iC_4H_9 ou $\text{neoC}_5\text{H}_{11}$ et iC_3H_7 , qui continuent à réagir comme auparavant [Westbrook 1988].

A partir du MTBE

Ce composé perd initialement un hydrogène. La liaison C-H du méthyle est plus faible que celle du tertiobutyl [Curran 1992].



Le radical formé se décompose en deux morceaux plus simples, le radical tertiobutyl et le formaldéhyde, ou l'isobutène et le radical $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ [Bower 1993, Curran 1992].



Le radical $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$ peut donner de l'isobutène par extraction d'un atome hydrogène.

Un autre chemin est celui de la décomposition directe du MTBE, pour donner une molécule d'isobutène et du méthanol [Curran 1992, Norton 1990].



1-Butène

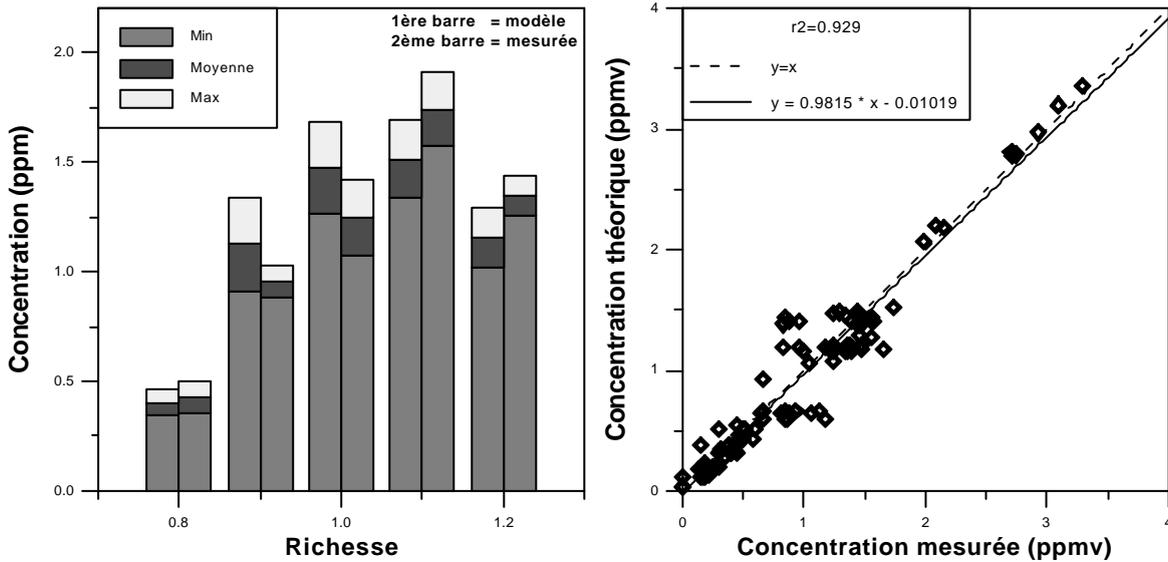
Le 1-butène est favorisé par le n-hexane, le 1-hexène, le n-octane et l'isooctane. L'équation est :

$$1\text{-Butène} = a \text{ hexane} + b \text{ 1-hexène} + c \text{ n-octane} + d \text{ isooctane.}$$

Φ	r^2	a	b	c	d
0.8	0.965	0.02689	0.00548	0.02340	0.00040
0.9	0.978	0.03153	0.00683	0.03019	0.02260
1.0	0.963	0.05336	0.03834	0.05791	0.01490
1.1	0.974	0.05376	0.03831	0.06341	0.01487
1.2	0.971	0.05470	0.03660	0.06920	0.00115

Tableau 4.10. Coefficients et r^2 de la régression multilinéaire du butène-1 en fonction de la richesse.

Ce modèle est validé par le carburant R et la comparaison de l'ensemble des points.



Graphiques 4.14. et 4.15. 1-Butène. Validation du modèle multilinéaire par le carburant R et par l'ensemble des points.

Pour la richesse 1.0, la contribution des quatre composés à la formation du 1-butène est:

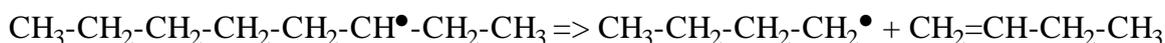
Composé	nC8	nC6	1-hexène	iC8
Coefficient	0.05791	0.05336	0.03834	0.01490
Coefficient normalisé	3.89	3.58	2.57	1
Pourcentage	35.2	32.4	23.3	9.1

Tableau 4.11. Coefficients de la régression multilinéaire du 1-butène ($\Phi=1.0$).

L'octane est majoritairement responsable de la formation du 1-butène à la stoechiométrie, suivi par l'hexane, le 1-hexène et l'isooctane.

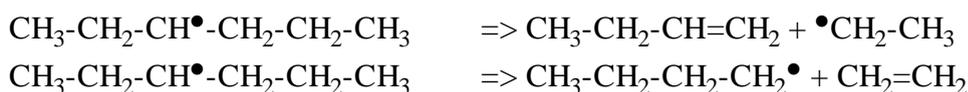
D'après ces résultats, le mécanisme de formation du 1-butène serait le suivant (schémas 4.8, 4.9 et 4.11 à la fin du chapitre).

1. Le n-octane donne un radical octyl. Le 1-butène se forme alors si le radical octyl a son électron libre au troisième carbone [Axelson 1986].



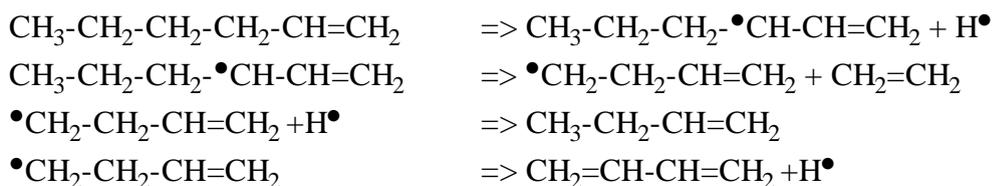
Par la suite, le radical $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2^\bullet$ peut donner du 1-butène par extraction d'un hydrogène [Chakir 1989], ou du butane par addition d'un hydrogène, ou encore se rompre en morceaux plus petits [Chakir 1989]. *Le butane n'existant qu'en très faibles quantités dans les gaz d'échappement, nous concluons que soit le deuxième chemin n'est pas favorisé, soit que le butane se décompose très vite en produits plus simples.*

2. Un mécanisme analogue à celui du n-octane est valable pour l'hexane. Ce dernier, forme des radicaux secondaires [March 1992] en position 2 et 3. Le 3-hexyl donne du 1-butène ou un radical $\text{C}_4\text{H}_7^\bullet$ pouvant former du 1-butène par extraction d'un atome hydrogène,



tandis que le 2-hexyl se fragmente en produits à trois atomes de carbone [Chakir 1992].

3. Le 1-hexène, comme toutes les oléfines, perd de préférence un hydrogène en position allylique et forme le 3-hexenyl [Chakir 1992]. Ce phénomène est attribué à la stabilité du radical allylique pour des raisons de résonance [March 1992, Benson 1976]. Ensuite, par β -scission, il forme un radical $\text{C}_4\text{H}_7^\bullet$ qui se combine avec un hydrogène pour donner du 1-butène, ou perd un hydrogène pour former du 1,3 butadiène [Chakir 1988, 1989].



Une attaque d'O ou d'OH sur le 1-hexène peut donner directement un radical C_4H_7 (et un éthylène) ou du 1-butène (et un radical C_2H_3) [Chakir 1992]. Un autre chemin est celui de l'addition d'un hydrogène

à l'hexène pour former du C_6H_{13} lequel se décompose en éthylène et en un radical C_4H_9 primaire [Chakir 1992]. Ce dernier perd un hydrogène et forme le 1-butène [Chakir 1989].

4. Le mécanisme réactionnel à partir de l'isooctane est plus complexe. Ce composé donne un radical isooctyl, qui se décompose en donnant principalement de l'isobutène et un radical isobutyl. Ce dernier doit subir une migration du groupe méthyle avant de former du 1-butène.

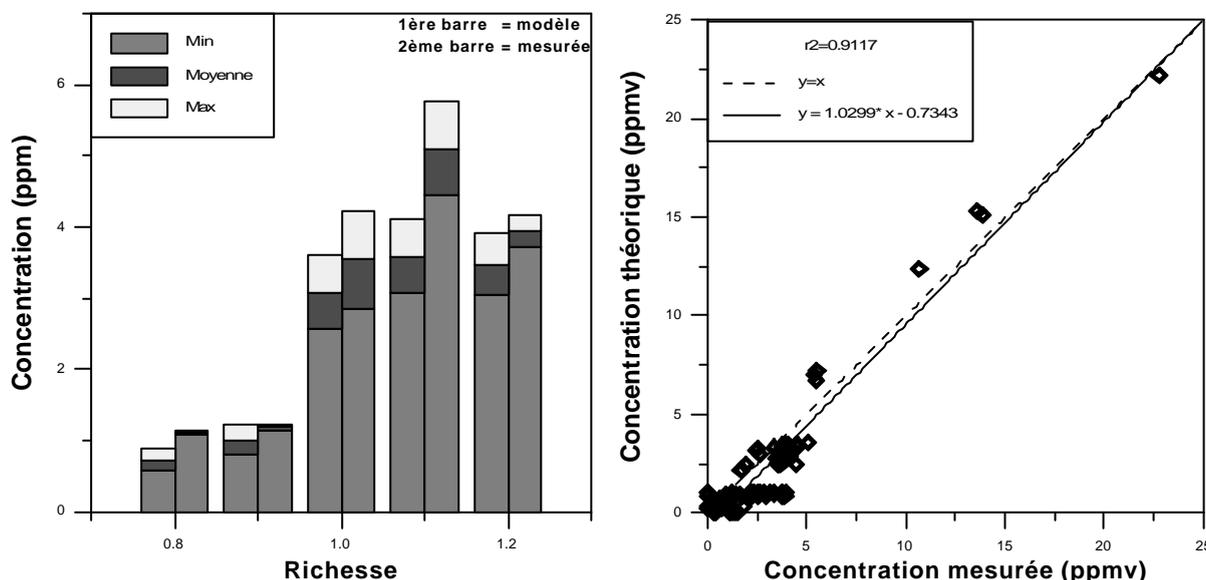
1,3 Butadiène

Le 1,3 butadiène est produit par les carburants C6= et CC6. L'équation est :

$$1,3 \text{ Butadiène} = a \text{ 1-hexène} + b \text{ cyclohexane.}$$

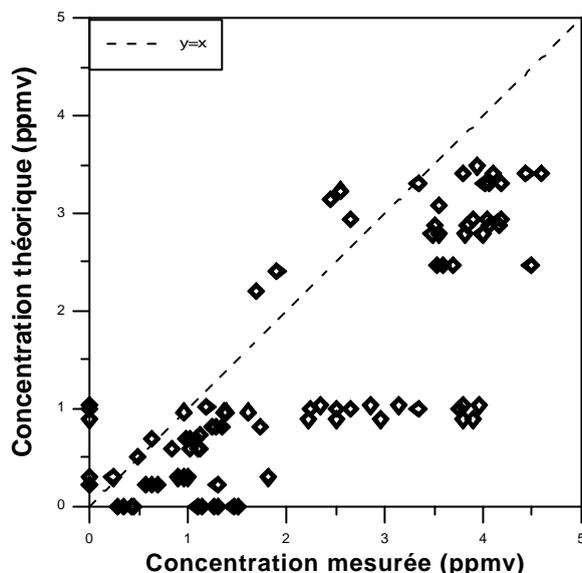
Φ	r^2	a	b
0.8	0.784	0.0550	0.0496
0.9	0.781	0.0712	0.0736
1.0	0.843	0.1539	0.2871
1.1	0.886	0.1551	0.3577
1.2	0.914	0.1437	0.3534

Tableau 4.12. Coefficients et r^2 de la régression multilinéaire du 1,3 butadiène en fonction de la richesse.



Graphiques 4.16. et 4.17. 1,3 Butadiène. Validation du modèle multilinéaire par le carburant R et par l'ensemble des points.

Le modèle est validé par le carburant R (sauf en richesse 1.1). La comparaison de l'ensemble des points théoriques et mesurés montre que la majorité des points est près de la droite $y=x$, sauf, aux faibles richesses, comme l'illustre le graphique suivant.



Graphique 4.18. 1,3 Butadiène. Validation du modèle par l'ensemble des points. Zoom sur le domaine des faibles concentrations.

Deux raisons expliquent ce phénomène : l'existence d'autres sources de formation (comme le 1-pentène de l'alkylat) ou des incertitudes élevées sur la détermination de la concentration.

L'équation globale de ce modèle est $y = 1.0299 x - 0.734$, avec $r^2 = 0.912$.

La contribution des deux composants à la stoechiométrie est :

Composé	CC6	C6=
Coefficient	0.2871	0.1539
Coefficient normalisé	1.87	1
Pourcentage	65.2	34.8

Tableau 4.13. Coefficients de la régression multilinéaire du cyclohexane ($\Phi=1.0$).

Le cyclohexane produit presque deux fois plus de 1,3 butadiène (pour $\Phi=1.0$).

Le mécanisme de formation de ce polluant serait le suivant (schémas 4.9 et 4.10).

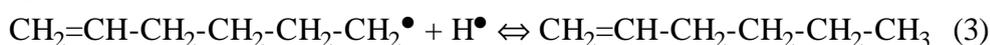
1. Le cyclohexane perd un hydrogène pour former le radical $C_6H_{11}^\bullet$



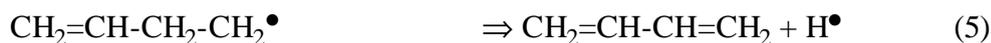
Ce radical s'ouvre pour donner un radical en chaîne droite.



Celui-ci peut, soit réagir avec un hydrogène pour former de 1-hexène,



soit se décomposer par une β -scission et former du 1,3 butadiène [Chakir 1992].



2. Le 1-hexène donne du butadiène d'après les réactions suivantes (voir la formation du 1-butène) :



Une attaque directe d'O ou d'OH sur le 1-hexène donne de l'éthylène et un radical C₄H₇ [Chakir 1992]. Ce dernier peut perdre un hydrogène et former du 1,3 butadiène.

*L'hexane ne produit pas de butadiène car son radical initial est de préférence secondaire. Il se décompose par une **b**-scission pour donner des produits plus simples.*



Pour obtenir du butadiène à partir de l'hexane, il faut avoir un chemin du type :

- formation d'un radical primaire :



- formation de 1-hexène à partir de ce radical ou directement à partir de l'hexane :



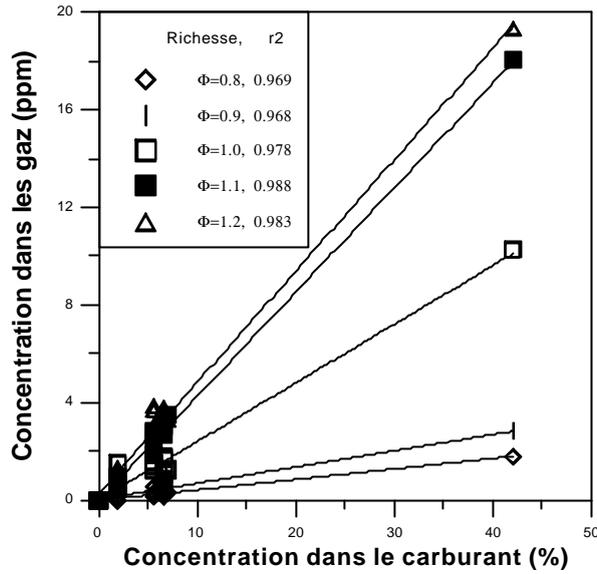
Le 1-hexène doit perdre un hydrogène du côté de la chaîne opposé à la double liaison, et continuer à partir de la réaction No (4). Nous verrons plus loin que l'hexane ne produit pas de 1-hexène, ce chemin n'a donc pas lieu.

Le 1,3 butadiène se forme aussi à partir de l'isooctane, mais l'addition de ce composé donne un modèle *mauvais*.

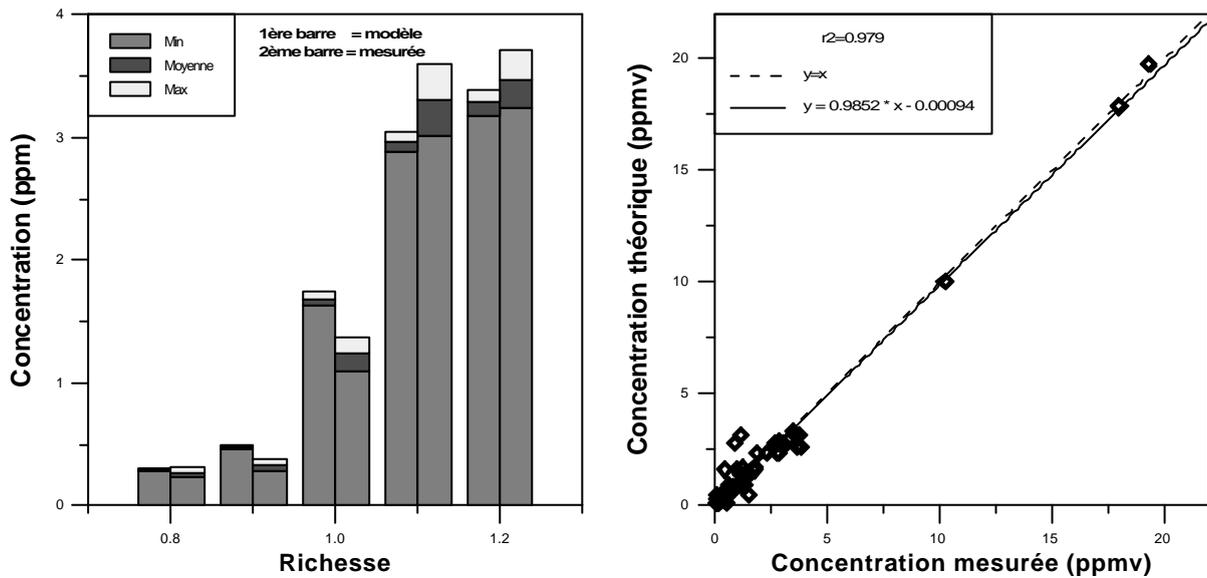
Hexane

L'hexane est un composé imbrûlé du carburant. La régression linéaire avec sa teneur dans le carburant est présentée dans le graphique 4.19.

Ces droites montrent que l'hexane n'a pas d'autres sources que lui-même (les r² sont supérieurs à 0.97 et les origines égales à zéro). La validation du modèle donne les graphiques 4.20 et 4.21.



Graphique 4.19. Concentration d'hexane dans les gaz d'échappement en fonction de sa teneur dans le carburant en fonction de la richesse.



Graphiques 4.20. et 4.21. Hexane. Validation du modèle linéaire par le carburant R et par l'ensemble des points.

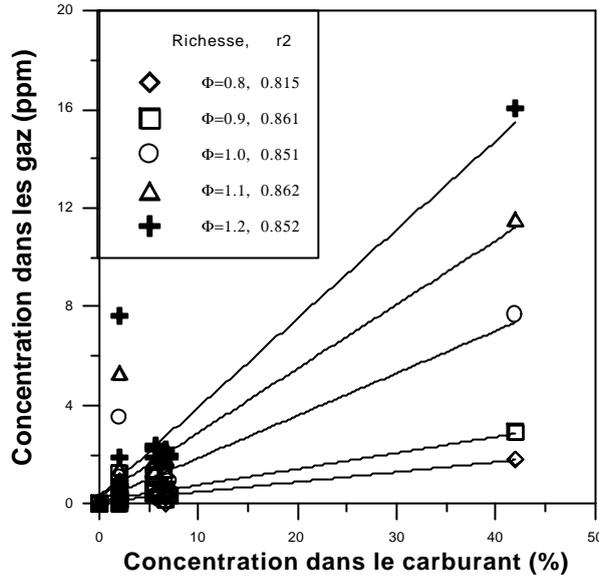
Le modèle est validé par le carburant R et par la comparaison des concentrations théoriques et mesurées. L'équation globale est $y = 0.9852 x - 0.001$, avec $r^2 = 0.979$.

Ce polluant est seulement un composé imbrûlé du carburant.

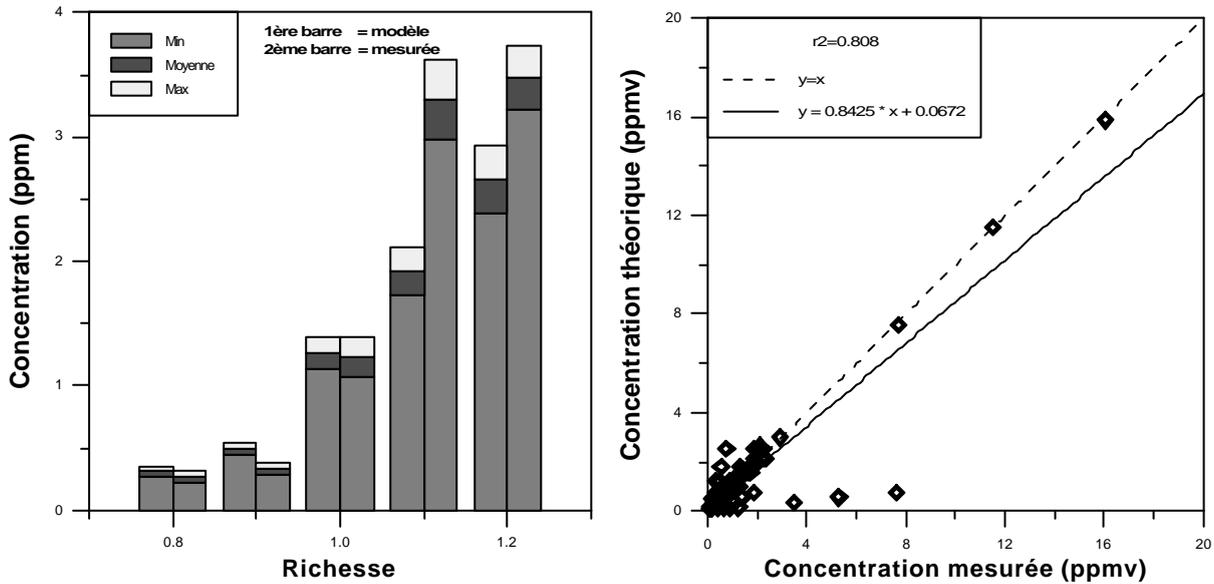
1-Hexène

Le 1-hexène est un composé imbrûlé du carburant, mais la régression monolinéaire donne des modèles moyens ($r^2 < 0.87$). Même si la validation du modèle monolinéaire par le carburant R n'est pas mauvaise

(sauf pour $\Phi=1.1$ et 1.2), la comparaison de l'ensemble des points donne un résultat médiocre. Ces éléments sont présentés dans les graphiques suivants.



Graphique 4.22. Concentration de 1-hexène dans les gaz d'échappement en fonction de sa teneur dans le carburant.



Graphiques 4.23. et 4.24. 1-Hexène. Validation du modèle monolinéaire par le carburant R et par l'ensemble des points.

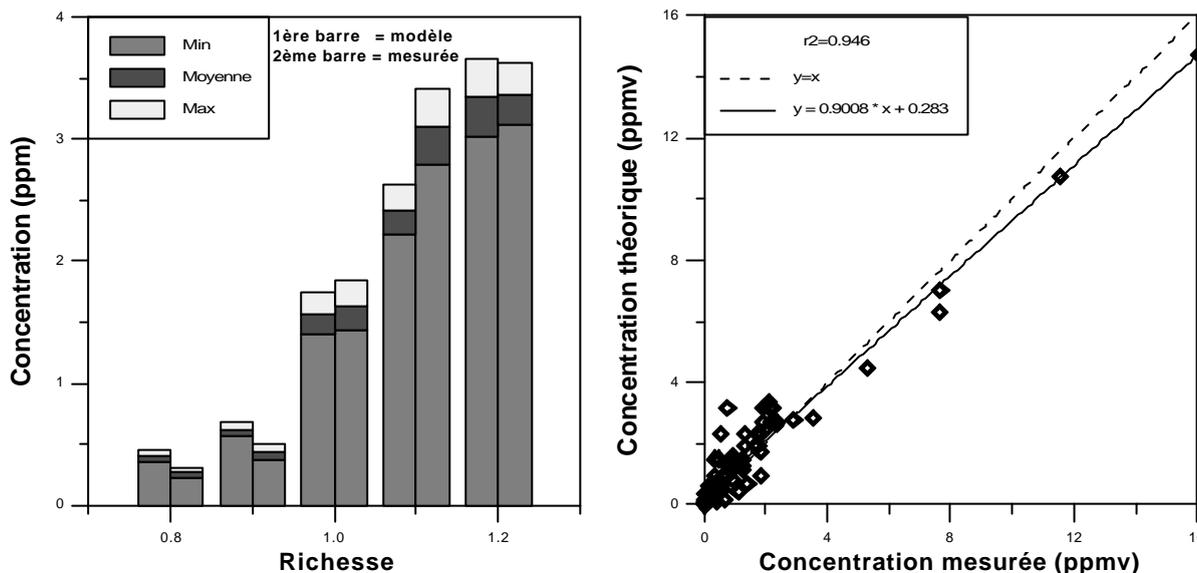
L'équation globale est $y = 0.8426 x + 0.0672$, avec $r^2 = 0.808$.

Il faut donc chercher des corrélations multilinéaires, le cyclohexane (d'après les résultats présentés à l'annexe 5) étant probablement une source de production de 1-hexène. L'équation est $1\text{-hexène} = a \text{ 1-hexène} + b \text{ cyclohexane}$.

Les résultats de ce calcul sont présentés dans le tableau suivant ; la validation du modèle suit.

Φ	r^2	C6=	CC6
0.8	0.931	0.04022	0.01734
0.9	0.947	0.06488	0.02358
1.0	0.937	0.16428	0.06030
1.1	0.958	0.25065	0.09482
1.2	0.950	0.34377	0.13360

Tableau 4.14. Coefficients et r^2 de la régression multilinéaire de 1-hexène en fonction de la richesse.



Graphiques 4.25. et 4.26. 1-Hexène. Validation du modèle multilinéaire par le carburant R et par l'ensemble des points.

Le carburant R valide le modèle. La comparaison de l'ensemble des points s'améliore par rapport au premier modèle. L'équation globale est $y = 0.9009 x + 0.2832$, avec $r^2 = 0.946$.

Ce modèle est meilleur que le premier, mais il n'est pas encore parfait. En effet, les points correspondant aux faibles concentrations sont assez dispersés et ceux correspondant aux fortes concentrations s'écartent légèrement de la droite $y=x$. L'addition d'un terme constant du type $hexène = a \cdot hexène + b \cdot cyclohexane + c$, ou encore d'autres composants du carburant, n'améliore pas le modèle.

La contribution de ces deux composants à la stoechiométrie est :

Composé	C6=	CC6
Coefficient	0.16428	0.06030
Coefficient normalisé	2.72	1
Pourcentage	73.1	26.9

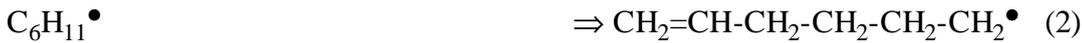
Tableau 4.15. Coefficients de la régression multilinéaire d'hexène-1 ($\Phi=1.0$).

Le 1-hexène du carburant est la source principale (73%) du 1-hexène des gaz d'échappement. Le cyclohexane est responsable pour la formation du quart de la quantité du 1-hexène (27 %).

D'après ces résultats, le mécanisme de formation de ce composé est (schéma 4.10):

1. L'hexène du carburant donne de l'hexène dans les gaz d'échappement.

2. Le cyclohexane forme un radical par extraction d'un hydrogène. Celui-ci s'ouvre et forme un radical C6 ayant obligatoirement une double liaison et un électron libre aux extrémités opposées de la chaîne. Ce radical se combine finalement avec un hydrogène pour donner le 1-hexène.



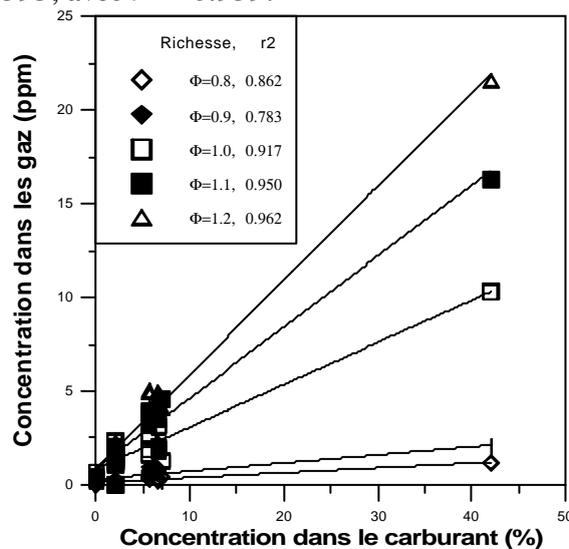
Notons que l'hexane ne produit pas de 1-hexène, car il forme initialement, de préférence, des radicaux secondaires. Ces radicaux se fragmentent en morceaux plus petits sans conduire à la formation du 1-hexène.

Cyclohexane

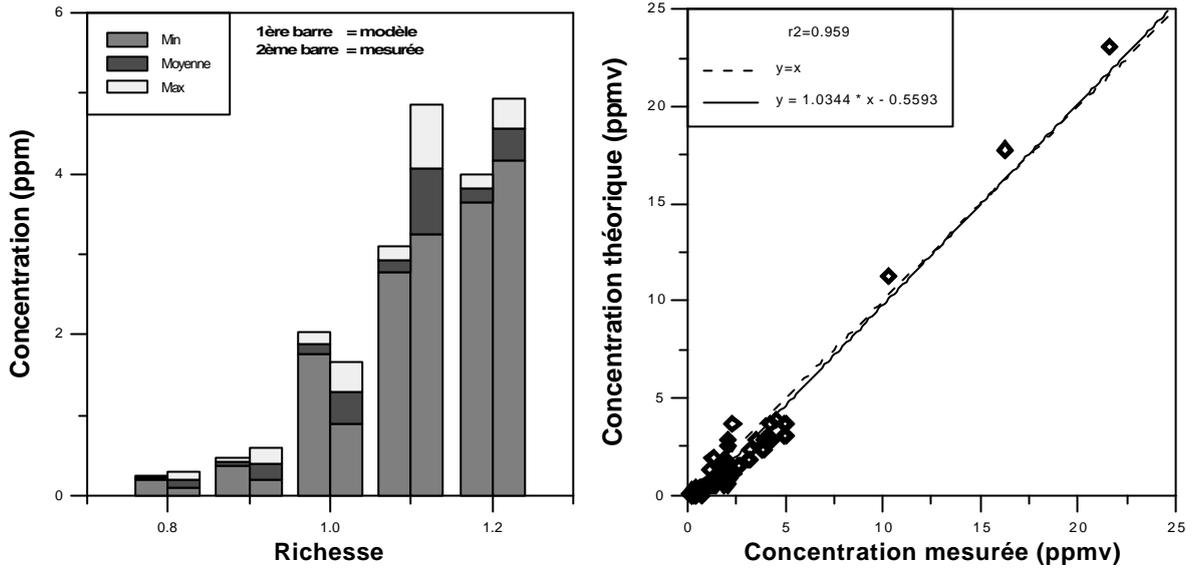
Le cyclohexane est un polluant qui provient uniquement du carburant imbrûlé.

Les r^2 du modèle linéaire sont supérieurs à 0.9 pour les richesses plus élevées que la stoechiométrie. Ce polluant se trouvant en très faibles concentrations dans les basses richesses (inférieures à 0.5 ppm sauf pour les points correspondant au carburant CC6), des incertitudes se présentent sur le calcul des r^2 .

La validation par le carburant R est presque correcte et la comparaison de l'ensemble des points donne l'équation $y = 1.034 x - 0.5593$, avec $r^2 = 0.959$.



Graphique 4.27. Concentration du cyclohexane dans les gaz d'échappement en fonction de sa teneur dans le carburant.

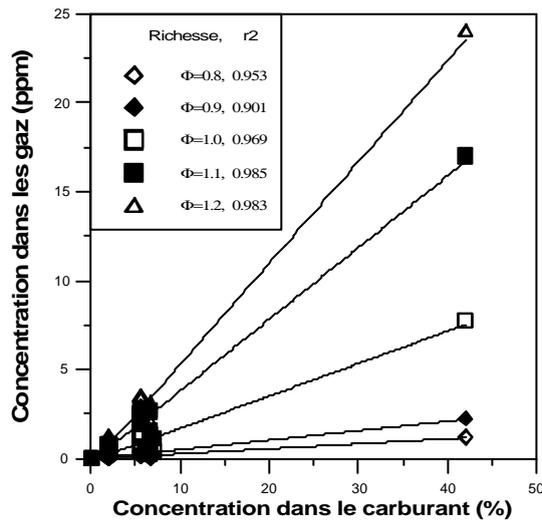


Graphiques 4.28. et 4.29. Cyclohexane. Validation du modèle par le carburant R et par l'ensemble des points.

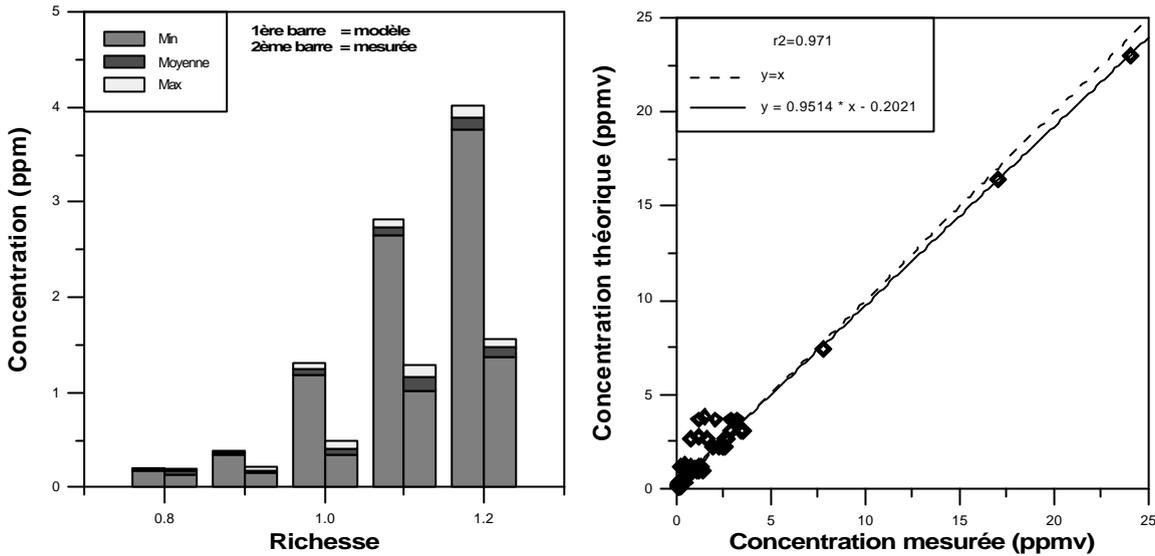
Ce polluant provient donc seulement du carburant imbrûlé.

n-Octane

Comme l'hexane, le n-octane provient uniquement du carburant imbrûlé. Les graphiques suivants confirment cette hypothèse.



Graphique 4.30. Concentration d'octane dans les gaz d'échappement en fonction de sa teneur dans le carburant.



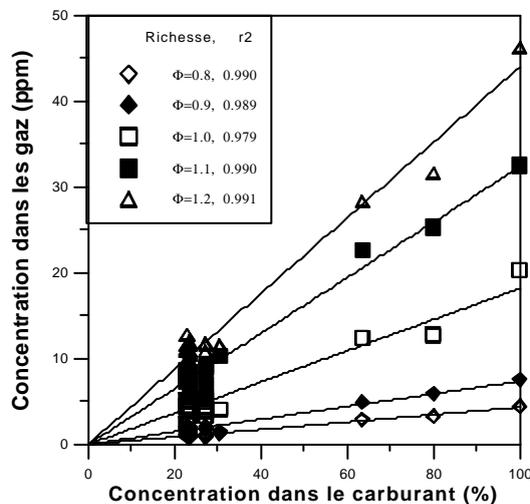
Graphiques 4.31. et 4.32. Octane. Validation du modèle linéaire.

Les r^2 du modèle linéaire sont supérieurs à 0.9. Ce modèle est validé par la comparaison de l'ensemble des concentrations théoriques et mesurées. L'équation globale est $y = 0.9514 x - 0.2021$, avec $r^2 = 0.971$.

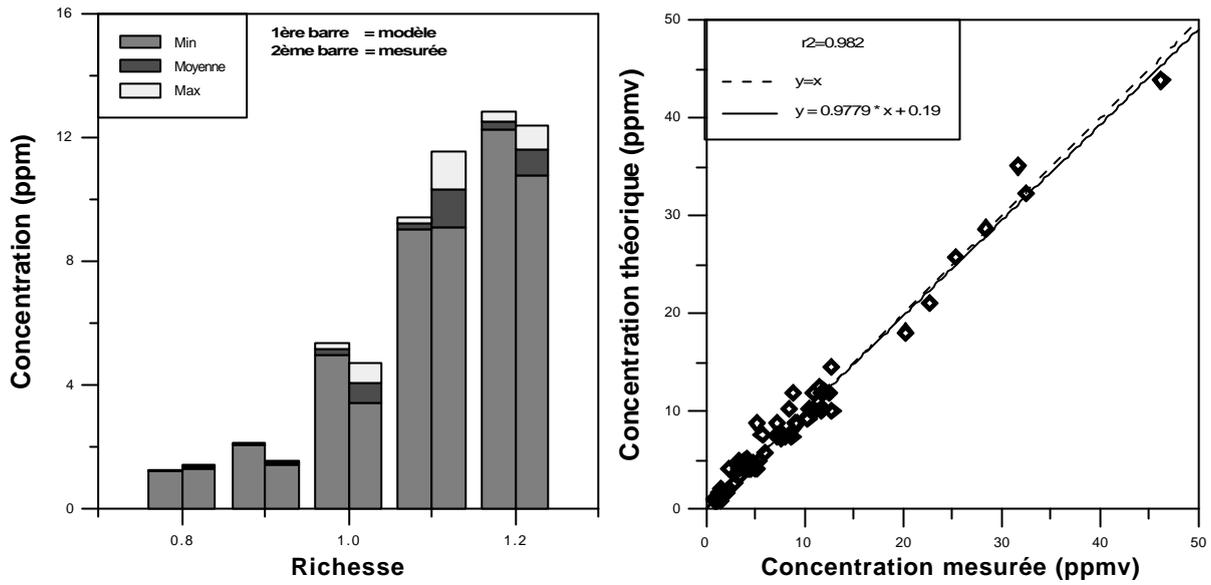
Par contre, le carburant R donne des valeurs beaucoup plus faibles que celles prévues par le modèle. Apparemment, un problème est survenu pendant les tests de mesure de ce polluant émis par le carburant de validation. Les seules sources de formation envisageables de l'octane sont les hydrocarbures C9 ou C10. Ces composés n'existant pas dans notre carburant, nous estimons que le modèle linéaire est correct.

Isooctane (2,2,4 triméthylpentane)

L'isooctane est un des principaux composants de l'alkylat. Dans les gaz d'échappement, il ne provient que du carburant imbrûlé, comme le démontrent les graphiques suivants.



Graphique 4.33. Concentration d'isooctane dans les gaz d'échappement en fonction de sa teneur dans le carburant.

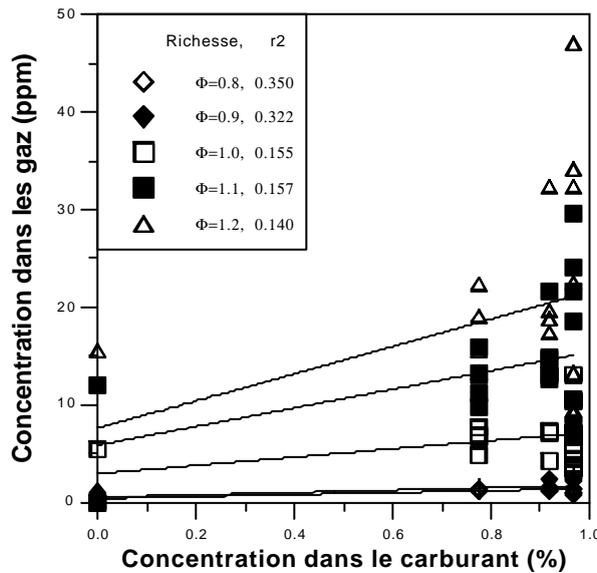


Graphiques 4.34. et 4.35. Isooctane. Validation du modèle linéaire par le carburant R et par l'ensemble des points.

Les r^2 sont supérieurs à 0.98 et le modèle est validé par les deux graphiques précédents. L'équation globale est $y = 0.9779x + 0.19$, avec $r^2 = 0.982$.

Benzène

Nous savons déjà que le benzène est produit par tous les aromatiques du carburant [Petit 1993]. Toutefois, le graphique suivant apporte un éclaircissement supplémentaire ; la concentration du benzène dans les gaz d'échappement n'est pas corrélée avec la teneur en benzène du carburant.



Graphique 4.36. Concentration du benzène dans les gaz d'échappement en fonction de la teneur dans le carburant.

Il faut passer alors aux corrélations multilinéaires. Le benzène est un produit de combustion incomplète des aromatiques, mais aussi du cyclohexane [Petit 1993]. Vu l'importance de ce polluant, nous testons deux modèles. Les équations respectives sont :

1. Benzène = a benzène + b toluène + c o-xylène + d éthylbenzène et,

2. Benzène = a benzène + b toluène + c o-xylène + d éthylbenzène + e cyclohexane.

Φ	r ²	a	b	c	d	e	Erreur Moyenne
0.8	0.922	1.147	0.02606	0.00510	0.00609		0.1878
0.9	0.920	1.229	0.02771	0.02418	0.02197		0.2809
1	0.912	4.119	0.17809	0.17173	0.20056		1.4117
1.1	0.969	6.102	0.45226	0.35060	0.55333		1.8874
1.2	0.969	6.822	0.64172	0.56507	0.93016		2.4651
Moyenne							1.2466
0.8	0.994	0.717	0.03201	0.01254	0.01353	0.0386	0.0622
0.9	0.977	0.750	0.03432	0.03244	0.03022	0.0429	0.1540
1	0.918	3.180	0.19106	0.18503	0.25388	0.0843	1.2018
1.1	0.970	5.102	0.46606	0.36785	0.57058	0.0897	1.6830
1.2	0.969	5.647	0.65795	0.58535	0.95044	0.1054	2.1984
Moyenne							1.0599

Tableau 4.16. Coefficients et r² de la régression multilinéaire du benzène en fonction de la richesse.

Le r² s'améliore (de 0.920 à 0.970 - 0.994) aux faibles richesses après l'addition du cyclohexane. Les erreurs de tous les coefficients des hydrocarbures sont plus faibles dans le deuxième modèle. Les erreurs moyennes des modèles, présentées au graphique suivant, sont aussi plus faibles.

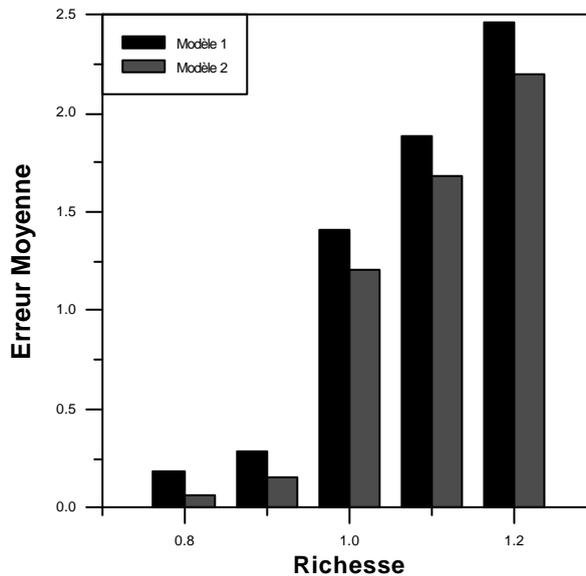
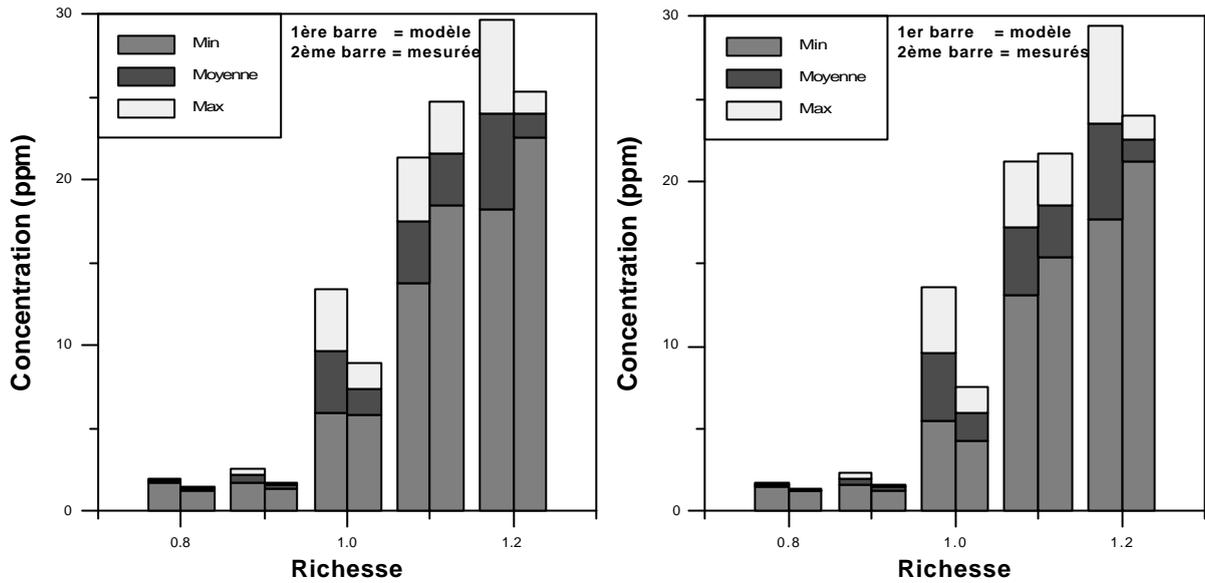
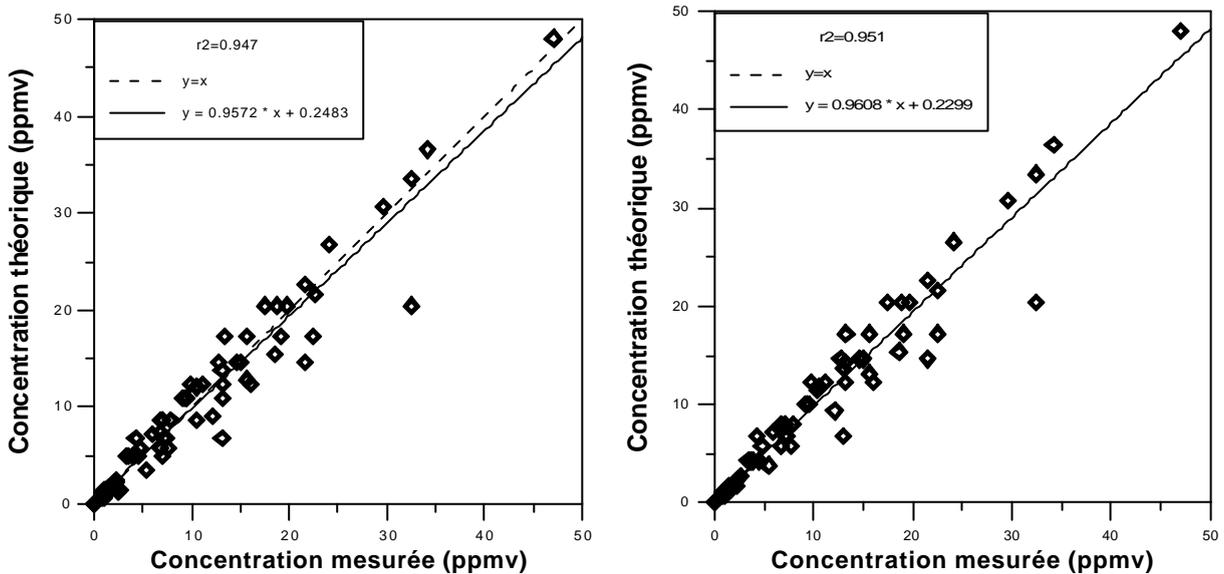


Tableau 4.37. Comparaison des erreurs moyennes de deux modèles.

La validation des modèles donne les graphiques suivants.



Graphiques 4.38. et 4.39. Benzène. Validation des modèles 1 et 2 par le carburant R.



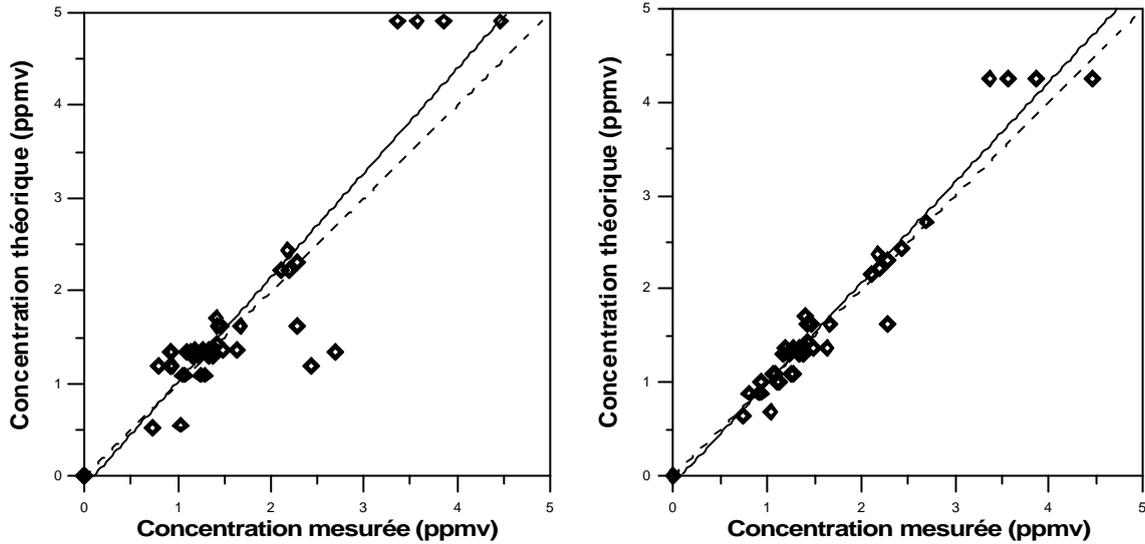
Graphiques 4.40. et 4.41. Benzène. Validation des modèles 1 et 2 par la comparaison de l'ensemble des points.

Leurs équations globales sont :

1. $y = 0.9572 x + 0.248, r^2 = 0.947.$

2. $y = 0.9608 x + 0.230, r^2 = 0.951.$

La validation est la même pour les deux modèles. La régression basée sur l'ensemble des points est la même, sauf pour les faibles richesses (c'est-à-dire les faibles concentrations) où le cyclohexane améliore les r^2 . Le détail du domaine des faibles richesses est reproduit à plus grande échelle dans les graphiques suivants. La supériorité du modèle 2 est évidente.



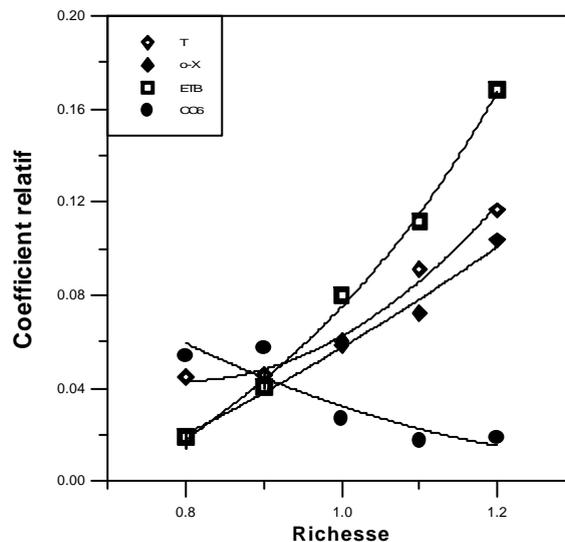
Graphiques 4.42. et 4.43. Benzène. Validation des modèles 1 et 2 par la comparaison de l'ensemble des points. Domaine des faibles concentrations.

La contribution de ces composés à la richesse 1.0 est :

Composé	B	ETB	T	o-X	CC6
Coefficient	3.180	0.25388	0.19106	0.18503	0.0843
Coefficient normalisé	37.72	3.01	2.27	2.19	1
Pourcentage	81.7	6.5	4.9	4.7	2.2

Tableau 4.17. Coefficients de la régression multilinéaire du benzène à la stoechiométrie.

La contribution du benzène est la plus importante (81.7 %), suivie de celle de l'éthylbenzène (6.5 %), du toluène (4.9 %), d'o-xylène (4.7 %) et du cyclohexane (2.2 %). Les coefficients normalisés (par rapport au benzène) des autres aromatiques augmentent en fonction de la richesse, et celui du cyclohexane diminue. Ce phénomène indique que le poids spécifique du cyclohexane est plus élevé pour les faibles richesses ; celui des aromatiques pour les richesses élevées.



Graphiques 4.44. Coefficients relatifs (par rapport au benzène) des T, o-X, ETB et CC6 en fonction de la richesse.

Afin de confirmer l'hypothèse de formation du benzène par le cyclohexane, nous avons brûlé sur le "réacteur de combustion" de l'isooctane pure et un mélange isooctane/cyclohexane à 80/20 (vol). Le benzène figure parmi les produits de la combustion du mélange isooctane/cyclohexane (schéma 4.7), il n'est pas produit par la combustion d'isooctane pur.

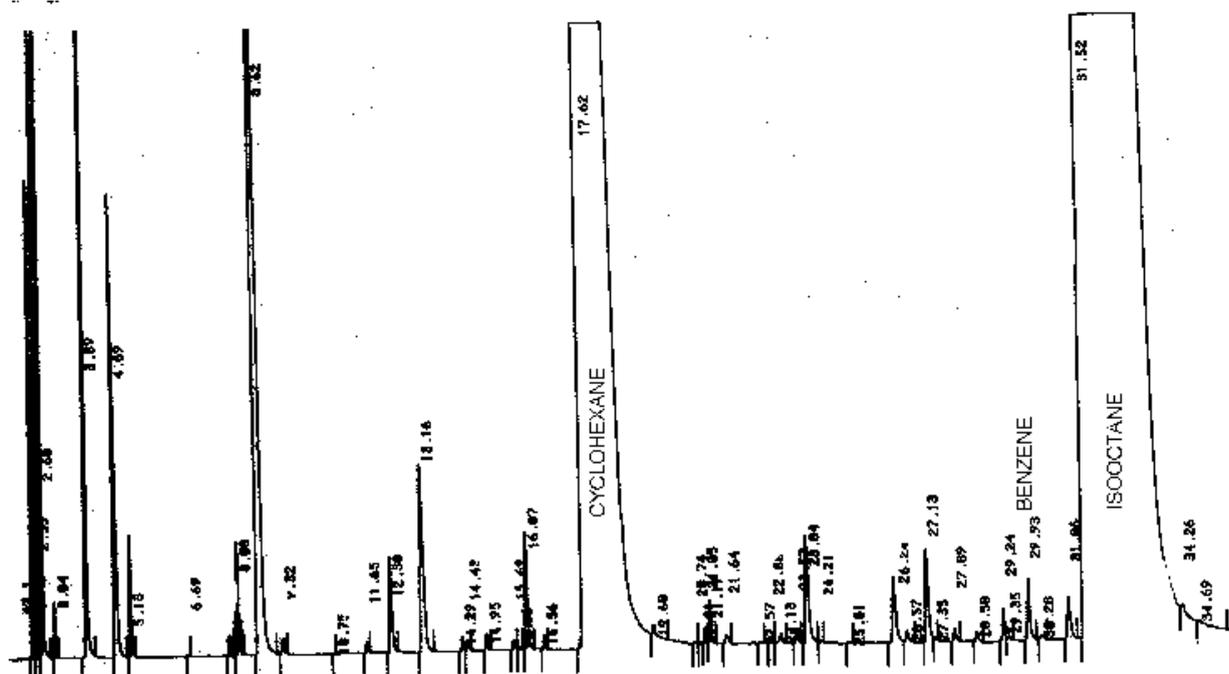
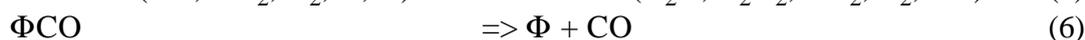


Schéma 4.7. Combustion d'un mélange isooctane/cyclohexane à 80/20. Chromatogramme type, à richesse 1.0, à 1 millimètre du brûleur.

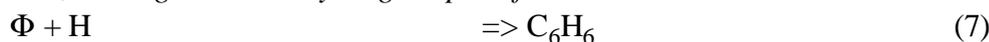
Le mécanisme de formation du benzène est le suivant (schéma 4.14):

I. Le benzène du carburant se retrouve dans les gaz d'échappement.

II. Les autres aromatiques du carburant donnent aussi du benzène, d'après le schéma suivant (pour le toluène [Griffiths 1995]) :



Finalem^{ent}, Φ réagit avec un hydrogène pour former du benzène.



Des réactions analogues existent dans le cas de l'o-xylène et de l'éthylbenzène. Ceux-ci passent par l'intermédiaire du toluène pour former du benzène (voir les paragraphes concernant ces composés). Notons que, pour des raisons de résonance, les radicaux intermédiaires comportant un noyau aromatique sont très stables, d'où la difficulté d'oxyder les aromatiques vers le CO.

Le cyclohexane favorise la formation de benzène aux faibles richesses, l'excès d'oxygène lui est donc nécessaire. Le mécanisme serait le suivant :

Formation de la première double liaison. Les paraffines peuvent donner des oléfines suivant plusieurs chemins, comme :

- oxydation en alcool ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \Rightarrow -\text{CH}_2-\text{CHOH}-$) et abstraction d'une molécule d'eau ($-\text{CH}_2-\text{CHOH}- \Rightarrow -\text{CH}=\text{CH}-$) [March 1992] ou,

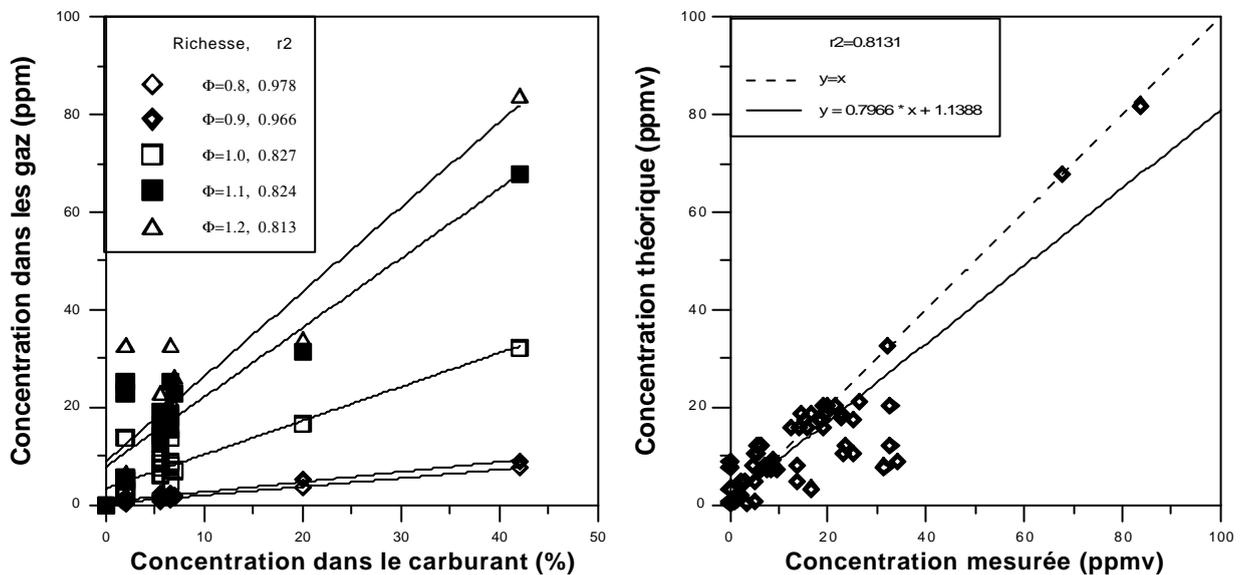
- production d'un radical alkyl par abstraction d'un premier hydrogène ($\text{R} \Rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}^\bullet$) et abstraction d'un deuxième afin de former une double liaison ($\text{RCH}_2\text{CH}_2^\bullet \Rightarrow \text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{H}^\bullet$) [Warnatz 1984].

Formation du deuxième et par la suite du troisième double liaison afin de donner du benzène.

De cette façon, le cyclohexane donne du benzène par abstraction consécutive d'hydrogènes et formation de trois doubles liaisons.

Toluène

Le toluène est principalement un produit du carburant imbrûlé. La représentation graphique de la régression linéaire est la suivante :



Graphique 4.45. et 4.46. Concentration du toluène dans les gaz d'échappement en fonction de sa teneur dans le carburant, et validation du modèle linéaire par la comparaison de l'ensemble des points.

D'autres sources de formation existent à des richesses élevées, car les r^2 sont inférieurs à 0.83 et les droites ont une origine différente de zéro. La comparaison de l'ensemble des points montre que le modèle monolinéaire est *mauvais* ($r^2=0.81$).

La régression multilinéaire basée sur les autres aromatiques donne les résultats présentés dans le tableau suivant. Le modèle basé sur le toluène et l'éthylbenzène n'est pas présenté, car il est, de loin, moins bon que les deux autres. Les équations des modèles présentés sont :

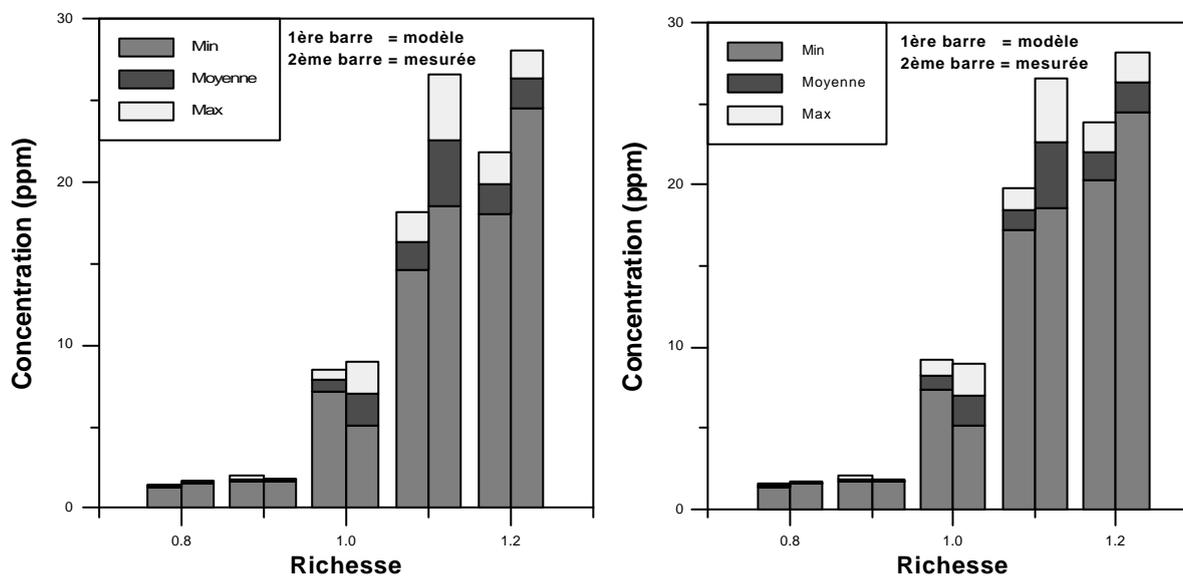
$$1. \text{Toluène} = a \text{ toluène} + b \text{ o-xylène et,}$$

$$2. \text{Toluène} = a \text{ toluène} + b \text{ o-xylène} + c \text{ éthylbenzène.}$$

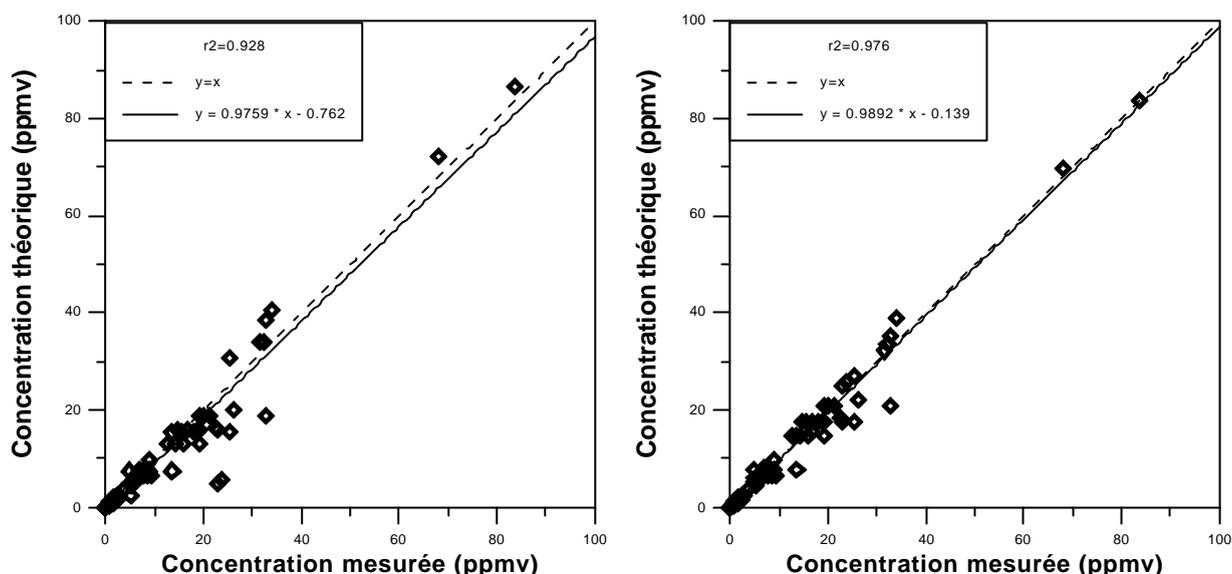
Φ	r ²	a	b	c	Erreur Moyenne
0.8	0.989	0.1806	0.0168		0.1658
0.9	0.974	0.2268	0.0335		0.3335
1.0	0.961	0.7969	0.3261		1.4514
1.1	0.938	1.6893	0.6494		3.4600
1.2	0.948	2.0208	0.8231		3.7131
Moyenne					1.8247
0.8	0.988	0.1799	0.0158	0.0044	0.1562
0.9	0.973	0.2253	0.0316	0.0091	0.3258
1.0	0.967	0.7813	0.3068	0.0916	1.2349
1.1	0.987	1.6065	0.5459	0.4910	1.6443
1.2	0.982	1.938	0.7197	0.4904	2.1625
Moyenne					1.1047

Tableau 4.18. Coefficients et r² de la régression multilinéaire du toluène en fonction de la richesse.

L'addition d'éthylbenzène améliore les r² aux richesses élevées (de 0.94 à 0.98). Elle diminue aussi l'erreur moyenne (de 1.82 à 1.10). La validation de ces modèles donne les graphiques suivants :



Graphiques 4.47. et 4.48. Toluène. Validation des modèles 1 et 2 par le carburant R.



Graphiques 4.49. et 4.50. Toluène. Validation des modèles 1 et 2 par la comparaison de l'ensemble des points.

Ces modèles sont validés par le carburant R. Aux richesses élevées, les concentrations prévues par les modèles sont toutefois inférieures à celles mesurées. Les comparaisons de l'ensemble des points donnent les équations :

1. $y = 0.9759 x - 0.762, r^2 = 0.928$ 2. $y = 0.9892 x - 0.139, r^2 = 0.976$

La supériorité du deuxième modèle est évidente.

La contribution des aromatiques à la formation du toluène à la stoechiométrie est :

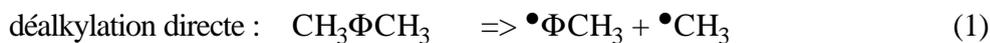
Composé	T	o-X	ETB
Coefficient	0.7813	0.3068	0.0916
Coefficient normalisé	8.54	3.35	1
Pourcentage	66.3	26.0	7.7

Tableau 4.19. Coefficients normalisés de la régression multilinéaire du toluène à la stoechiométrie.

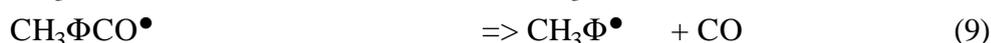
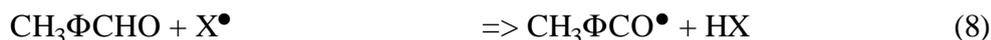
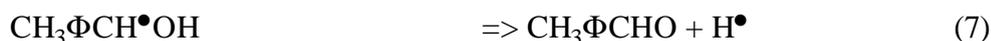
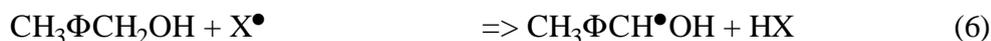
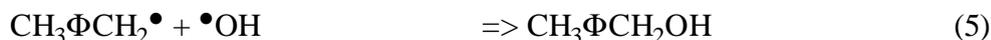
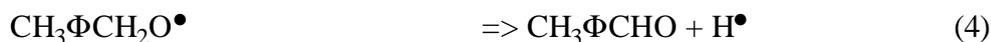
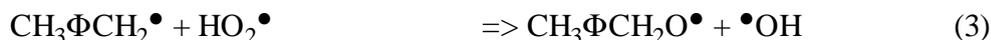
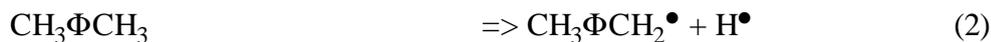
Le toluène du carburant est la source principale du toluène des gaz d'échappement, suivi par l'o-xylène et l'éthylbenzène. D'après le tableau 4.18, le poids spécifique des deux derniers composants augmente avec la richesse.

Le mécanisme de formation est (schéma 4.14) :

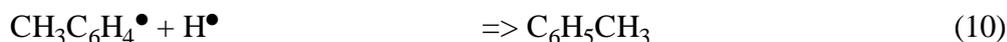
- 1. L'o-xylène se déalkyle partiellement pour donner du toluène. Les étapes intermédiaires sont [Emdee 1990] :



déalkylation via la formation d'intermédiaires oxygénés (o-toluénaldéhyde, o-méthylbenzyl alcool) :



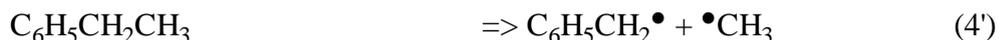
Finalement, le radical benzyl réagit avec un hydrogène pour former du toluène.



- 2. Formation à partir d'éthylbenzène. La littérature indique que les aromatiques contenant un alkyle forment des radicaux en position a par rapport au noyau [March 1992]. Cependant, les trois réactions suivantes ont des enthalpies respectives (moyenne de plusieurs valeurs) [Bower 1984, Gordon 1972]:



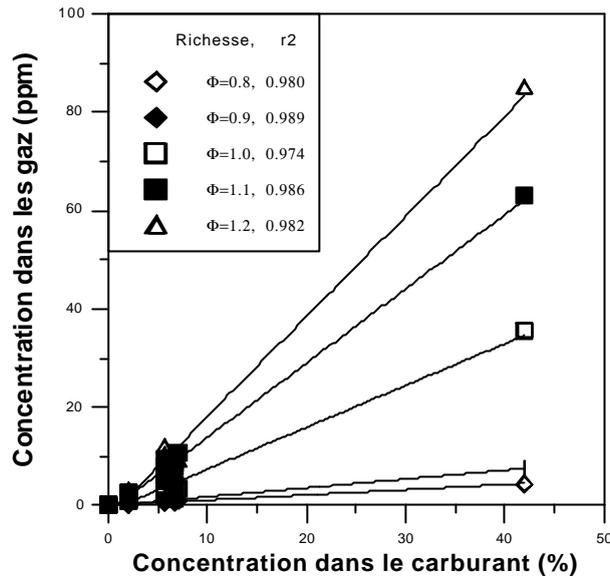
Ces données indiquent que l'éthylbenzène forme initialement le radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$ qui réagit par la suite avec un hydrogène pour former le toluène.



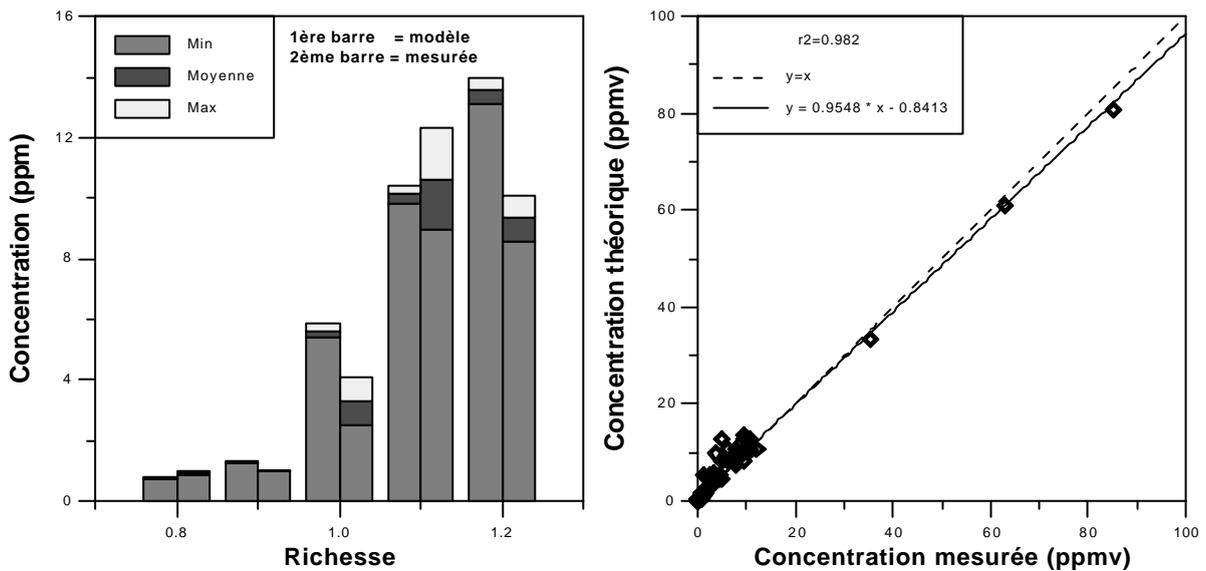
L'o-xylène et l'éthylbenzène donnent des radicaux intermédiaires ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4^\bullet$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$) assez stables, en raison de la résonance électronique. Il est alors facile de récupérer un hydrogène pendant la phase de refroidissement pour former le toluène. Les deux aromatiques passent donc obligatoirement par le toluène (ou plutôt par le radical benzyle) avant de former du benzène.

o-Xylène

L'o-xylène est un produit des gaz d'échappement dont nous obtenons une très bonne corrélation avec sa teneur dans le carburant.



Graphique 4.51. Concentration d'o-xylène dans les gaz d'échappement en fonction de la teneur dans le carburant.



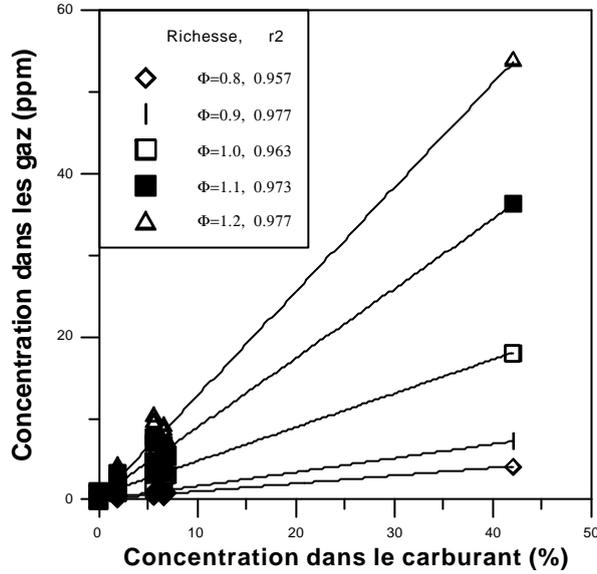
Graphiques 4.52. et 4.53. o-Xylène. Validation du modèle linéaire par le carburant R et par la comparaison de l'ensemble des points.

La validation du modèle par le carburant R présente deux points problématiques, ceux des richesses 1.0 et 1.2. La concentration mesurée est relativement inférieure à la prévision du modèle. Cependant, la comparaison des concentrations théoriques et mesurées pour l'ensemble des points donne une excellente droite, $y = 0.9548 x - 0.8413$, avec $r^2 = 0.982$.

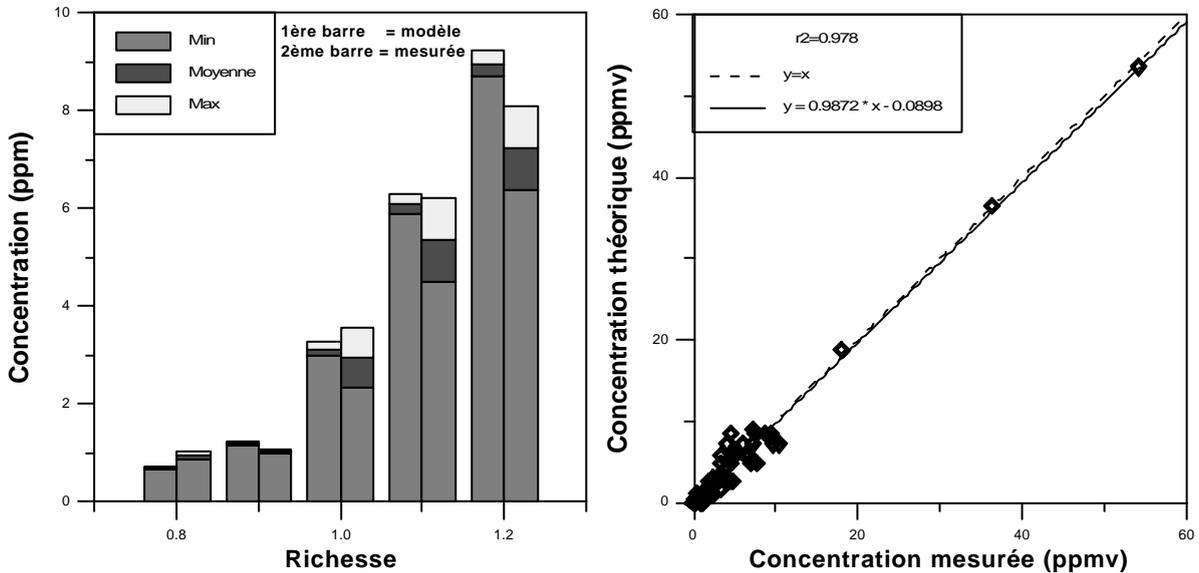
Nous considérons donc que l'o-xylène des gaz d'échappement provient seulement de l'o-xylène du carburant.

Ethylbenzène

L'éthylbenzène est un produit du carburant imbrûlé. Sa régression linéaire est très bonne ($r^2 > 0.95$). Le modèle est validé par le carburant R et la comparaison de l'ensemble des points donne une droite, dont le r^2 est 0.978.



Graphique 4.54. Concentration d'éthylbenzène dans les gaz d'échappement en fonction de la teneur dans le carburant.



Graphiques 4.55. et 4.56. Ethylbenzène. Validation du modèle linéaire par le carburant R et par la comparaison de l'ensemble des points.

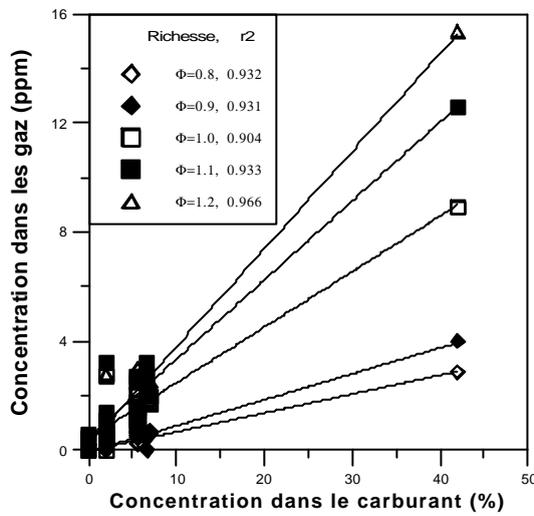
La littérature indique que de faibles quantités d'éthylbenzène peuvent provenir du toluène [Hapster 1995] et par conséquent de l'o-xylène. Les trois modèles (éthylbenzène seul, éthylbenzène avec du toluène et éthylbenzène avec les deux aromatiques) sont statistiquement identiques. Cependant, l'erreur

sur l'estimation des coefficients du toluène et de l'o-xylène étant très importante (40-500%), ce modèle est rejeté.

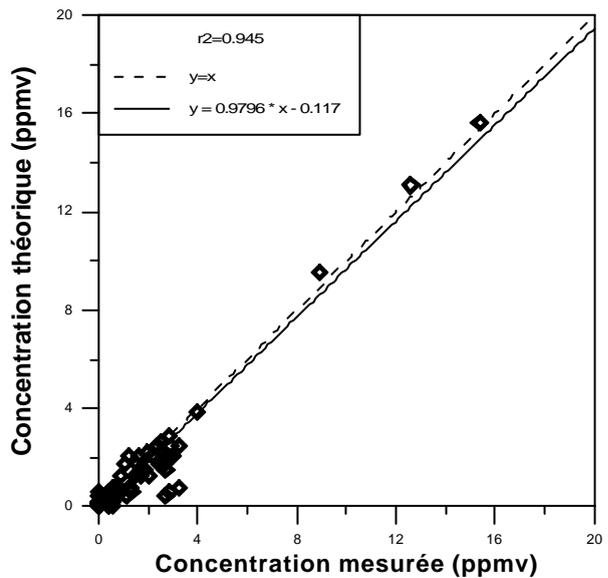
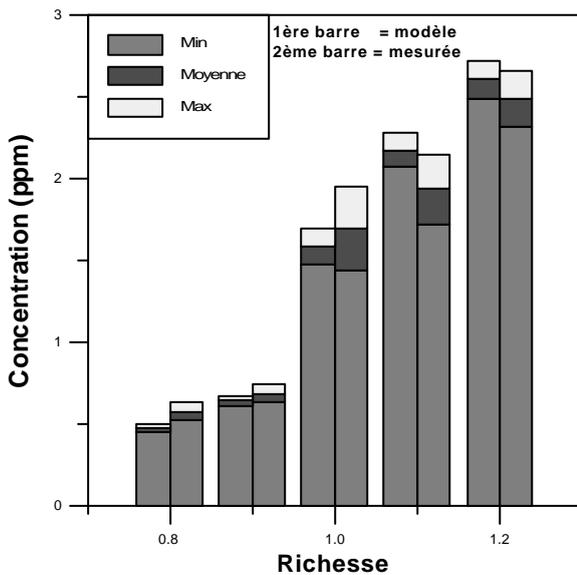
Nous considérons que l'éthylbenzène des gaz d'échappement est uniquement produit par l'éthylbenzène imbrûlé du carburant.

Isopropylbenzène

L'isopropylbenzène est un produit de l'éthylbenzène du carburant. La régression linéaire et la validation du modèle sont présentées dans les graphiques suivants :



Graphique 4.57. Concentration d'isopropylbenzène dans les gaz d'échappement en fonction de la teneur d'éthylbenzène dans le carburant.

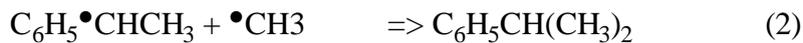
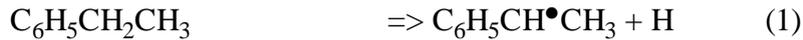


Graphiques 4.58. et 4.59. Isopropylbenzène. Validation du modèle linéaire par le carburant R et la comparaison de l'ensemble des points.

Pour les cinq richesses, la concentration de ce polluant est linéaire avec la teneur en éthylbenzène du carburant ($r^2 > 0.9$). Le modèle est validé par le carburant R et la comparaison des valeurs prévues par le modèle avec celles mesurées forme la droite $y = 0.9796 x - 0.117$, avec $r^2 = 0.945$.

L'addition de l'o-xylène au modèle ne donne pas de meilleurs résultats.

L'isopropylbenzène se forme uniquement à partir de l'éthylbenzène du carburant. La réaction est la suivante (schéma 4.14) :



Lors de la description du mécanisme de formation du toluène, nous avons vu que les aromatiques contenant un alkyle forment des radicaux en position α par rapport au noyau. Le radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}^\bullet\text{CH}_3$ se forme par extraction d'un hydrogène [Benson 1976, Brouwer 1984, Venkat 1982]. Notons que ce radical est minoritaire par rapport au $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$. Le radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}^\bullet\text{CH}_3$ peut réagir avec un méthyl et donner de l'isopropylbenzène. Cette réaction a très probablement lieu dans l'échappement, pour deux raisons :

- il s'agit d'une réaction de terminaison,
- les radicaux des aromatiques sont relativement stables en raison de la résonance. Ils peuvent alors facilement rencontrer un méthyl au lieu de s'oxyder.

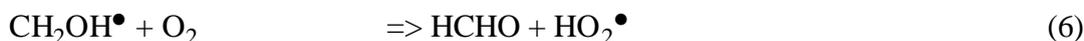
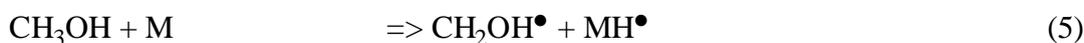
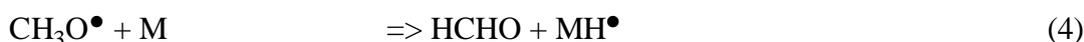
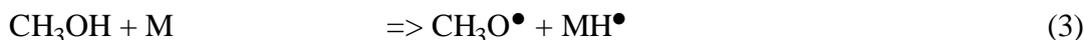
De plus, la présence d'isopropylbenzène dans les gaz d'échappement et non pas de propylbenzène, confirme l'hypothèse que l'éthylbenzène donne de préférence un radical secondaire et non primaire.

4.4.2.3. ALDEHYDES ET CETONES

Les aldéhydes sont des composés intermédiaires qui apparaissent au cours de la combustion des hydrocarbures. Ils peuvent se former à partir de l'attaque d'un oxygène sur un radical alkyle [Warnatz 1984, 1984a].



Dans le cas d'introduction d'alcools dans le carburant, la formation des aldéhydes s'effectue de la façon suivante [Egolfopoulos 1992, 1992a] :



Le méthanol favorise toujours la formation de formaldéhyde. Par contre, les autres alcools peuvent donner des produits différents. Si l'hydrogène provient du carbone en position α ou de l'hydroxyle, l'éthanol donne respectivement de l'acétaldéhyde ou du formaldéhyde, le propanol donne du propionaldéhyde ou du formaldéhyde, l'isopropanol de l'acétone ou de l'acétaldéhyde... [Norton 1990].

Les modèles du formaldéhyde, de l'acétone, de l'acroléine, du propionaldéhyde et du crotonaldéhyde présentent des r^2 inférieurs à 0.8 pour toutes les richesses. Cela signifie qu'il existe plusieurs sources de formation.

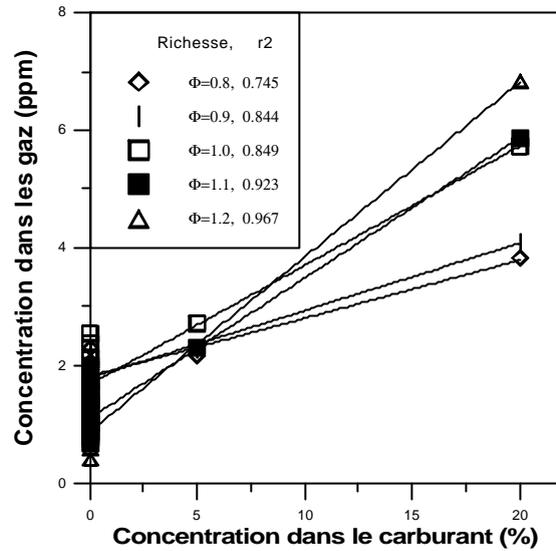
Nous n'avons pas tenté de corréler les MEC+n-butyraldéhyde avec les composants des carburants, car il s'agit d'un mélange de deux produits. Nous présentons par la suite les résultats des autres aldéhydes et cétones.

Acétaldéhyde

L'acétaldéhyde des gaz d'échappement donne une bonne relation linéaire avec la teneur en éthanol du carburant (graphique 4.60 et schéma 4.16).

Cependant, comme les carburants synthétiques, sans éthanol, produisent de l'acétaldéhyde, d'autres sources de formation existent. Des modèles multilinéaires avec plusieurs produits sont testés. Tous donnent des r^2 supérieurs à 0.8 pour les richesses élevées (1.1 et 1.2), et des r^2 inférieurs à 0.5 pour les

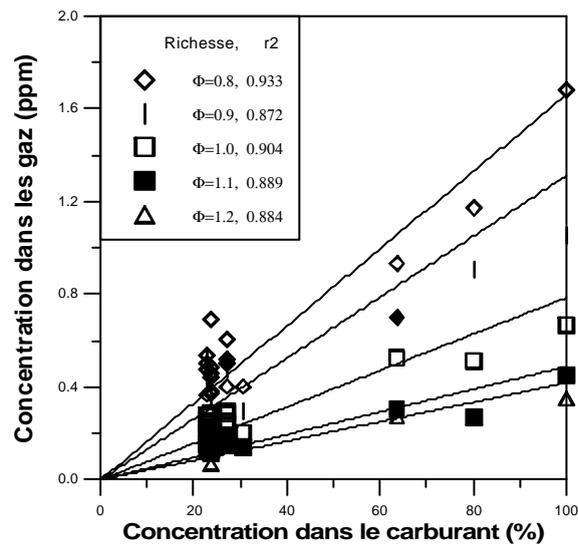
autres. Cela signifie que les sources de formation sont multiples et que tous les composants du carburant y participent.



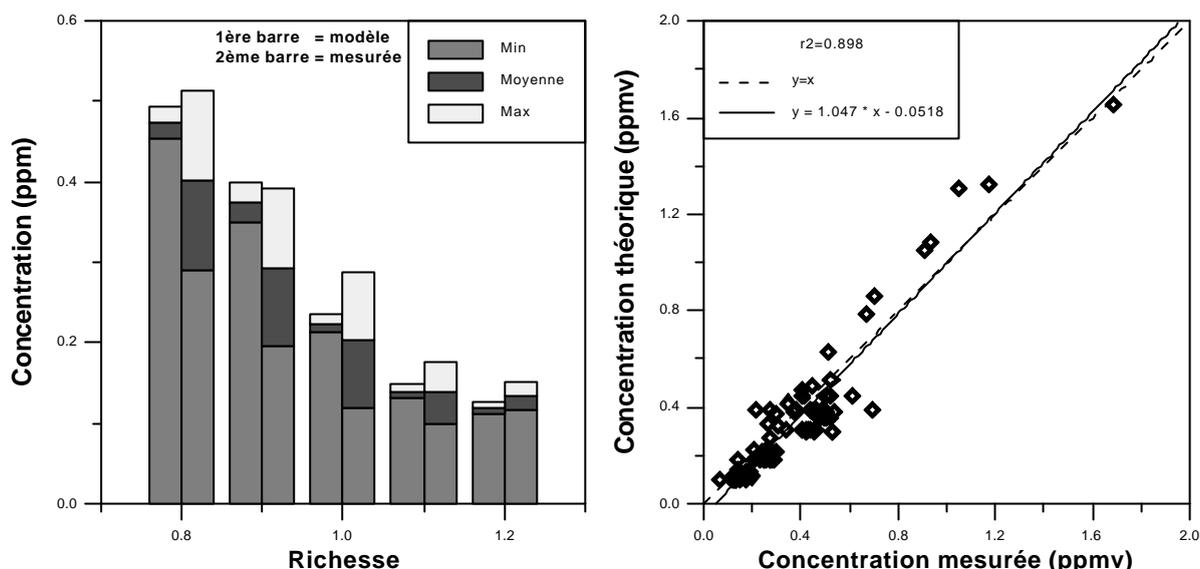
Graphique 4.60. Concentration d'acétaldéhyde dans les gaz d'échappement en fonction de la teneur d'éthanol dans le carburant.

Méthacroléine

Le méthacroléine est produit par l'isooctane du carburant. Les graphiques suivants présentent la corrélation linéaire $Méthacroléine = a \text{ isooctane}$.



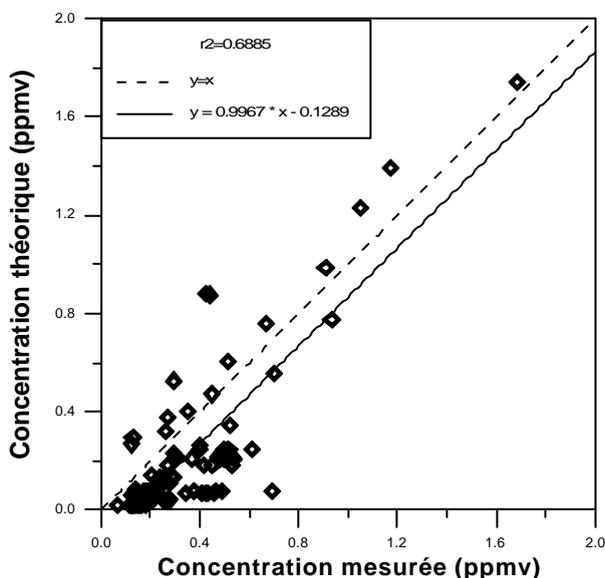
Graphique 4.61. Concentration du méthacroléine dans les gaz d'échappement en fonction de la teneur d'isooctane dans le carburant.



Graphiques 4.62. et 4.63. Méthacroléine. Validation du modèle monolinéaire par le carburant R et par la comparaison de l'ensemble des points.

La concentration de ce polluant est linéaire avec la teneur en iso-octane du carburant ($r^2 > 0.87$). Le modèle est validé par le carburant R et la comparaison de l'ensemble des points. L'équation globale de cette comparaison est $y = 0.9427 x - 0.01994$, avec $r^2 = 0.9426$.

Par contre, l'addition du MTBE dans le modèle donne des résultats moins bons. Le graphique suivant présente la comparaison de l'ensemble des points pour ce modèle multilinéaire ($Méthacroléine = a \text{ iso-octane} + b \text{ MTBE}$). Notons que le r^2 est seulement 0.69.



Graphique 4.64. Méthacroléine. Validation du modèle multilinéaire par la comparaison de l'ensemble des points.

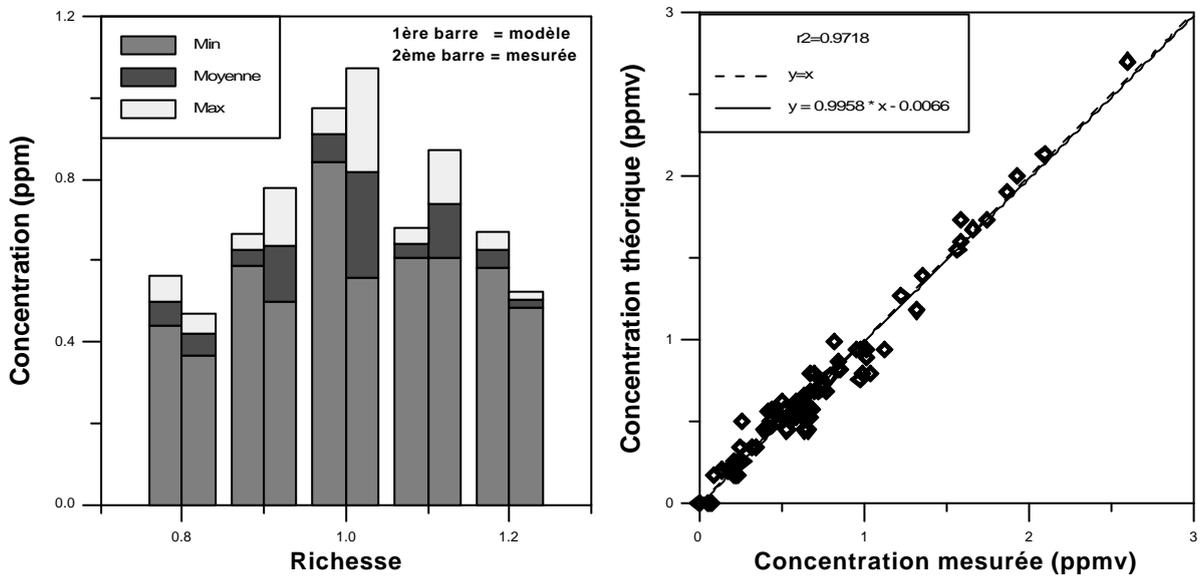
Le méthacroléine est donc produit seulement à partir de l'iso-octane via l'isobutène (schéma 4.12), comme cela est indiqué dans la littérature [Bower 1993, Gorse 1991, Petit 1993].

Benzaldéhyde

Le benzaldéhyde est produit par les hydrocarbures aromatiques. Les résultats de l'équation $Benzaldéhyde = a \text{ toluène} + b \text{ o-xylène} + c \text{ éthylbenzène} + d \text{ benzène}$, sont présentés ci dessous.

Φ	r2	a	b	c	d
0.8	0.967	0.03822	0.00657	0.02672	0.0648
0.9	0.992	0.04492	0.00963	0.03489	0.0320
1.0	0.989	0.05906	0.02621	0.04476	0.00844
1.1	0.994	0.04107	0.01517	0.03548	0.0805
1.2	0.988	0.03891	0.01623	0.03437	0.0671

Tableau 4.21. Coefficients et r² de la régression multilinéaire du benzaldéhyde en fonction de la richesse.



Graphiques 4.65. et 4.66. Benzaldéhyde. Validation du modèle multilinéaire par le carburant R et par la comparaison de l'ensemble des points.

Le modèle est validé par le carburant R et par la comparaison de l'ensemble des valeurs théoriques et mesurées. L'équation globale est $y = 0.996 x - 0.0066$, avec $r^2 = 0.972$.

A la stoechiométrie, la contribution relative de ces composants est :

Composé	T	ETB	o-X	B
Coefficient	0.05906	0.0476	0.02621	0.00844
Coefficient normalisé	7.00	5.64	3.11	1
Pourcentage	41.8	33.7	18.5	6.0

Tableau 4.22. Coefficients normalisés de la régression multilinéaire du benzaldéhyde à la stoechiométrie.

Le toluène produit sept fois plus de benzaldéhyde que le benzène, l'éthylbenzène cinq fois et l'o-xylène trois. Pour le mécanisme de formation de ce polluant, voir le chapitre concernant la formation des aromatiques et le schéma 4.15.

4.4.2.3 ALCOOLS

Les alcools se forment à partir de la réaction $RH + RO^\bullet \Rightarrow ROH + R^\bullet$ [Benson 1976, Degobert 1992, March 1992].

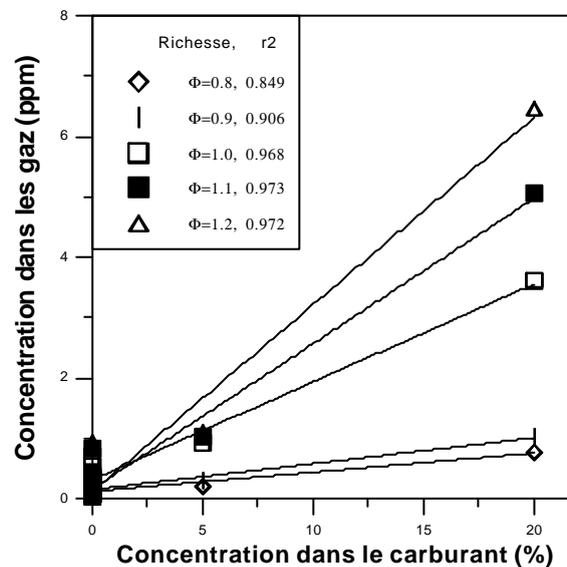
Dans la conditions d'un moteur à allumage commandé, le seul radical qui conduit cette réaction est le CH_3O^\bullet . Les radicaux $CH_3CH_2O^\bullet$, $(CH_3)_2CH_2O^\bullet$,... produisent des aldéhydes et non des alcools. Ainsi, les carburants synthétiques émettent de l'acétaldéhyde et de l'acétone au lieu de l'éthanol et de l'isopropanol.

Un autre mécanisme, appliqué dans le cas d'un alcool aromatique (phénol), est celui de la recombinaison d'un radical alkyle avec un hydroxyle [Emdee 1990].



Méthanol

La corrélation linéaire entre le méthanol des gaz d'échappement et sa teneur dans le carburant est reproduite ci-dessous :



Graphique 4.67. Concentration du méthanol dans les gaz d'échappement en fonction de sa teneur dans le carburant.

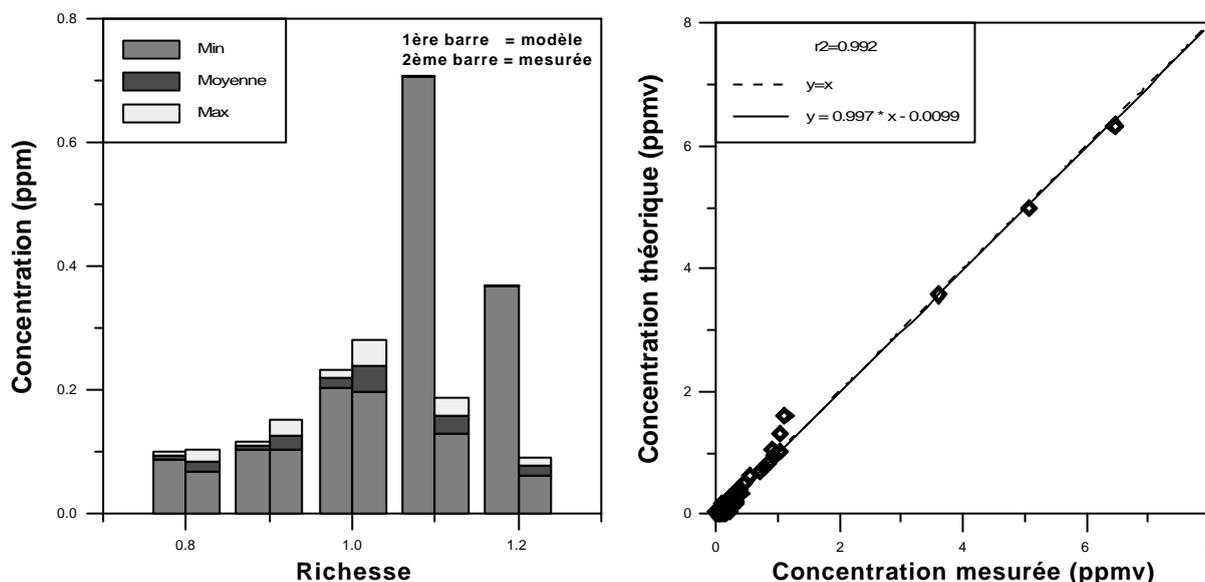
En dépit d'une bonne régression, le méthanol est aussi produit par des carburants synthétiques. Les hydrocarbures favorisant sa formation sont l'isooctane et l'hexane. Tous les carburants oxygénés produisent également du méthanol. Il faut passer alors aux corrélations multilinéaires.

Le meilleur modèle est le Méthanol = a hexane + b isooctane + c méthanol + d MTBE. Il est présenté dans le tableau suivant, suivi de sa validation. L'hexane n'est statistiquement significatif qu'aux

trois premières richesses seulement. Même si l'éthanol et l'isopropanol produisent du méthanol, leur addition donne des modèles moins bons. De plus, apparemment pour des questions de stabilité mathématique du modèle, plusieurs de leurs coefficients sont négatifs.

Φ	r^2	a	b	c	d
0.8	0.981	0.002320	0.002712	0.0341	0.00574
0.9	0.982	0.002523	0.003192	0.0463	0.00916
1.0	0.990	0.005975	0.00618	0.1698	0.02660
1.1	0.994		0.02481	0.2468	0.03850
1.2	0.992		0.01289	0.3151	0.04556

Tableau 4.23. Coefficients et r^2 de la régression multilinéaire du méthanol en fonction de la richesse.



Graphiques 4.68. et 4.69. Méthanol. Validation du modèle multilinéaire par le carburant R et par la comparaison de l'ensemble des points.

La validation est parfaite pour les richesses plus faibles que la stoechiométrie. Par contre, les deux derniers points ($\Phi=1.1$ et 1.2) présentent de grands écarts. Compte tenu de l'ordre des concentrations (0.2-0.7 ppmv) et du graphique présentant la comparaison de l'ensemble des points, nous considérons le modèle valide. La contribution des quatre composants à la stoechiométrie est :

Composé	M	MT	iC8	nC6
Coefficient	0.1698	0.02660	0.00618	0.005975
Coefficient normalisé	28.41	4.45	1.03	1
Pourcentage	81.4	12.8	3.0	2.8

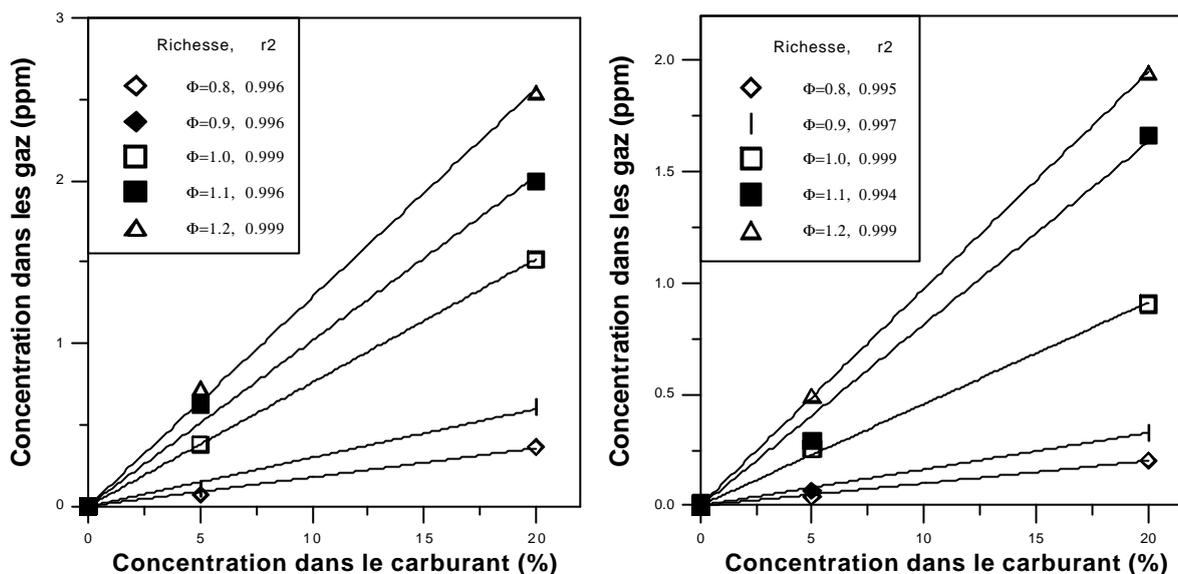
Tableau 4.24. Coefficients normalisés de la régression multilinéaire du méthanol à la stoechiométrie.

Le méthanol du carburant est la source majoritaire du méthanol des gaz d'échappement, suivi du MTBE, de l'isooctane et de l'hexane.

Ethanol, Isopropanol

L'éthanol et l'isopropanol ne sont pas générés par une oxydation incomplète des composants des carburants ; ils apparaissent dans les gaz d'échappement seulement s'ils sont introduits dans les carburants (carburants oxygénés). Le modèle ne peut donc pas être validé par le carburant R.

Les graphiques suivants présentent les corrélations linéaires de ces polluants en fonction de leur teneur dans les carburants. Notons que les r^2 sont supérieurs à 0.994.



Graphiques 4.70 et 4.71. Concentration de l'éthanol et de l'isopropanol dans les gaz d'échappement en fonction de leurs teneurs dans le carburant.

L'éthanol et l'isopropanol sont donc des produits imbrûlés du carburant.

4.4.2.4 ACIDES ORGANIQUES

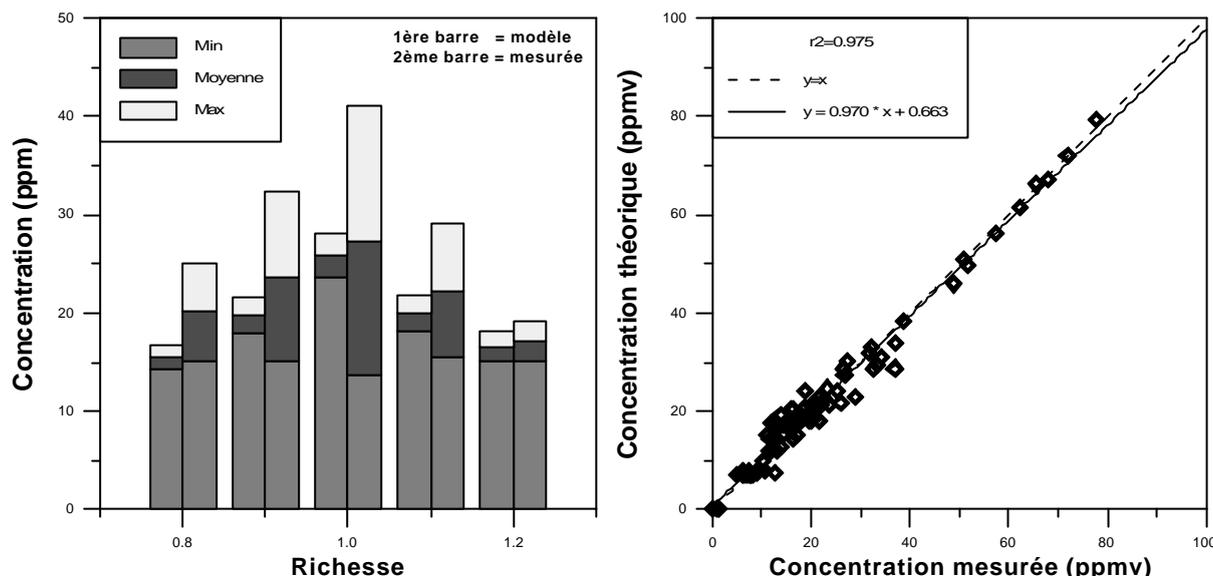
Les acides formique, acétique, acrylique et isovalérique ne donnent pas de modèles ayant des r^2 supérieurs à 0.8. Pour les deux premiers acides, les sources de formation sont multiples. Pour les deux autres, les faibles quantités ne permettent pas de dégager de corrélation. Notre présentation se limite donc aux modèles des acides propionique et butyrique.

Acide propionique

L'acide propionique est produit par les aromatiques du carburant : $Acide\ Propionique = a\ toluène + b\ o\text{-xylène} + c\ éthylbenzène + d\ benzène$. L'addition d'isopropanol laisse le modèle statistiquement invariable.

Φ	r^2	a	b	c	d
0.8	0.989	1.3613	0.07340	0.7799	3.1126
0.9	0.983	1.4726	0.13498	1.2221	2.0949
1	0.986	1.692	0.50377	1.5047	5.1575
1.1	0.983	1.0448	0.33184	1.4823	2.7563
1.2	0.983	0.9691	0.298	1.096	2.4849

Tableau 4.25. Coefficients et r^2 de la régression multilinéaire de l'acide propionique en fonction de la richesse.



Graphiques 4.72. et 4.73. Acide propionique. Validation du modèle multilinéaire par le carburant R et par la comparaison de l'ensemble des points.

Ce modèle est validé par le carburant R et par la comparaison de l'ensemble des valeurs théoriques et mesurées. L'équation globale de cette comparaison est : $y = 0.970 x + 0.663$, avec $r^2 = 0.975$.

A la stoechiométrie, la contribution des aromatiques à la formation de cet acide est :

Composé	B	T	ETB	o-X
Coefficient	5.1575	1.692	1.5047	0.5037
Coefficient normalisé	10.23	3.36	2.99	1
Pourcentage	58.2	19.1	17.0	5.7

Tableau 4.26. Coefficients normalisés de la régression multilinéaire de l'acide propionique à la stoechiométrie.

Ce polluant est produit par les aromatiques d'après l'ordre $B > T > ETB > o-X$.

La réaction doit être une oxydation liée à l'ouverture du noyau aromatique. Les acides bicarboxyliques sont aussi des produits des aromatiques [Kawamura 1987].

La littérature fournit ainsi des exemples de réactions catalytiques :

- la formation d'acide adipique à partir de cyclohexanone, avec l'utilisation de CrO_3 comme catalyseur, $\text{C}_6\text{C}_{11}\text{O} \Rightarrow \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ [March 1992] ;
- l'oxydation, sur du NaOCl et du tetroxyde de ruthénium, du naphthalène en acide phthalique, $\Phi\Phi \Rightarrow \Phi(\text{COOH})_2$ [March 1992].

La réaction d'oxydation des aldéhydes vers des acides n'est pas très claire. L'aldéhyde doit récupérer un OH de l'agent oxydant pour se transformer en acide [March 1992].

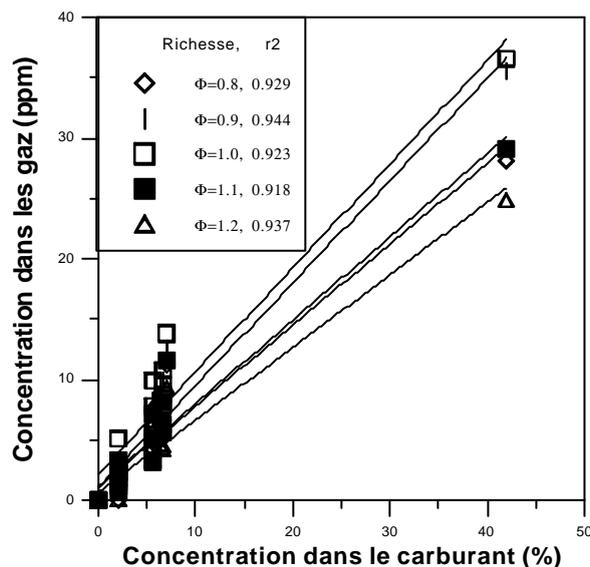
La réaction doit alors consister en une oxydation des aromatiques vers les phénols ou les aldéhydes, suivie d'une ouverture du noyau et d'une oxydation vers les acides (schéma 4.16).

Acide butyrique

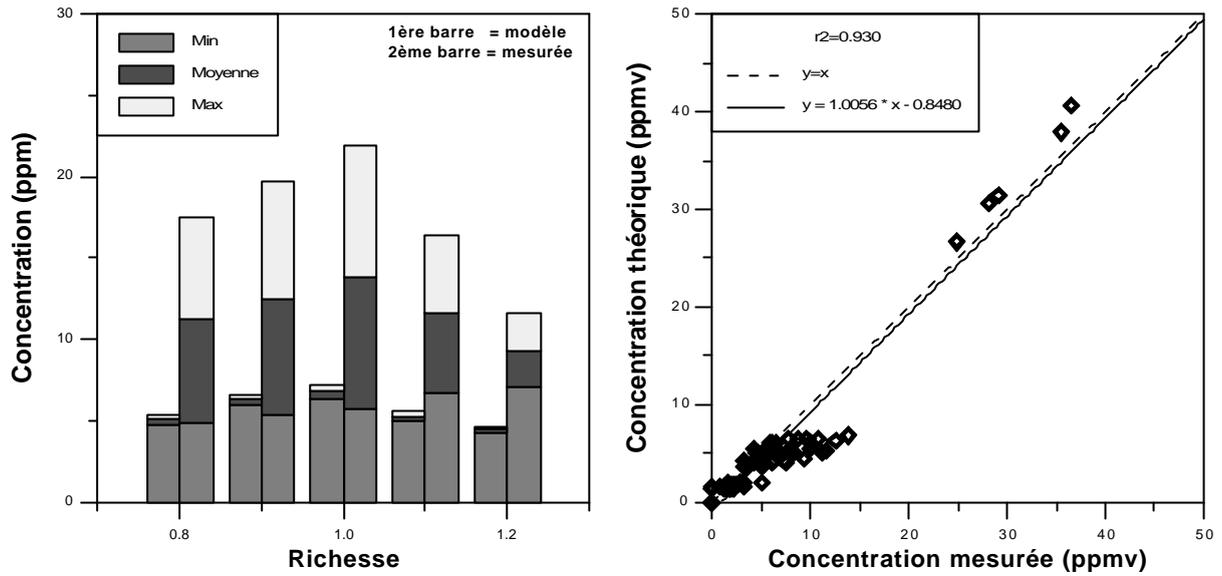
L'acide butyrique est un produit de l'o-xylène du carburant. Les graphiques 4.74, 4.75 et 4.76 montrent cette corrélation (*Acide Butyrique = a o-xylène*).

Le modèle est validé par le carburant R à la limite inférieure des concentrations mesurées, alors qu'il l'est par la comparaison de l'ensemble des points. Cependant, en observant plus précisément les faibles richesses, nous notons qu'un groupe s'écarte de la droite $y=x$. Les corrélations multilinéaires testées n'améliorent pas le modèle.

Nous considérons donc que l'acide butyrique provient principalement de l'o-xylène du carburant, en précisant toutefois que l'existence d'une autre source de formation (p- ou m-xylène par exemple) est probable.



Graphique 4.74. Concentration d'acide butyrique dans les gaz d'échappement en fonction de la teneur en o-xylène dans le carburant.



Graphiques 4.75. et 4.76. Acide butyrique. Validation du modèle linéaire par le carburant R et par la comparaison de l'ensemble des points.

Le mécanisme de formation d'acide butyrique doit être analogue à celui de l'acide propionique (schéma 4.16).

Les graphiques suivants présentent les mécanismes de combustion des différents composants du carburant et de la formation des polluants.

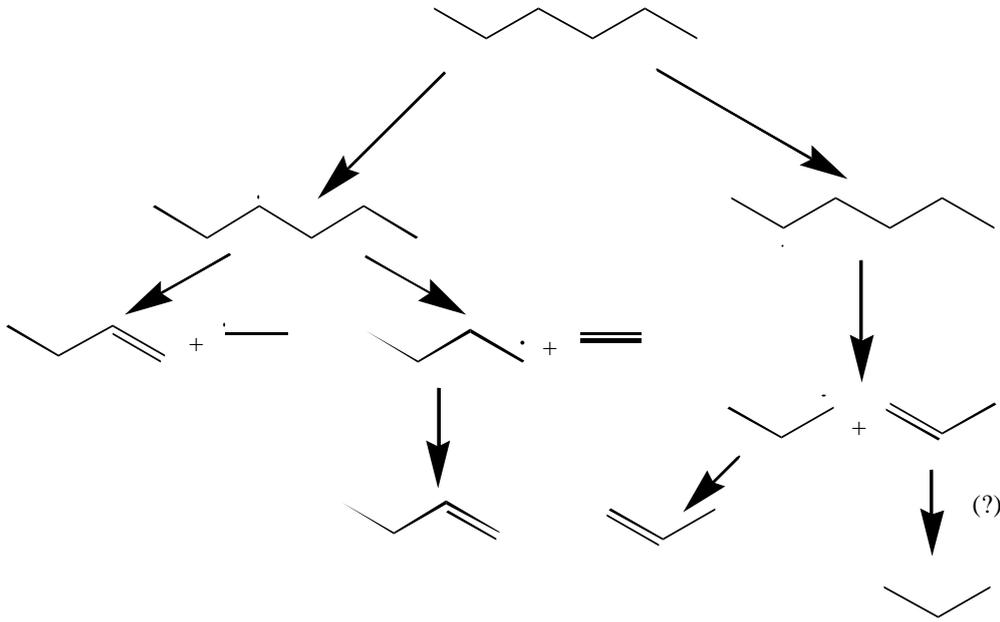


Schéma 4.8. Mécanisme de combustion du n-hexane et de formation du 1-butène, du propylène, du propane et de l'éthylène.

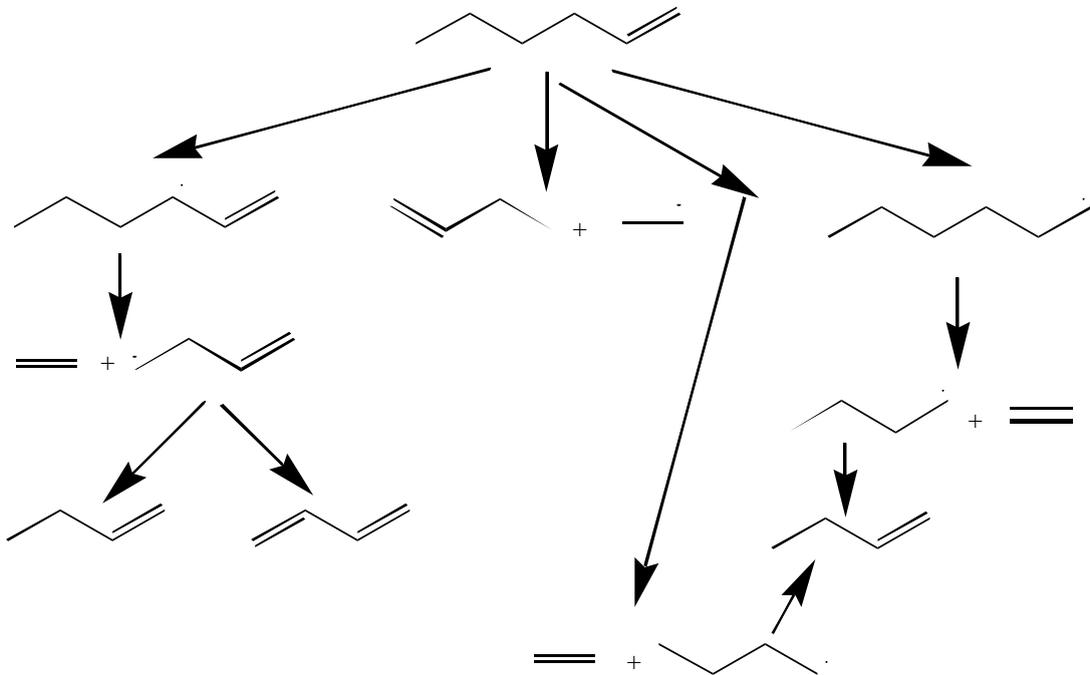


Schéma 4.9. Mécanisme de combustion du 1-hexène et de formation des 1-butène, 1,3 butadiène et éthylène.

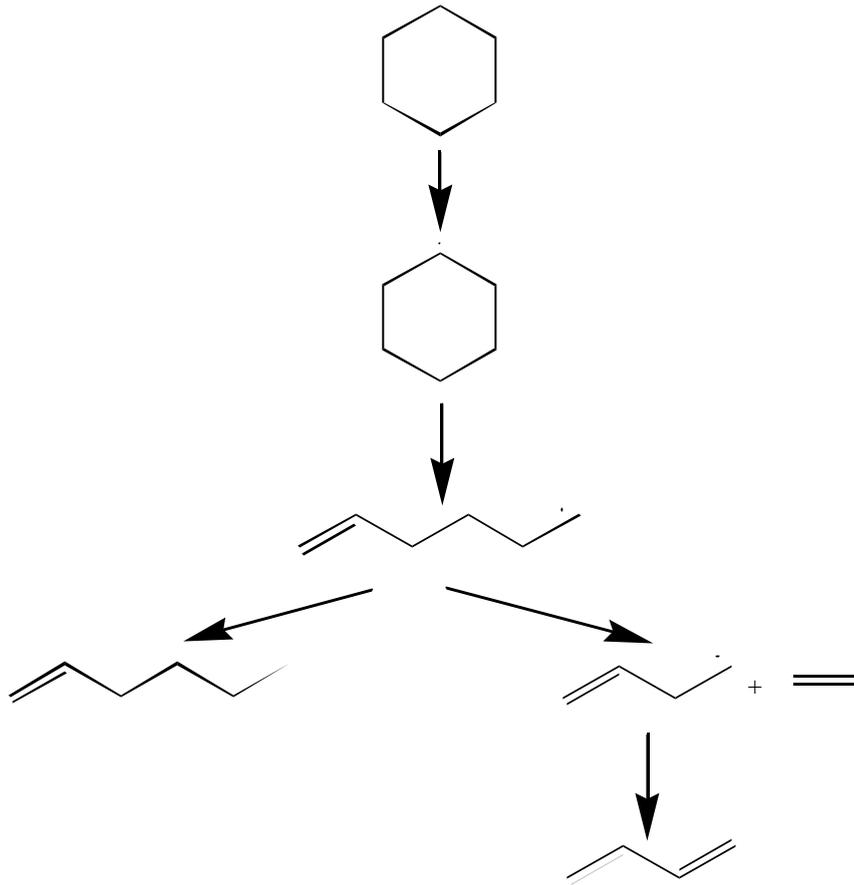


Schéma 4.10. Mécanisme de combustion du cyclohexane et de formation du 1-hexène et du 1,3 butadiène.

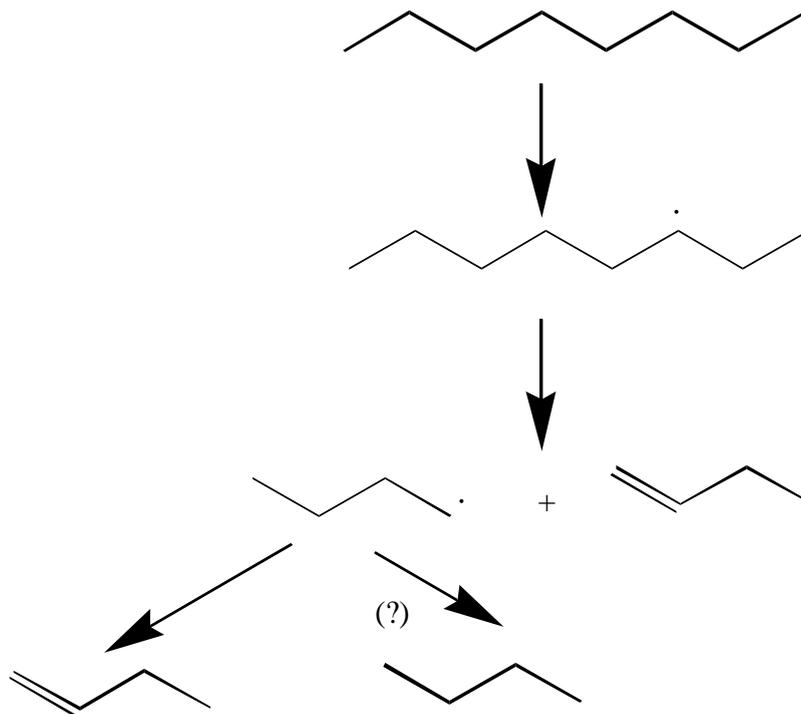


Schéma 4.11. Mécanisme de combustion du n-octane et de formation du 1-butène.

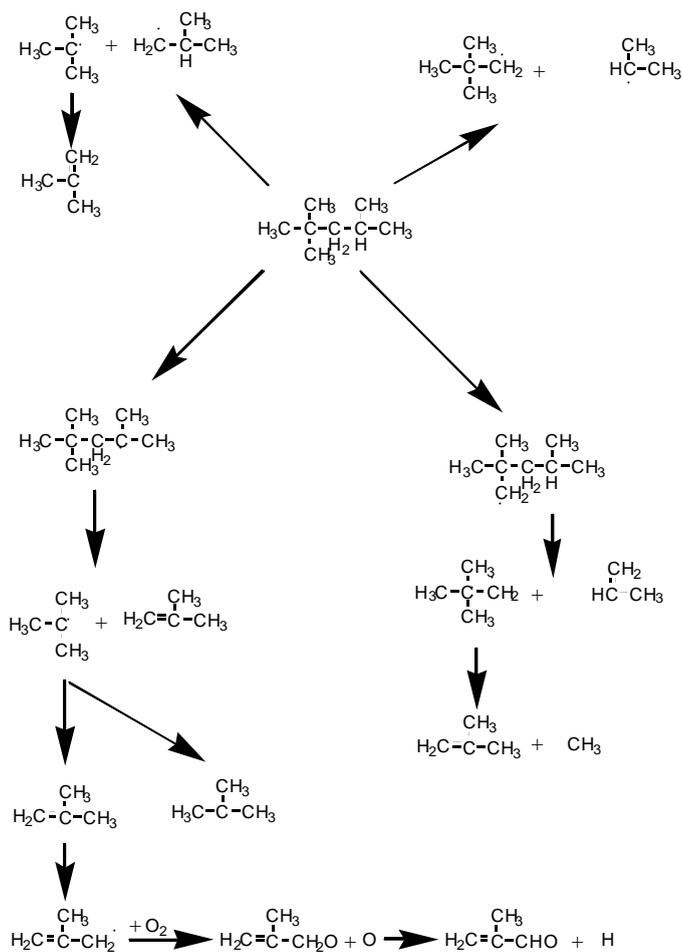


Schéma 4.12. Mécanisme de combustion de l'isooctane et de formation d'isobutane, d'isobutène, de propylène et de méthacroléine.

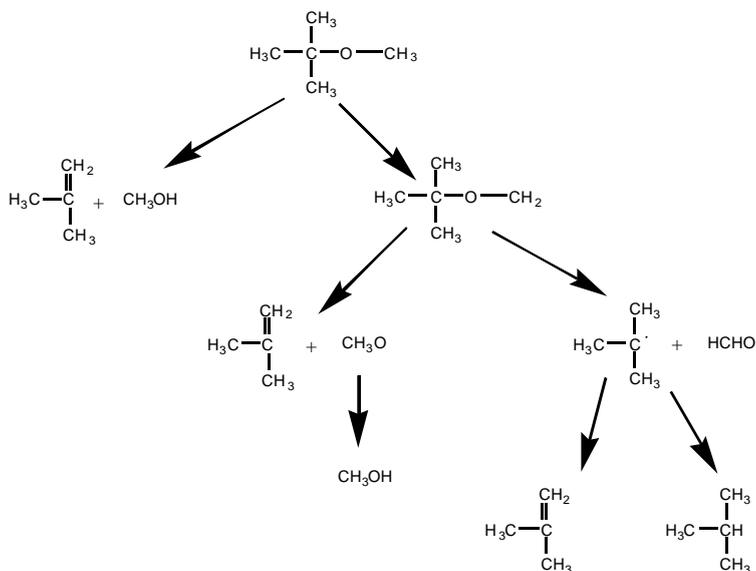


Schéma 4.13. Mécanisme de combustion du MTBE et formation de l'isobutène, de l'isobutane, du méthanol et du formaldéhyde.

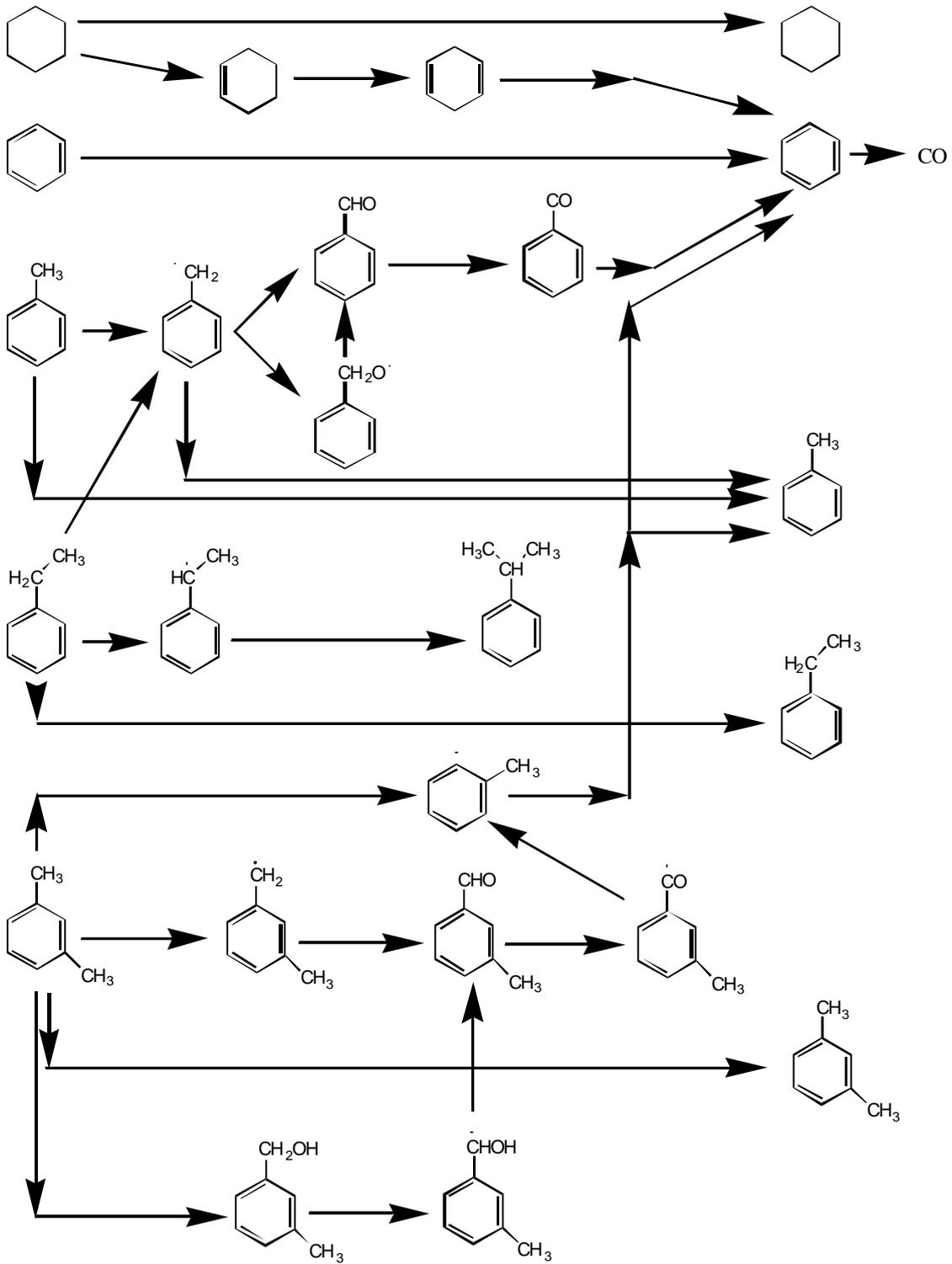


Schéma 4.14. Schéma de combustion des aromatiques.

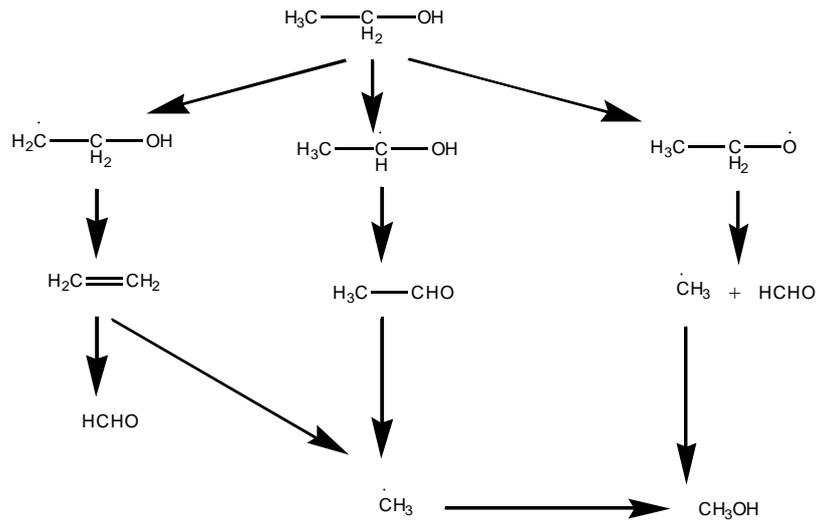


Schéma 4.15. Schéma de combustion de l'éthanol et production du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du méthanol et de l'éthylène.

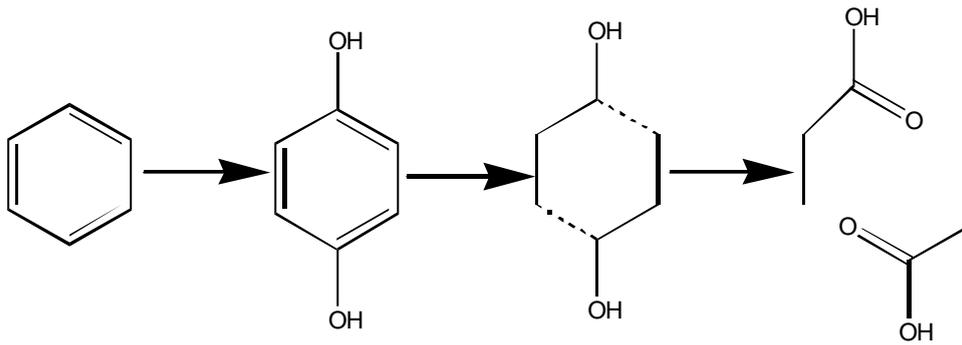
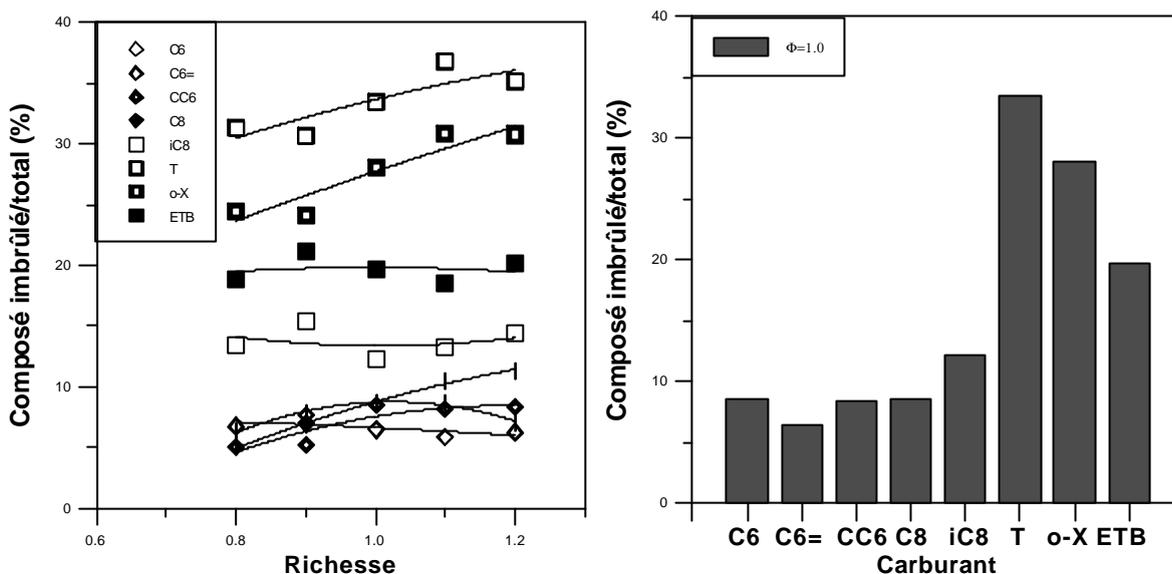


Schéma 4.16. Mécanisme probable de la formation de l'acide propionique.

4.5 FACILITE D'OXYDATION DES HYDROCARBURES

Les graphiques suivants présentent la facilité de combustion des hydrocarbures en fonction de la richesse, et du carburant à la stoechiométrie, pour les carburants synthétiques. Elle est exprimée par le pourcentage (en ppm C) du composé majoritaire imbrûlé, par rapport au total des hydrocarbures des gaz d'échappement. Plus ce pourcentage est élevé et plus les composés s'oxydent difficilement. Elle se présente dans deux graphiques, en fonction de la richesse et du carburant à la stoechiométrie.



Graphiques 4.77. et 4.78. Pourcentage du composé majoritaire en fonction de la richesse et à la stoechiométrie.

En général, le pourcentage augmente avec la richesse. A la stoechiométrie, les aromatiques (T, o-X, ETB) sont les produits qui s'oxydent le plus difficilement (20 à 35% des hydrocarbures totaux). Le 1-hexène, par contre, s'oxyde très facilement (7%).

4.6 POTENTIEL DE FORMATION D'OZONE

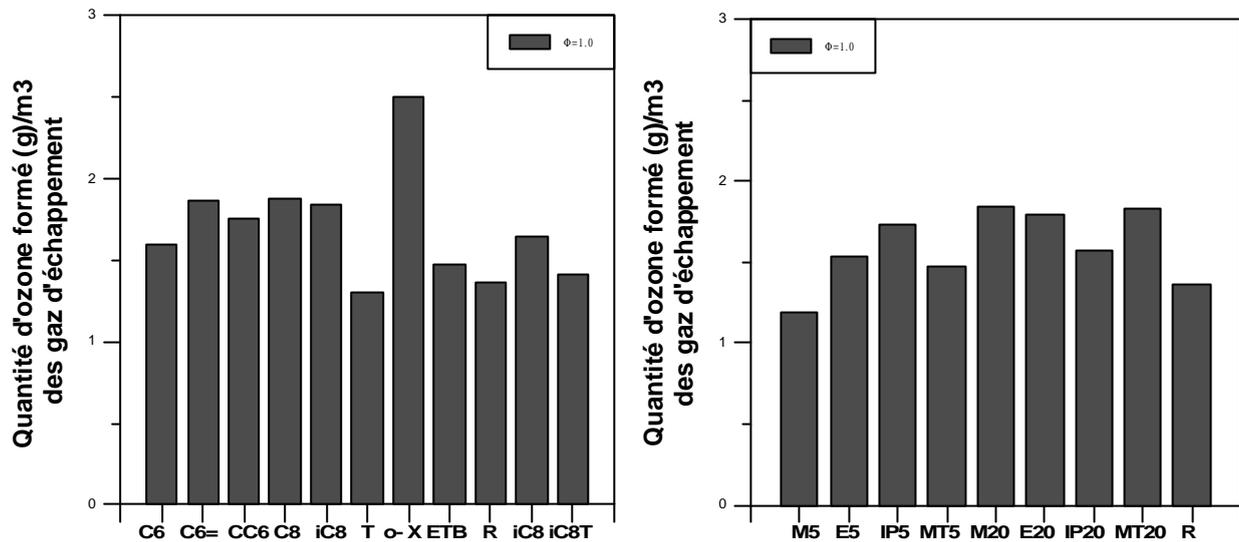
Les polluants émis dans l'atmosphère peuvent former de l'ozone. La littérature indique, pour différents composés, des facteurs de réactivité concernant la formation d'ozone [Hamai 1992]. D'après ces facteurs, nous calculons le potentiel de formation d'ozone de chaque carburant à chaque richesse. Les graphiques 4.79 et 4.80 présentent l'influence du carburant (à la stoechiométrie) sur la quantité d'ozone formée.

La richesse augmente le potentiel de formation d'ozone pour tous les carburants, les gaz d'échappement contenant plus d'hydrocarbures aux richesses élevées.

A la stoechiométrie, le carburant synthétique le moins favorable est le T, et les plus favorables l'o-X, le C8, le C6= et l'iC8. La littérature indique que les aromatiques ont le potentiel le plus élevé, suivis par les

oléfines [Leppard 1992]. Or, nos résultats sur le toluène indiquent le contraire. En effet, l'addition de toluène à l'isooctane pur (carburant iC8T) diminue le potentiel de ce dernier (iC8p). Tous les carburants, sauf le T, ont un potentiel supérieur à celui du carburant de référence R.

Les carburants oxygénés ont un potentiel supérieur à celui du carburant R. Le potentiel des carburants à haute teneur en composés oxygénés (20%) est supérieur à ceux dont la teneur en oxygénés est faible (5%). Ces résultats sont contraires à ceux de la littérature [Hirota 1992, Noorman 1993].



Graphiques 4.79. et 4.80. Potentiel de formation d'ozone en fonction du carburant pour les carburants synthétiques et oxygénés.

4.7 CONCLUSIONS

Les conclusions que l'on peut dégager concernant les différents points traités au cours de ce chapitre sont :

Température des gaz d'échappement

La température des gaz d'échappement est favorisée par les aromatiques du carburant. Pour tous les carburants sa valeur maximale se situe à la stoechiométrie.

Influence de la richesse sur les émissions

La richesse influence de manière déterminante les émissions de différents composés :

- elle augmente les émissions du CO, des hydrocarbures totaux et individuels, et, dans le cas des carburants oxygénés, des alcools et de certains aldéhydes ;
- elle diminue les concentrations d'O₂, de certains aldéhydes et de certains acides organiques ;
- certains composés présentent une valeur maximale à une richesse donnée ; le CO₂, le méthanol dans le cas des carburants synthétiques, certains aldéhydes et acides organiques à la stoechiométrie et les NO_x à la richesse 0.9.

Le bon réglage du moteur s'avère donc un paramètre important pour la diminution des émissions.

Emissions des CO₂, CO, HC totaux, NO_x

Les émissions du CO₂, du CO et des hydrocarbures totaux diminuent avec l'augmentation du rapport H/C des carburants, ou avec la diminution de la teneur en aromatiques. Le CO et les hydrocarbures totaux diminuent aussi avec l'augmentation du rapport O/C, ou avec l'augmentation de la teneur en composés oxygénés.

Les NO_x sont influencés par la température de la flamme, la composition du carburant influence alors indirectement leurs émissions.

Précurseurs des polluants non réglementés

En ce qui concerne les polluants non réglementés, plusieurs remarques peuvent être présentées :

I. Pour les polluants qui existent déjà dans le carburant, nous avons proposé de corrélations mono ou multilinéaires entre les concentrations dans les gaz d'échappement et les teneurs dans le carburant.

1. Les hexane, cyclohexane, n-octane, isooctane, o-xylène, éthylbenzène, éthanol, isopropanol sont les seuls responsables pour leurs émissions respectives.

2. Le 1-hexène se produit à partir de 1-hexène et du cyclohexane.

3. Le benzène est formé à partir des benzène, éthylbenzène, toluène, o-xylène et cyclohexane.

4. Le toluène, l'o-xylène et l'éthylbenzène contribuent à la formation du toluène.

5. Le méthanol se produit principalement par le méthanol du carburant, mais aussi à partir du MTBE, de l'isooctane et de l'hexane.

II. Pour les polluants qui n'existent pas dans le carburant et sont formés pendant la combustion,

1. plusieurs composés légers semblent être relativement indépendants du carburant. Comme il s'agit des produits finaux d'une série des réactions, ou qu'ils se trouvent en concentrations très faibles dans les gaz d'échappement, nous ne pouvons toujours proposer de modèles quantitatifs de formation. Ces composés sont :

- hydrocarbures : le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, le propane, le propylène, le propadiène, le butane, l'isobutane, les 2-butènes (cis et trans), l'isopentane, et le pentane ;

- aldéhydes : le formaldéhyde, l'acroléine, l'acétone, le propionaldéhyde et le crotonaldéhyde ;

- acides organiques : l'acide formique, l'acétique, l'acrylique et l'isovalérique.

2. Par contre, nous avons trouvé des corrélations quantitatives et proposé des mécanismes de formation pour :

- l'isobutène, qui est un produit de décomposition d'isooctane et du MTBE,

- le 1-butène, qui est un produit d'hexane, de 1-hexène, d'octane et d'isooctane,

- le 1,3 butadiène, qui est un produit de 1-hexène et du cyclohexane,

- le propylbenzène, qui est un produit de l'éthylbenzène du carburant,

- acétaldéhyde qui est favorisé par l'éthanol du carburant,

- le méthacroléine, qui est un produit d'isooctane,

- le benzaldéhyde et l'acide propionique, qui se produisent par les aromatiques du carburant,

- l'acide butyrique, qui se produit à partir d'o-xylène.

Facilité d'oxydation des hydrocarbures

En ce qui concerne la facilité d'oxydation des hydrocarbures, on peut remarquer que les aromatiques s'oxydent plus difficilement que les autres composants du carburant.

Potentiel de formation d'ozone

La littérature indique que les aromatiques augmentent le potentiel de formation d'ozone. Nos résultats ne le confirment pas. Les carburants avec le plus haut potentiel de formation d'ozone sont les o-X, C8 et C6=. Notons que les composés oxygénés augmentent également ce potentiel par rapport au carburant de référence R.

5. ESSAIS SUR MOTEUR DIESEL

**5.1 CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DU MOTEUR -
CARBURANTS UTILISES**

5.2 RESULTATS

5.3 CONCLUSION

Afin de valider les méthodes d'analyse dans le cas d'un moteur Diesel, nous effectuons des tests sur un banc équipé d'un moteur *PSA XUD9*. Nous analysons ainsi toutes les familles de polluants pour lesquelles nous possédons une méthode d'analyse.

5.1 CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DU MOTEUR - CARBURANTS UTILISES

Carburants utilisés

Nous utilisons deux carburants pour nos tests. Le premier, nommé SR, servant de référence, est un gazole correspondant aux spécifications actuelles ; le second, appelé HDT2, provient d'une hydrogénation partielle du premier. Les caractéristiques de ces gazoles sont présentés à l'annexe 6.

Conditions de fonctionnement du moteur

Nous utilisons quatre richesses de fonctionnement du moteur, 0.25, 0.30, 0.40 et 0.50. Pour la régler, nous intervenons sur la charge.

Composés des gaz d'échappement analysés

Les composés des gaz d'échappement mesurés durant les tests sur moteur Diesel et leur méthode d'analyse respective sont présentés dans le tableau suivant.

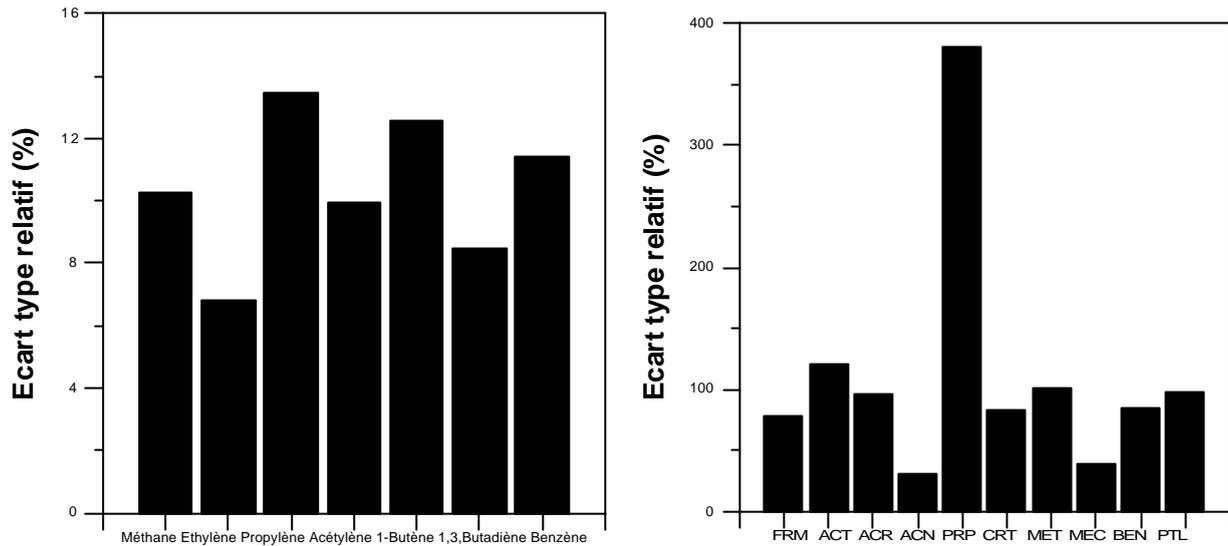
Composé	Méthode d'analyse
CO	Spectroscopie Infrarouge
CO ₂	Spectroscopie Infrarouge
O ₂	Paramagnétisme
HC totaux	FID
HC individuels	GC/FID en ligne
SO ₂	H ₂ O ₂ / chromatographie ionique
Particules	filtres
masse	balance
sulfates	NH ₃ / Isopropanol / chromatographie ionique
HAP	extraction en <i>soxhlet</i> / chromatographie liquide
Aldéhydes	solution DNPH / chromatographie liquide
Acides Organiques	H ₂ O / chromatographie ionique et gazeuse
Alcools	H ₂ O / chromatographie gazeuse

Tableau 5.1. Analyse des gaz d'échappement du moteur Diesel

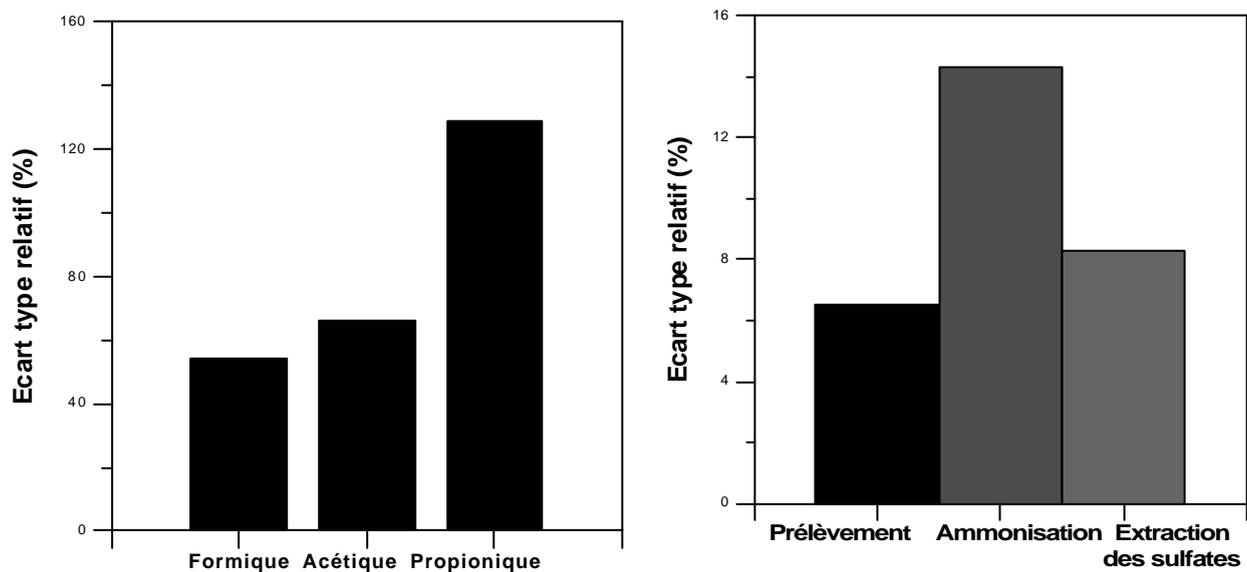
5.2 RESULTATS

Répétabilité

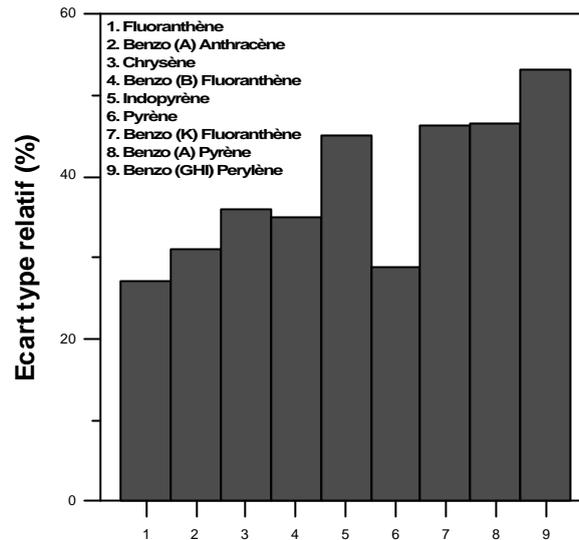
Nous utilisons le carburant SR en richesse 0.25 pour effectuer des tests de répétabilité. Nous présentons ici les résultats par famille de polluants.



Graphiques 5.1. et 5.2. Répétabilité de l'analyse des hydrocarbures et du prélèvement et de l'analyse des aldéhydes des gaz d'échappement du moteur Diesel.



Graphiques 5.3. et 5.4. Répétabilité du prélèvement et de l'analyse des acides organiques des gaz d'échappement du moteur Diesel. Répétabilité du prélèvement des particules sur filtres et du traitement de ces derniers.



Graphique 5.5. Répétabilité du prélèvement, extraction et analyse des HAP des particules émis par le moteur Diesel.

Nous pouvons remarquer que l'écart type relatif de l'analyse des hydrocarbures est assez faible, inférieur à 15%. Compte tenu du niveau des concentrations de HC rencontrées (de 0.1-5 ppmv), cette valeur est plus que satisfaisante.

Par contre, l'écart type du prélèvement et de l'analyse des aldéhydes est assez élevé, de l'ordre de 50 à 100% pour tous les aldéhydes, excepté le propionaldéhyde pour lequel dépasse les 350%. Ce phénomène s'explique par les très faibles concentrations de ces composés, de 0.07 à 1.3 ppmv.

La répétabilité du prélèvement et de l'analyse des acides est meilleure que celle des aldéhydes, mais reste insatisfaisante ; 60% pour les acides formique et acétique et 130% pour l'acide propionique. Les concentrations en phase gazeuse sont ici aussi également faibles, de l'ordre de 1-10 ppmv. Notons que nous n'avons pas rencontré d'alcools.

Le prélèvement et l'analyse du SO₂ est très répétable, l'écart type relatif est de 8.2%. De même, pour le prélèvement et le traitement des filtres ; l'écart type relatif est de 7% pour le prélèvement, de 15% pour le traitement à l'ammoniaque et de 8% pour l'extraction. Enfin, l'écart type relatif de la chaîne d'analyse (prélèvement, extraction,, analyse) des HAP se situe entre 25 et 50%.

CO₂, CO, HC totaux, particules

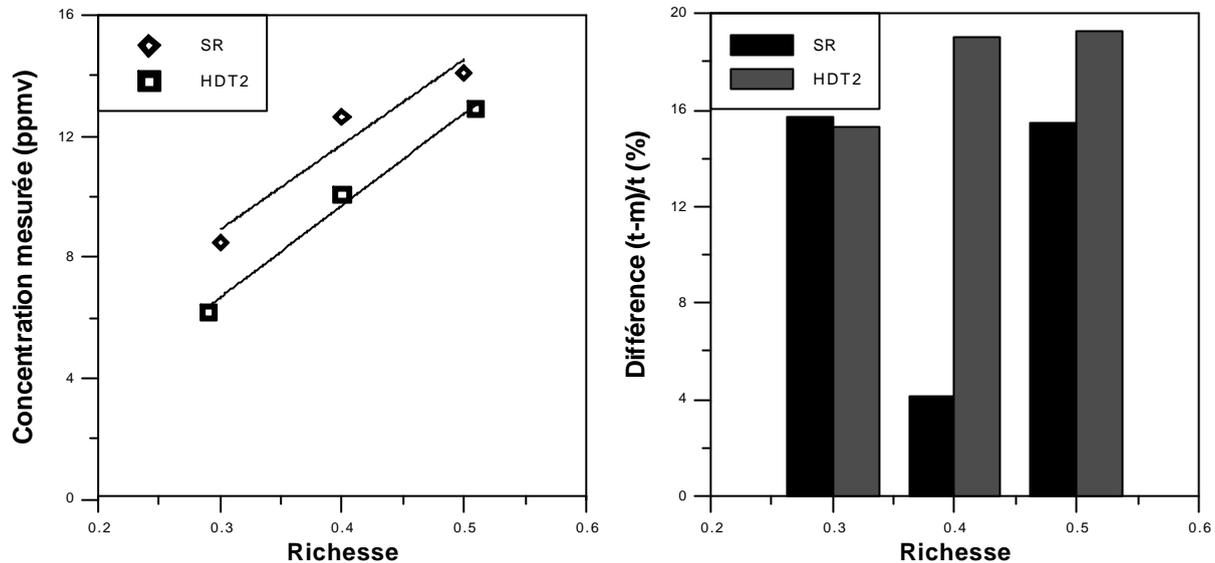
Les graphiques des résultats (présentés à l'annexe 6) présentent les concentrations des CO₂, CO, HC totaux et particules, en fonction du carburant et de la richesse.

Nous pouvons remarquer que :

- *l'hydrotraitement du carburant diminue les émissions des CO, HC totaux et particules, et n'influence pas celle de CO₂ ;*
- *la richesse (dans les limites de 0.2-0.5) augmente le CO₂ et les particules, mais diminue le CO et les HC.*

Dioxyde de soufre

Les graphiques suivants présentent les valeurs mesurées du dioxyde de soufre et la comparaison entre les valeurs théoriques et celles mesurées. La valeur théorique est calculée à partir de la teneur en soufre du carburant et de sa consommation.



Graphique 5.6. et 5.7. Valeurs du SO₂ mesurées dans les gaz d'échappement du moteur Diesel en fonction du carburant et de la richesse. Comparaison des valeurs théoriques (a partir de la consommation du carburant et de sa teneur en soufre) et mesurées.

Nous pouvons remarquer que le bilan soufre est satisfaisant dans les conditions utilisées. Les valeurs mesurées sont de 5% à 20% inférieures à celles prévues. Ceci s'explique par le fait que la consommation du carburant et la teneur en soufre ne peuvent pas être mesurées avec précision.

Hydrocarbures individuels

Les gaz d'échappement de notre moteur contiennent seulement sept hydrocarbures ; méthane, éthylène, acétylène, propylène, 1-butène, 1,3-butadiène et benzène. Leurs concentrations sont inférieures à celles du moteur à allumage commandé. Ainsi, la concentration d'acétylène est de 40 ppm dans les gaz d'échappement du moteur CFR contre 0.5 dans le cas du Diesel.

Tout comme les hydrocarbures totaux, les HC individuels diminuent avec la richesse (dans les limites de 0.25-0.5). L'hydrotraitement du carburant les diminue également, mais leurs proportions respectives restent les mêmes. Le butène-1 constitue cependant une exception puisqu'il n'a pas été détecté dans le cas du carburant hydrotraité.

Aldéhydes

Les concentrations des aldéhydes mesurées sur le moteur Diesel sont inférieures à celles mesurées sur le moteur CFR. A titre d'exemple, le formaldéhyde est à 5-15 ppm dans les gaz d'échappement du moteur CFR, contre 1-2 ppm dans ceux du moteur Diesel.

En général, l'hydrotraitement du carburant et la richesse (dans les limites de 0.25-0.5) diminuent les émissions d'aldéhydes, mais leurs proportions respectives restent les mêmes.

Alcools

Aucun de deux carburants utilisés, à aucun point de fonctionnement, n'émet d'alcool aux concentrations détectables. Les solutions analysées ne présentent pas même de traces de ces composés.

Acides Organiques

Le moteur Diesel produit seulement trois acides organiques, le formique, l'acétique et le propionique. En général, l'hydrotraitement et la richesse (dans les limites de 0.25-0.5) diminuent les émissions d'acides, mais leurs proportions respectives restent les mêmes. Les gaz d'échappement de ce moteur présentent des concentrations en acides inférieures à celles émises par le CFR (3-8 ppm d'acide acétique contre 5-40 ppm).

Sulfates

La concentration de sulfates des gaz d'échappement du moteur Diesel augmente avec la richesse de fonctionnement (dans les limites de 0.25-0.5) et diminue avec l'hydrotraitement du carburant.

Hydrocarbures Aromatiques Polynucléaires

Les HAP détectés dans les gaz d'échappement sont : Fluoranthène, Benzo(a)Anthracène, Chrysène, Benzo(b)Fluoranthène, Indopyrène, Pyrène, Benzo(k)Fluoranthène, Benzo(a)Pyrène et Benzo(ghi)Perylène. Les concentrations rencontrées étant très faibles (de 10 à 900 ppb), les résultats obtenus ne sont pas très fiables.

La plupart des HAP diminuent avec la richesse (dans les limites de 0.2-0.5). Les concentrations des deux carburants sont comparables ; l'hydrotraitement n'influence donc pas l'émission des HAP dans les conditions utilisées.

Comparaison des émissions des moteurs CFR et Diesel

Dans le tableau 5.2, nous présentons des concentrations types, des différents polluants rencontrés dans les gaz d'échappement. Ces derniers sont issus d'un moteur à allumage commandé (le CFR) à la stoechiométrie, et d'un moteur Diesel en richesse 0.4.

Nous remarquons de grandes différences entre les concentrations des divers polluants. Le moteur Diesel émet de faibles quantités de CO₂, CO, HC, aldéhydes et acide propionique, par rapport au moteur CFR. De même, il n'émet pas d'alcool. Sa température d'échappement est de 400 K plus faible que celle du moteur CFR.

Les seuls polluants émis en quantités comparables sont le benzaldéhyde (0.01-2.5 ppm pour le CFR et 0.05 pour le Diesel), l'acide formique (1-2.5 ppm le CFR contre 2.5 le Diesel) et l'acide acétique (10-30 le CFR contre 5 le Diesel).

Par contre, le moteur Diesel émet plus de dioxyde de soufre, de particules et de HAP, ceux-ci étant émis en très faibles quantités par le moteur à allumage commandé.

Polluant	CFR	Diesel
CO ₂ (%)	14	6
CO (%)	0.4	0.01
NOx (ppm)	400-1600	Non mesuré
HC totaux (ppm)	600-1100	35-45
Méthane (ppm)	20-120	2
Ethylène (ppm)	20-80	1.5
Acétylène (ppm)	40-60	0.5
Propylène (ppm)	15-30	0.25
1-Butène (ppm)	1-3	0.005
1,3 Butadiène (ppm)	2-10	0.1
Benzène (ppm)	4-13	0.1
Formaldéhyde (ppm)	8-14	1.5
Acétaldéhyde (ppm)	1-6	0.4
Acroléine (ppm)	0.8-1.5	0.1
Benzaldéhyde (ppm)	0.01-2.5	0.05
Autres aldéhydes (ppm)	0.2-4	<0.05
Méthanol (ppm)	0.2-4	Non détecté
Acide formique (ppm)	1-2.5	2.5
Acide acétique (ppm)	10-30	5
Acide propionique (ppm)	10-80	1
Autres acides (ppm)	0-40	Non détectés
Particules(10 ⁻⁷ Kg/s)	non mesurés	2-3
HAP (ppb)	non mesurés	10-900
Dioxyde de soufre (ppm)	-	10-12
Température d'échappement (K)	950	560

Tableau 5.2. Comparaison des émissions du moteur CFR avec celles du Diesel.

5.3 CONCLUSION

Les méthodes d'analyse développées sont également applicables à la mesure des polluants émis par un moteur Diesel. Par contre, le niveau d'émission est tel que nous ne pouvons déterminer avec certitude leurs concentrations. L'écart type relatif de l'analyse des aldéhydes est de 30 à 350%, celui des acides de 50 à 120% et celui des HAP de 25 à 50%. Les émissions d'alcools sont inférieures aux limites de détection.

La seule remarque que l'on puisse faire au sujet des corrélations entre la composition du carburant et les émissions des polluants est que l'hydrotraitement du carburant diminue les émissions de CO, de HC, de particules, d'aldéhydes et d'acides organiques.

6. CONCLUSION GENERALE

6. CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé les méthodes d'analyse suivantes :

- pour le dioxyde de soufre, le piégeage dans l'eau oxygénée et l'analyse de la solution finale par chromatographie ionique,
- pour les alcools, le piégeage dans l'eau pure et l'analyse par chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur *FID*,
- pour les acides organiques, le piégeage dans de l'eau pure et l'analyse de l'acide formique par chromatographie ionique et des autres acides par chromatographie gazeuse.

La méthode de prélèvement du dioxyde de soufre comprend le passage des gaz d'échappement dans un flacon contenant une solution d'eau oxygénée. L'efficacité de piégeage est supérieure à 98% pour tous les niveaux de concentration de la phase gazeuse.

L'analyse de la solution finale s'effectue à l'aide d'un chromatographe ionique équipé d'un détecteur conductimétrique. La répétabilité de l'analyse est supérieure à 95% pour les concentrations de 10-1000 ppm. Aucun composé n'interfère avec le pic de sulfate et les limites de détection sont de l'ordre du ppb.

Malgré les bonnes performances de cette méthode, son application aux mesures des gaz d'échappement est liée à la précision des paramètres de fonctionnement du moteur. Les écarts entre la concentration du dioxyde de soufre mesurée et celle calculée à partir de la teneur en soufre du carburant peuvent atteindre les 25%. Les résultats obtenus doivent être interprétés avec beaucoup de prudence.

La méthode de prélèvement des alcools des gaz d'échappement comprend un piégeage dans de l'eau pure. Si le débit de prélèvement est inférieur à 2 l/min, l'efficacité de cette méthode est de 100% pour les alcools C_1 - C_3 .

L'analyse de la solution finale est effectuée par chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur *FID*. Les limites de détection quantitative sont de l'ordre de 0.5 ppm, et la répétabilité supérieure à 90% pour une concentration de 8 ppm. Les autres composés des gaz d'échappement n'interfèrent pas avec les pics des alcools.

En ce qui concerne les acides organiques, la méthode utilise le piégeage dans deux flacons contenant de l'eau pure. Ce solvant présente une efficacité de 90-100% pour un débit de prélèvement inférieur à 2 l/min.

L'analyse de la solution finale s'effectue par deux méthodes. La première, appliquée à l'analyse de l'acide formique, est la chromatographie ionique avec détection conductimétrique. L'acide formique ne présente pas d'interférences avec d'autres composés des gaz d'échappement. Les limites de détection

de la méthode sont de l'ordre de 10 ppb, et sa répétabilité est supérieure à 98% pour une concentration de 5 ppm.

La seconde, concernant l'analyse des acides supérieurs, est effectuée par un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur *FID*. Cette méthode sépare les pics des neuf acides aliphatiques et de l'acide benzoïque. Les acides ne présentent pas d'interférence avec d'autres composés des gaz d'échappement. Les limites de détection sont de l'ordre de 0.5 ppm, et la répétabilité est supérieure à 90% pour une concentration de 6-8 ppm.

Ces méthodes ont été utilisées afin de trouver des corrélations entre la composition du carburant et les polluants émis. Les résultats obtenus ont permis d'en dégager plusieurs.

La richesse influence de façon déterminante les concentrations des différents composés des gaz d'échappement. Plus précisément, les aldéhydes, les alcools et les acides présentent un comportement particulier, dû aux mécanismes de leur formation :

- augmentation avec la richesse de l'acide isovalérique et, pour certains carburants oxygénés, des acétaldéhyde, acétone, et alcools ;
- diminution avec la richesse des acétaldéhyde, acroléine, acétone, crotonaldéhyde, méthacroléine, acide formique, acétique et acrylique ;
- maximum, à une richesse proche de la stoechiométrie, des formaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, MEC+n-butyraldéhyde, benzaldéhyde, acide acétique, propionique butyrique et, pour les carburants synthétiques, du méthanol.

Les aromatiques augmentent l'émission de CO₂. L'addition de composés oxygénés dans le carburant n'influence pas sa concentration à l'échappement.

La concentration du CO augmente avec les aromatiques et diminue avec l'isooctane, le 1-hexène et les oxygénés.

Les aromatiques augmentent également l'émission des hydrocarbures totaux. Ces polluants diminuent avec l'addition de composés oxygénés dans le carburant.

L'émission de NO_x est augmentée par l'hexane, le toluène et l'éthylbenzène. Les composés oxygénés diminuent la concentration de NO_x par rapport au carburant de référence.

Les conclusions concernant les polluants non-réglés sont les suivantes :

L'isooctane et le MTBE sont responsables de l'émission d'isobutène, le second en produisant 1.7 fois plus que le premier. Le mécanisme de formation comprend une scission des molécules après extraction d'un hydrogène.

Le 1-butène est un produit des n-octane, n-hexane, 1-hexène et isooctane. Les deux premiers produisent presque quatre fois plus que le dernier. Le mécanisme de formation pour les trois premiers composés comprend l'extraction d'un hydrogène, puis des β -scissions des radicaux. Le mécanisme de formation à partir de l'isooctane est plus complexe ; il doit comprendre une scission et la migration d'un groupe méthyle.

Dans notre cas, le 1,3 butadiène est un produit du cyclohexane et du 1-hexène, le premier produisant deux fois plus que le second. Le mécanisme de formation à partir du cyclohexane comprend l'extraction d'un hydrogène, l'ouverture du cycle et une β -scission. A partir du 1-hexène, il consiste en l'extraction d'un hydrogène allylique et en une β -scission.

Le n-hexane, le cyclohexane, le n-octane et l'isooctane sont des produits imbrûlés du carburant.

Le 1-hexène est principalement un produit imbrûlé du carburant ; mais, dans le cas de nos tests, le quart de sa quantité provient du cyclohexane, après ouverture de son cycle et terminaison de la réaction par un hydrogène.

Le benzène provient des aromatiques du carburant (benzène, toluène, o-xylène, éthylbenzène) et du cyclohexane. Le poids spécifique des trois aromatiques supérieurs augmente avec la richesse ; celui du cyclohexane diminue. Le mécanisme de sa formation, à partir du toluène, comprend l'extraction d'un hydrogène et la formation d'un aldéhyde aromatique avant la formation du radical ΦCO qui conduit au benzène. Les deux autres aromatiques se déalkylent pour former le radical benzyle qui conduit au benzène. Le cyclohexane perd consécutivement des hydrogènes pour former finalement trois doubles liaisons.

Le toluène est principalement un produit imbrûlé du carburant. Le tiers de sa quantité provient des aromatiques plus lourds, par un mécanisme analogue à celui de la formation du benzène.

Dans le cas de nos tests, l'o-xylène et l'éthylbenzène proviennent seulement du carburant imbrûlé.

L'isopropylbenzène provient de l'éthylbenzène du carburant. Ce dernier perd initialement un hydrogène secondaire. Le radical obtenu réagit avec un méthyle afin de donner l'isopropylbenzène.

Les aldéhydes et les cétones proviennent des hydrocarbures du carburant suite à l'attaque d'un oxygène sur un radical alkyle, puis à l'extraction d'un hydrogène. Ils proviennent aussi des composés oxygénés du carburant. Le mécanisme de la formation comprend alors l'extraction d'un hydrogène et la formation d'un radical oxygéné. Ce dernier, après extraction d'un hydrogène, donne des aldéhydes ou des cétones.

Ainsi, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone sont principalement favorisés par le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol respectivement. Le méthacroleïne est formé par l'isooctane et le benzaldéhyde par les aromatiques du carburant (suivant l'ordre toluène > éthylbenzène > o-xylène > benzène).

Le méthanol est principalement un produit imbrûlé du carburant, mais le cinquième de sa quantité est formé à partir du MTBE, de l'isooctane et de l'hexane.

Dans le cas de nos tests, l'éthanol et l'isopropanol proviennent seulement du carburant imbrûlé.

Les acides formique et acétique sont favorisés par l'addition de composés oxygénés dans le carburant.

L'acide propionique est un produit des aromatiques du carburant (suivant l'ordre benzène > toluène > éthylbenzène > o-xylène).

Dans notre cas, l'acide butyrique provient seulement de l'o-xylène.

Le mécanisme de formation de deux derniers acides doit comprendre l'oxydation des hydrocarbures aromatiques vers les phénols, l'ouverture du noyau et l'oxydation du radical formé.

En ce qui concerne la facilité d'oxydation des hydrocarbures, la plus difficile est celle des aromatiques, et la plus facile celle du 1-hexène.

REFERENCES

REFERENCES

REFERENCES

1. M. Abbass, G. Andrews, P. Williams, K. Bartle (1989), The influence of diesel fuel composition on particulate PAH emissions, SAE Technical Paper Series 892079.
2. P. Advenier, J.C. Guibet, X. Montagne (1990), Futures trends for PSA diesel engines according to reduction of emissions engine and diesel fuel requirements, SIA 90064.
3. M. Andino, J.W. Butler (1991), A study of the stability of methanol-fuelled vehicle emissions in tedlar bags, J. Environ. Sci. Technol., 25, 1644-1646.
4. S. Ariga, P.C. Sui, S.M. Shahed (1992), Instantaneous unburned oil consumption measurement in a diesel engine using SO₂ tracer technique, SAE Technical Paper Series 922196.
5. E.I. Axelson, K. Brezinsky, F.I. Dryer, W.J. Pitz, C.K. Westbrook (1986), Chemical kinetic modeling of the oxidation of large alkane fuels : n-octane and iso-octane, 21st Symp. on Comb., p. 783-793.
6. A. Bakopoulos, I. Chrysovergis (1985), Introduction to the numerical analysis, Athens.
7. R.R. Balwin, R.W. Walker (1981), Elementary reactions in the oxidation of alkenes, 18th Symp. on Comb. p 819-829.
8. S. W. Benson (1976), Thermokemical Kinetics. Methods for the estimation of thermokemical data and rate parameters, J. Wiley and Sons, New York.
9. J.D. Benson, V. Burns, R.A. Gorge, A.M. Hochhauser, W.J. Koehl, L.J. Painter, R. M. Reuter (1991), Effects of gasoline sulphur level on mass exhaust emissions - Auto/oil air quality improvement research program, SAE Technical Paper Series 912323.
10. C. Bertoli, N. Del Giacomo, B. Iorio, M.V. Prati (1993), The influence fuel composition on particulate emissions of DI Diesel Engines, SAE Technical Paper Series 932733.
11. W.E. Betts, S.A. Floysand, F. Kvinge (1992), The influence of diesel properties on particulate emissions in European cars, SAE technical Paper Series 922190.
12. J.M. Biren, A. Milhau, O. Boulhol (1986), Impact sur l'environnement de l'utilisation des carburols, 7th Symp. Int. Carb. Alc. Paris.
13. S.L Bower, T.A. Litzinger, V. Frottier (1993), The effect of fuel composition and engine deposits on emissions from a spark ignition engine, SAE Technical Paper Series 932707.
14. L. Brouwer, W. Muller-Markgrad, J. Troe (1984), Identification of primary products in the thermal decomposition of aromatic hydrocarbons, 20th Symp. on Comb., p. 799-806.
15. J.H. Brill, B.A. Narayanan, J.P. Maccormic (1991), Selective determination of pentafluorobenzyl ester derivatives of carboxylic acids by GC using microwave plasma and mass selective detection, App. Spectr., v. 45, no. 10, p. 1617-1620.
16. J.W. Butler, T.J. Korniski, A.D. Kelvin, E.H. Larry (1987), Real-time measurement of engine oil economy, SAE Technical Paper Series 871913.
17. B.B. Bykowski, T.M. Baines (1982), Effects of alternattraction of phenols. I. Distribution of individual phenols between organic solvents and water or aqueous solvents, Can. J. Chem. Eng. 70(2), 341-9.
18. L. Caprot (1995), Electrophorèse capillaire de zone libre appliquée à l'analyse des petits ions inorganiques ou organiques, Rapport IFP 41878.
19. K.R. Carduner, A.D. Colvin, R.Y. Leong, D. Schuetzle, G.I. Mackay, D.R. Karecki, H.I. Schiff (1992), Application of tunable diode laser spectroscopy to the real-time analysis of engine oil economy, Env. Sci. Technol., 26, 930-934.
20. A. Chakir, M. Cathonnet, J.C. Boettner, F. Gaillard (1988), Kinetic study of 1-butene oxidation in a jet stirred flow reactor, 22nd Symp. on Comb., p. 873-881.

REFERENCES

21. A. Chakir, M. Cathonnet, J.C. Boettner, F. Gaillard (1989), Kinetic study of n-butane oxidation, *Comb. Sci. and Techn.*, Vol. 65, p. 207-230.
22. A. Chakir, M. Bellimam, J.C. Boettner, M. Cathonnet (1992), kinetic study of n-heptane oxidation, *International Journal of Chemical Kinetics*, vol 24, p. 385-410.
23. E.G. Chapman, D.S. Sklarew, J.S. Flickinger (1986), Organic acids in Springtime Wisconsin precipitation samples, *Atm. Envir.*, Vol. 20, No. 9, pp. 1717-1725.
24. J.M. Charlesworth (1990), Determination of organic acids in dilute hydrocarbon solution using poly(ethylamine)-coated piezoelectric crystals, *Anal. Chem.*, 62, 76-81.
25. P.N. Cheremisinoff, A. Morresi (1978), Air pollution sampling and analysis desk book, Ann Arbor Science Publ. Inc., Ann Arbor, Michigan.
26. A.D. Colvin, K.R. Carduner, D.Y. Leong, R. Ames, H. Bissel (1992), An advanced instrument for the real time measurement of the engine oil economy, SAE Technical Paper Series 920655.
27. L.T. Cowley, R.J. Strading, J. Doyon (1993), The influence of composition and properties of diesel fuel on particulate emissions from heavy-duty engines, SAE Technical Paper Series 932732.
28. H.J. Curran, M.P. Dunphy, J.M. Simmie, C.K. Westbrook, W.J. Pitz (1992), Shock tube ignition of ethanol, isobutene and MTBE. Experiments and modelling, 24th Symp. on Comb., p. 769-776.
29. P. Degobert (1992), Automobile et pollution, Eds Technip, Paris.
30. C. DePetris, V. Giglio, G. Police, M.V. Pratti (1993), The influence of gasoline formulation on combustion and emissions in spark-ignition engines, SAE Technical Paper Series 932679.
31. G.J. Der Otter, R.E. Malpas, T.D.B. Morgan (1993), Effect of gasoline reformulation on exhaust emissions in current european vehicles, SAE Technical Paper Series 930372.
32. F.L. Dryer, K. Brezinsky (1986), A flow reactor study of the oxidation of n-Octane and Iso-Octane, *Comb. Sci. and Tech.* Vol. 45, p. 199-212.
33. J.P. Duran, Communication personnelle (Mai 1993).
34. F.N. Egolfopoulos, D.X. Du, C.K. Law (1992), A comprehensive study of methanol kinetics in freely propagating and burner-stabilised flames, flow and static reactors and shock tubes, *Comb. Sci. and Tech.*, 1992, Vol. 83, p. 33-75.
35. F.N. Egolfopoulos, D.X. Du, C.K. Law (1992), A study on ethanol oxidation kinetics in laminar premixed flames, flow reactors and shock tubes, 24th Symp. on Comb. p. 883-841.
36. J.L. Emdee, K. Brezinsky, I. Glassman (1990), Oxidation of o-xylene, 23rd Symp. on Comb., p. 77-84.
37. A. Farraj, (1995) Communication personnelle.
38. B.J Finlayson-Pitts, J.N. Pitts (1992), Comment on "A study of the stability of methanol-fuelled vehicle emissions in tedlar bags", *J. Environ. Sci. Technol.*, 26, 1668-1670.
39. L. Forti, X. Montagne, P. Marez, J.P. Pouille (1994), The particulate number: a diesel engine test method to characterise a fuel's tendency to form particulates, SAE Technical Paper Series 942021.
40. F. Gascoin (1992), Recherche des aldehydes dans le gaz d'échappement, Stage à l'IFP.
41. R.A. Gorse, J.D. Benson, V.R. Burns, A.M. Hochhauser, W.J. Koehl, L.J. Painter, R.M. Reuter, B.H. Rippon (1991), Toxic air pollutant vehicle exhaust emissions with reformulated gasolines, SAE Technical Paper Series 912324.
42. A. Gromping, U. Karst, K. Cammann (1993), Development of a method for simultaneous determinations of nitrogen oxides, aldehydes and ketones in air samples, *J. Chrom. A*, 653, 341-347.

REFERENCES

43. D. Grosjean (1990), Formic and acetic acid measurements during the Southern California air quality study, *Atmospheric Environment*, Vol. 10, No 10, pp. 2699-2702.
44. D. Grosjean, E.C. Tuazon, E. Fujita (1990), Ambient formic acid in Southern California air: a comparison of two methods, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Alkaline Trap-Liquid Chromatography with UV detection*, *Envir. Sci. Technol.*, 24, 144-146.
45. J.C. Guibet (1987), *Carburants et moteurs*, Technip, Paris.
45. K. Hamai, H. Mitsumoto, Y. Iwakiri, K. Ishihara, M. Ishii (1992), Effects of clean fuels (Reformulated gasolines, M85 and CNG) on automotive emissions, *SAE Technical Paper Series 922380*.
47. M.O. Harpster, S.E. Matas, J.H. Fry, T.A. Litzinger (1995), An experimental study of fuel composition and combustion chamber deposit effects on emissions from a spark ignition engine, *SAE Technical Paper Series 950740*.
48. B.W. Harris (1990), Conversion of sulphur dioxide to sulphur trioxide in gas turbine exhaust, *J. of Engin. for Gas Turbines and Power*, Vol. 112, p. 585-589.
49. W. Haunold, H.W. Georgii, G. Ockelmann (1991), Gas chromatographic analysis of atmospheric sulphur compounds, *LC-GC Intl.*, vol. 5, No 10, p 28-35.
50. M. Hekmat, R.G. Smith (1991), Determination of low molecular organic acids collected on silica gel air sampling tubes by using ion-exclusion chromatography, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 332-335, (52).
51. T. Hirota, K. Kojima, K. Yakushiji, T. Inoue (1992), Effects of exhaust emission control devices and fuel composition on speciated emissions of S.I. engines, *SAE Technical Paper Series 922180*.
52. A.M. Hochhauser, J.D. Benson, V.R. Burns, R.A. Gorse, W.J. Koehl, L.J. Painter, B.H. Rippon, R.M. Reuter, J.A. Rutherford (1991), The effect of aromatics, MTBE, Olefins and T90 on mass exhaust emissions from current and older vehicles *The Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program*, *SAE Technical Paper Series 912322*.
53. INRS (1984), Prélèvement et analyse de polluants organiques gazeux, *Méthode utilisée par l'INRS, Cahiers de notes documentaires*, No 114.
54. F. Ishiguro, K. Nishimoto, T. Tanaka, J. Senda, H. Fujimoto (1993), Combustion characteristics of neat methanol in IDI diesel engine - mechanism of formaldehyde formation, *JSAE Review* vol 14, no 2, 9303456.
55. J.G. Jeffrey, N.G. Elliot [1993], Gasoline composition effects in a range of european vehicle technologies, *SAE Technical Paper Series 932680*.
56. T.E. Jensen, W.O. Siegel, J.F.O. Richert, F. Lipari, J.F. Loo, A. Prostack, J.E. Sigsby (1992), Advanced emission speciation methodology for the auto/oil air quality improved research program - I. Hydrocarbons and ethers, *SAE Technical Paper Series No 920320*.
57. A. Kameoka, K. Akiyama, K. Hosoi (1994), Effect of gasoline composition on exhaust hydrocarbon, *SAE Technical Paper Series 941866*.
58. U. Karst, N. Binding, K. Cammann, U. Witting (1993), Interferences of nitrogen dioxide in determination of aldehydes and ketones by sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated solid sorbent, *Fresenius J. Anal. Chem.* 345:48-52.
59. K. Kawamura, I.R. Kaplan (1984), Capillary gas chromatography determination of volatile organic acids in rain and fog samples, *Anal. Chem.*, 56, 1616-1620.
60. K. Kawamura, L.L. Ng, I.R. Kaplan (1985), Determination of organic acids in atmosphere, motor exhausts and engine oils, *Env. Sci. Techn.*, 19, 1082-1086.

REFERENCES

61. K. Kawamura, I.R. Kaplan (1987), Motor Exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 105-110.
62. T.E. Kleindienst, P.B. Shepson, C.M. Nero, R.R. Arnts, S.B. Tejada, G.I. Mackay, L.K. Mayne, H.I. Schiff, J.A. Lind, G.L. Kok, A.L. Lazrus, P.K. Dasgupta, S. Dong (1988), An inter comparison of formaldehyde measurements techniques at ambient concentration, *Atm. Env.*, vol. 22, No 9, pp. 1931-1939.
63. G.W. Kelly, K.D. Bartle, A.A. Clifford, D. Scammells (1993), Identification and quantitation of polycyclic aromatic compounds in air particulate and diesel exhaust particulate extracts by LC-GC, *J. of Chrom. Science*, vol 31, March 1993, pp. 73-76.
64. J. Kivi, A. Niemi, N.O. Nylund, M. Kuto, K. Orre (1992), Use of MTBE and ETBE as gasoline reformulation components, SAE Technical Paper Series 922379.
65. W.R. LaCourse, D.C. Johnson, M.A. Rey, R.W. Slingsby (1991), Pulsed amperometric detection of aliphatic alcohols in liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 63, 134-139.
66. W.W. Lange, A. Muler, J.S. McArragher, V. Schafer (1994), The effect of gasoline composition on exhaust emissions from modern BMW vehicles, SAE Technical Paper Series 941867.
67. J.E. Lawrence, P. Koutrakis (1992), Evaluation of annular denuders to collect gas-phase organic acids, *Air and Waste Management Association*, 91-53.2.
68. C. Leck, L.E. Bagander, Determination of reduced S compound in aqueous solutions using gas chromatography flame photometric detector (1988), *Anal. Chem.*, 60, p. 38
69. W.R. Leppard, L.A. Rapp, V.R. Burns, R.A. Gorse, J.C. Knepper, W.J. Koehl (1992), Effects of gasoline composition on vehicle engine-out and tailpipe hydrocarbon emissions - The auto/oil air quality improvement research program, SAE Technical Paper Series 920329.
70. V. Levi, T. Wehr, K. Talmade, M. Zhu (1993), Analysis of organic acids in wines by capillary electrophoresis and HPLC, *International Chromatography Laboratory*, vol. 15, p. 4.
71. K.H. Lies, A. Postulka, H. Gring (1984), Characterisation of exhaust emission from diesel-powered passenger cars with particular reference to unregulated components, SAE Technical Paper Series 840361.
72. F.J. Liotta, D.M. Montalvo (1993), The effect of oxygenated fuels on emissions from a modern heavy duty diesel engine, SAE Technical Paper Series 932734.
73. F.J. Liotta (1993 b), A peroxide based cetane improvement additive with favorable fuel blending properties, SAE Technical Paper Series 932767.
74. F. Lipari, S.J. Swarin (1982), Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4- Dinitrophenylhydrazine method, *J. of Chrom.*, 247, 297-306.
75. B. Lopez, P. Masclat, A. Person, P. Degobert (1987), Emissions diesel: Analyse des polluants non réglementés. *Poll. Atm.*, Vol. 29, No spécial, pp. 113-123.
76. W. Ma, L.I. Leveticus, F.G. Ullman (1994), On line measurement of formaldehyde in tailpipe emissions by tunable diode laser spectroscopy, SAE Technical Paper Series 941702.
77. Y. Maeda, T. Inone, M. Nakada (1986), Investigation of the transient oil consumption of engine by the newly developed oil consumption meter, SAE Technical Paper Series 860544.
78. J. March (1992), *Advanced Organic Chemistry*, Fourth Edition, J. Wiley and Sons, New York.
79. W. Marshall, M.D. Gurney (1989), Effect of gasoline composition on emission of aromatic hydrocarbons, SAE Technical Paper Series 892076.
80. B. Martin, P.H. Bigeard (1992) Hydrotreatment of diesel fuels - its impact on light duty diesel engine pollutants, SAE Technical Paper Series 922268.

REFERENCES

81. D.V. McCalley, C.W. Tomas, LL. Leveson (1984), Analysis of carboxylic acids by gas chromatography. Derivation using chloroacetone, *Chromatographia*, vol. 18, No 6, pp 309-312.
82. A.Q. McArver (1993), Comparison of data from two FTIR based automotive emissions analysis system with those obtained from conventional automotive emissions instrumentation, SAE Technical Paper Series 932660.
83. C.R. McDonald, P.R. Shore, G.R. Lee, GJ. Der Otter, D.T. Humphries (1994), The effect of gasoline composition on stoichiometry and exhaust emissions, SAE Technical Paper Series No 941868.
84. K.T. Menzies, K.J. Beltis, R.E. Fasano (1982), Comparison of aldehyde methods, SAE Technical Paper Series 820965.
85. N. Metz (1987), Round Robin testing for selected unregulated exhaust emissions, SAE Technical Paper Series 871987.
86. K. Mitchell, D.E. Steere, J.A. Taylor, B. Manicom, J.E. Fisher, E.J. Sienicki, C. Chiu, P. Williams (1994), Impact of diesel fuel aromatics on particulate, PAH and Nitro-PAH emissions, SAE Technical Paper Series No 942053.
87. X. Montagne, B. Martin (1990), The influence of Diesel fuel characteristics on pollutant emissions. Determination of a criterion used to foresee their emission rate, IMechE Seminar - Fuel for automotive and industrial diesel engine, London 1990.
88. X. Montagne, R. Boulet, J.C. Guibet (1991), Relation between chemical composition and pollutant emissions from diesel engines, Thirteen World Petroleum Congress, Buenos Aires 1991.
89. X. Montagne, A. Philippet (1993), Oxidation exhaust catalyst of diesel engines and diesel fuel sulphur content, *Fuels for Automotive and Industrial Diesel Engines*, The Institution of Mechanical Engineers, London, 6-7 April, 1993.
90. T.D.B. Morgan, G.J. Der Otter, W.W. Lange, J. Doyon, J.R. Barnes, T. Yamashita (1993), An integrated study of the effects of gasoline composition on exhaust emissions Part I. Programme outline and results on regulated emissions, SAE Technical Paper Series No 932678.
91. D. Naber, A.A Reglitzky, M. Gairing, W.W. Lange, A. Schafer, A. Le'Jeune (1993), The influence of fuel properties on exhaust emissions from advanced mercedes benz diesel engines, SAE Technical Paper Series 932685.
92. A. Neimark, V. Kholmer, E. Sher (1994), The effect of oxygenates in motor fuel blends on the reduction of exhaust gas toxicity, SAE Technical Paper Series 940311.
93. R.J. Nichols, E.L. Clinton, E.T. King, C.S. Smith, R.J. Wineland (1988), A view of flexible fuel vehicle aldehyde emissions, SAE Technical Paper Series 881200.
94. M.T. Noorman (1993), The effect of MTBE, DIPE and TAME on vehicle emissions, SAE Technical Paper Series 932668.
95. T.S. Norton, F.L. Dryer (1990), The flow reactor oxidation of C1-C4 alcohols and MTBE, 23rd Symp. on Comb. p. 179-185.
96. M. Pasquereau, P. Degobert (1987), Analyse des HAP présents dans la phase particulaire des échappements des moteurs Diesel, Rapport IFP, No 35056.
97. J.M. Perez, F.J. Hills, D. Schhuetzle, R.L. Williams (1980), Informational report on the measurement and characterisation of diesel exhaust emissions, NTIS PD81-221251.
98. J.M. Perez (1981), Measurements of unregulated emissions. Some heavy duty engines results, *Environment International*, Vol 5, pp. 217-228.
99. J.M. Perez, F. Lipari, D.E. Seizinger (1984), Cooperative development of analytical methods for Diesel emissions and particulates. Solvent extractables, aldehydes and sulphate methods, SAE Technical Paper Series 840413.

REFERENCES

100. J.M. Perez, R.E. Jass, D.G. Leddy (1987), Chemical methods for the measurement of unregulated diesel emissions, CRC Report No 551.
101. R. Perry, R.J. Young (editors, 1977), Nitrogen and sulphur compounds. Handbook of air pollution analysis, John Wiley and Sons Inc, NY.
102. E. Perthuis (1983), La combustion industrielle, Ed Technip, Paris.
103. A. Petit, X. Montagne (1993), Effects of the gasoline composition on exhaust emissions of regulated and speciated pollutants, SAE Technical Paper Series 932681.
104. R.S. Petrow (1989), Vehicle and engine dynamometric studies of H₂S emissions, using a semi-continuous analytical method, SAE 890797.
105. L. Rantantien, S. Mikkonen, L. Nylund, P. Kociba, M. Lappi, N.O. Nylund (1993), Effect of fuel on the regulated, unregulated and mutagenic emissions of DI diesel engines, SAE technical Paper Series 932686.
106. R.M. Reuter, J.D. Benson, V. Burns, R. Gorse, A. Hauchhauser, W. Koehl, L. Painter, B. Rippon, J. Rutherford (1992), Effects of oxygenated fuels and RVP on automotive emissions. Auto-oil improvement program, SAE Technical Paper Series 920326.
107. T.W. Ryan, J. Erwin (1993), Diesel fuel composition on ignition and emissions, SAE Technical Paper Series No 932735.
108. T.W. Ryan, J. Erwin, R.L. Masson, D.S. Moulton (1994), Relationships between fuel properties and composition and diesel engine combustion performance and emissions, SAE Technical Paper Series No 941018.
109. SAE Information Report J1280 (1980), Determination of sulphur compounds in automotive exhaust.
110. SAE Recommended Practice J1936 (1989), Chemical methods for the measurement of non regulated diesel emissions, Oct. 1989.
111. G. Sado, M.C. Sado (1991), Les plans d'expériences, Ed. ANFOR, Paris.
112. G. Saporta (1990), Probabilités, Analyse de données et Statistique, Technip, Paris.
113. D. Schuermann, K.H. Lies, H. Klingenberg (1990), Unregulated motor exhaust gas components, SAE Technical Paper Series No 902116.
114. P.R. Shore (1991), Chemical analysis of hydrocarbon composition as an aid to the achievement of lower HC emissions, JOURNAL vol 45, no 4.
115. W.O. Siegel, J.F.O. Richert, T.E. Jensen, D. Schuetzle, S.J. Swarin, J.F. Loo, A. Prostack, D. Nagy, A.M. Schlenker (1993), Improved emissions speciation methodology for phase II of the auto/oil air quality improved research program - hydrocarbons and oxygenates, SAE Technical Paper Series No 930142.
116. J.M. Smith (1981), Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill.
117. L.R. Smith (1985), Characterisation of exhaust emissions alcohol-fuelled vehicles, NTIS Report PB85-238582.
118. R. Snow, L. Baker, W. Crews, C.O. Devis, J. Duncan, N. Perry, P. Siudak, F. Stump, W. Ray, J. Braddock (1989), Characterisation of emissions from a methanol fuelled motor vehicle, JAPCA 39: 48-54.
119. Statgraphics plus, Version I, User Manual (1994).
120. F.D. Stump, K.T. Knapp, W.D. Ray, P.D. Siudak, R.F. Snow (1994), Influence of oxygenated fuels on the emissions from three pre-1985 light-duty passenger vehicles, J. Air and Waste Manage. assoc. 44, 781-786.
121. A. Syty (1973), Determination of SO₂ by UV absorption spectrometry, Anal. Chem., Vol. 45, No. 9, p. 1744-47.

REFERENCES

122. K. Tanaka, J. S. Fritz (1986), Separation of aliphatic carboxylic acids by ion-exclusion chromatography using a weak-acid eluent. *J. of Chrom.*, 361, 151-160.
123. Y. Tekei, H. Hoshi, M. Okada, K. Abe (1993), Effect of gasoline components on exhaust hydrocarbon components, SAE Technical Paper Series 932670.
124. D. Tree, G. Bower, R. Donahue, D. Shamis, D. Foster (1993), Emission tests of diesel fuel with NOx reduction additives, SAE Technical Paper Series 932736.
125. T.L. Ullman (1989), Investigation of the effects of fuel composition on heavy-duty diesel engine emissions, SAE Technical Paper Series 892072.
126. C. Venkat, K. Brezinsky, I. Glassman (1982), High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons, 19th Symp. on Comb., p. 143-142.
127. J. Wajsman (1996), Procédure de prélèvement et d'analyse des HAP émis par le moteur diesel, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon.
128. J. Warnatz (1984), Chemistry of high temperature combustion of alkanes up to octane, 20th Symp. on Comb., p. 845-856.
129. J. Warnatz (1984a), Rate coefficients in the C/H/O system, in *Combustion Chemistry*, W.C. Gardiner Editor, Springer-Verlag.
130. M.A.A. Warner, J. De Vita (1989), Measurements of toxic exhaust emissions from gasoline-powered light-duty vehicles, SAE Technical Paper Series 892075.
131. C. Weickhardt, U. Boesl, E.W. Schlag (1994), Laser, mass spectrometry for time resolved multicomponent analysis of exhaust gas, *Anal. Chem.*, 66, 1062-1069.
132. C.K. Westbrook, J. Warnatz, W.J. Pitz (1988), A detailed chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of iso-octane and n-heptane over an extended temperature range and its application to analysis of engine knock, 22nd Symp. on Comb., p. 893-901.
133. K.A. Whitney, B.K. Bailey (1994), Determination of combustion products from alternative fuels - Part I; LPG and CNG combustion products, SAE Technical Paper Series 941903.
134. R.L. Williams, F. Lipari, R.A. Potter (1990), Formaldehyde, methanol and hydrocarbon emissions from methanol-fuelled cars, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 40, 747-756.
135. W.T. Winberry, N.T. Murphy (1988), Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, NTIS PB90-127374.
136. Y. Yokouchi, Y. Ambe (1986), Characterisation of polar organics in airborne particulate matter, *Atm. Env.*, Vol. 20, No. 9, pp. 1727-1734.
137. H.Y. Zhang, J.T. McKinnon (1995), Elementary reaction modelling of high temperature benzene combustion, *Comb. sci. and Tech.*, vol. 107, p. 261-300.

ANNEXES

ANNEXE 1. MECANISMES DE COMBUSTION DES HC ET DES ALCOOLS

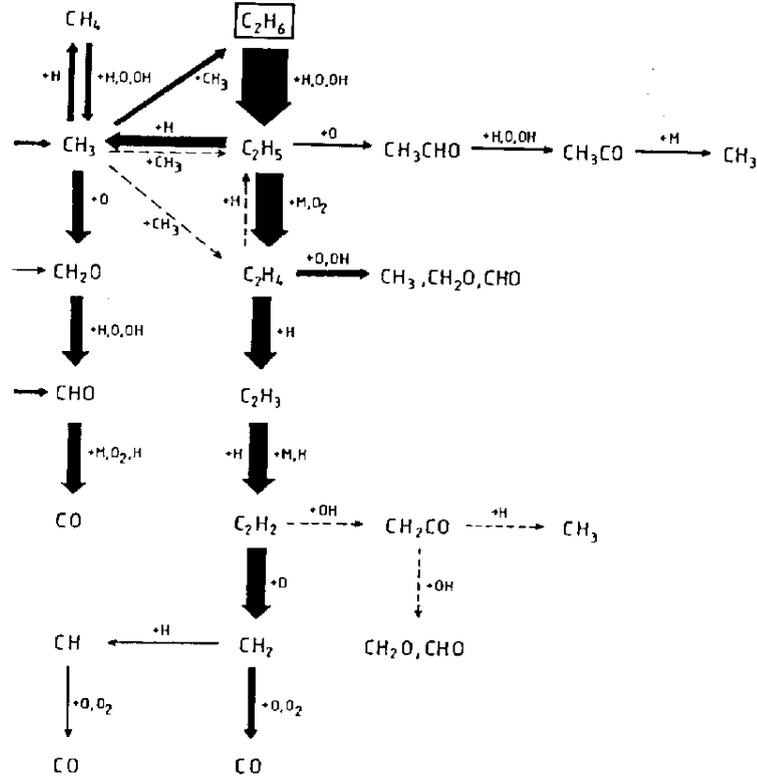


Schéma A1.1. Oxydation des hydrocarbures C1 et C2 (d'après Warnatz 1984a).

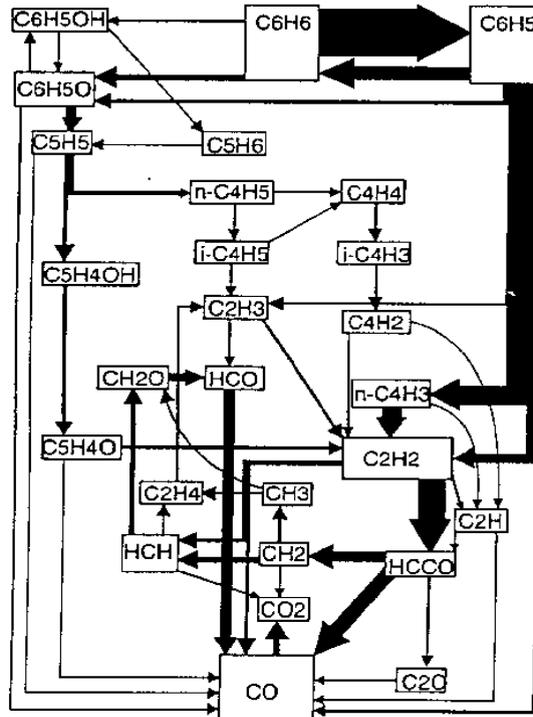
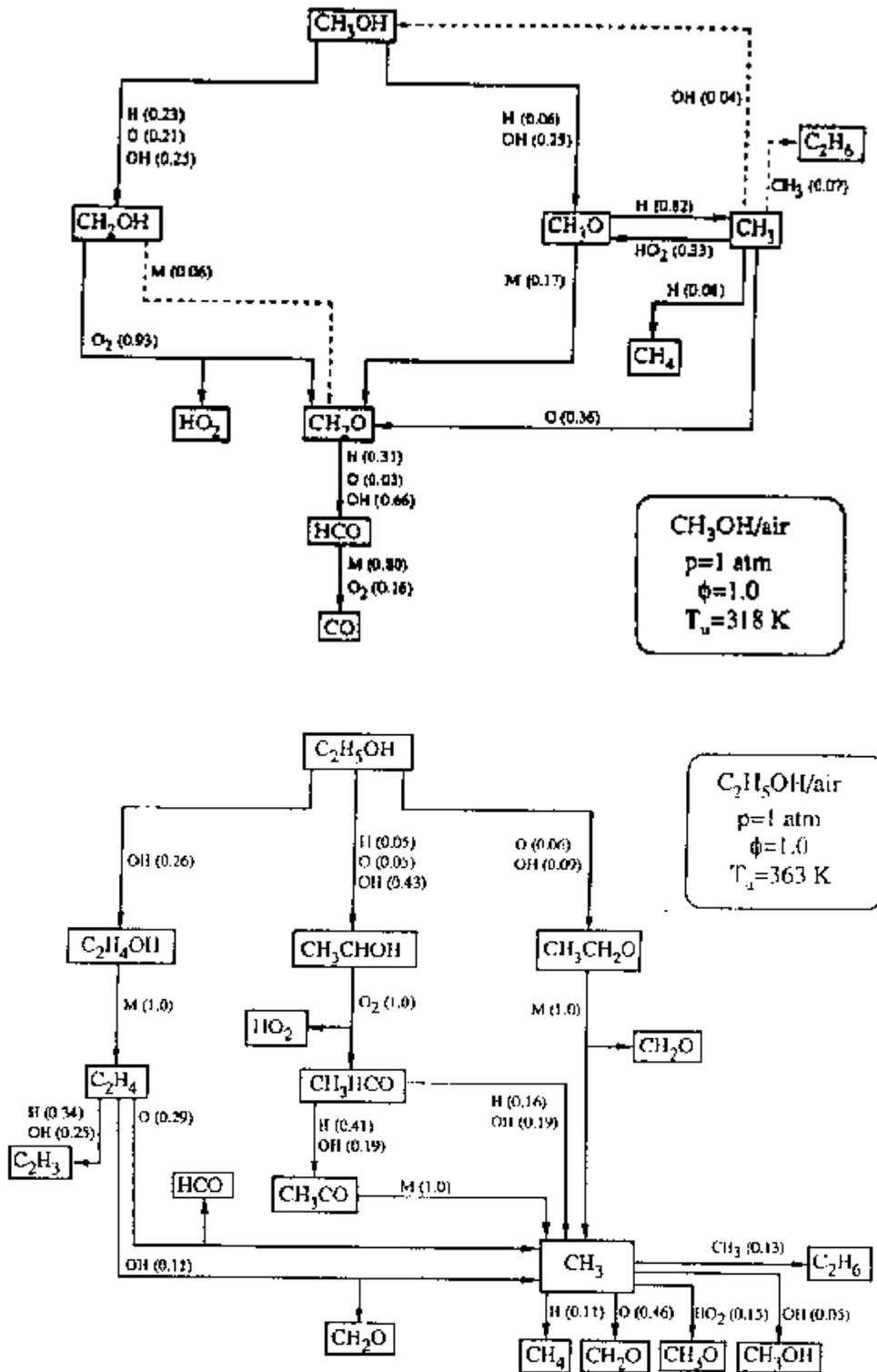


Schéma A1.2. Oxydation du benzène (d'après H.Y. Zhang 1995)

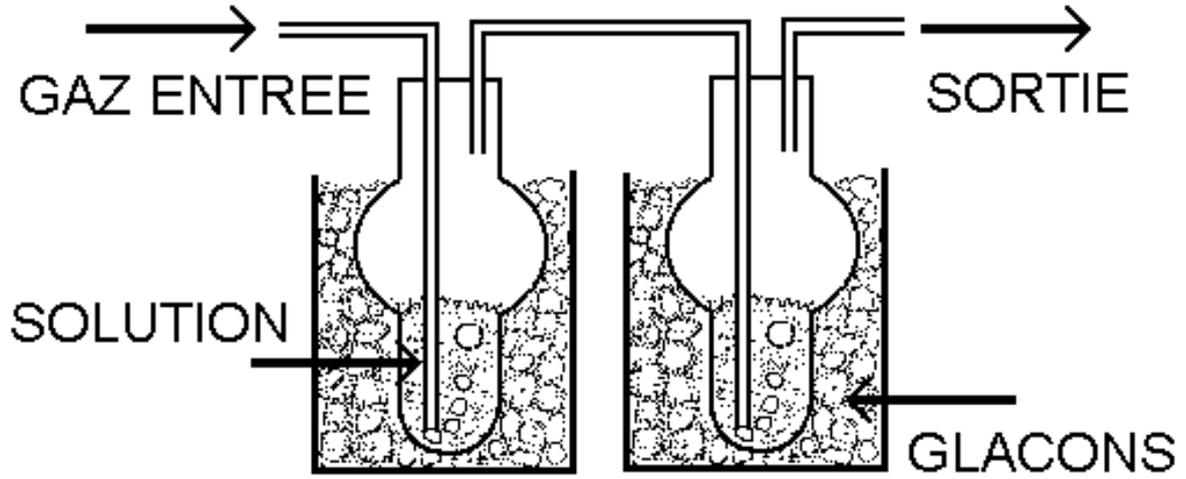


Schémas A1.5. et A1.6. Chemins d'oxydation du méthanol et de l'éthanol [d'après Egolfopoulos 1992, 1992a].

Les valeurs entre parenthèses représentent les pourcentages de chaque chemin réactionnel par rapport à l'ensemble des possibilités (schémas A1.5 et A1.6).

ANNEXE 2.

SCHEMA DE L'INSTALLATION UTILISEE POUR LE PIEGEAGE



ANNEXE 3.

DEFINITION DES GRANDEURS UTILISEES

i. Ecart type relatif

L'écart type relatif (*ETR %*) d'un ensemble de valeurs est défini comme suit :

$$ETR \% = 100 \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}}$$

n = nombre de valeurs

x_i = valeur du point i

\bar{x} = moyenne des points i

ii. Rendement de piégeage

Le rendement du piégeage d'un polluant est défini comme suit :

$$R = 100 \frac{Q_p}{Q_e}$$

Q_p = quantité de polluant piégée,

Q_e = quantité de polluant émise.

iii. Efficacité de piégeage

L'efficacité de piégeage d'un polluant, prélevé dans deux flacons (ou filtres, cartouches, etc.), est définie comme suit :

$$E = 100 \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2}$$

Q_1 = quantité de polluant piégée dans le premier flacon,

Q_2 = quantité de polluant piégée dans le second flacon.

iv. Richesse de combustion ou de fonctionnement d'un moteur

La richesse de combustion (f *equivalence ratio*) est définie comme suit [Guibet 1987]:

$$f = \frac{\left(\frac{\text{masse de carburant}}{\text{masse d'air}} \right)_{\text{réel}}}{\left(\frac{\text{masse de carburant}}{\text{masse d'air}} \right)_{\text{stoechiométrique}}}$$

La richesse est l'inverse du λ , $I = \frac{1}{f}$

v. Valeurs maximales et minimales des concentrations des polluants

La concentration mesurée de chaque polluant se situe dans des plages d'après la formule :

$$\bar{x} - ETR t \leq \mathbf{m} \leq \bar{x} + ETR t$$

avec, \bar{x} la moyenne des mesures, ETR l'écart type relatif des mesures, t la valeur de la distribution du Student pour la région de confiance désirée et \mathbf{m} la concentration du polluant.

La concentration maximale et minimale prévue par le modèle est :

$$C_{min} = \mathbf{S}a_{i,min} * T_i \qquad C_{max} = \mathbf{S}a_{i,max} * T_i$$

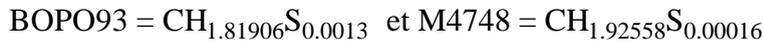
avec C la concentration maximale et minimale, a_i les valeurs maximales et minimales des coefficients (données par "Statgraphics") et T_i la teneur des composants des carburants participant au modèle.

ANNEXE 4.**CALCUL DE LA CONCENTRATION THEORIQUE DU SO₂ PAR
RAPPORT A LA TENEUR EN SOUFRE DU CARBURANT**

La composition des deux gazoles utilisés pour la validation de la méthode du SO₂ est présentée dans le tableau suivant :

Gazole	% C	% H	% S
BOPO93	86.55	13.12	0.3
M4748	86	13.8	0.037

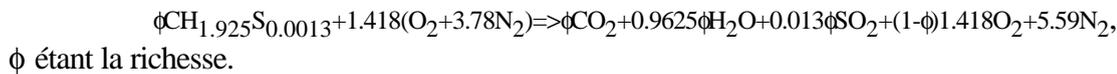
Nous avons ainsi les formules suivantes :



Les indices d'hydrogène et de soufre sont calculés de la façon suivante :

$$\text{Indice } H = \frac{\frac{\% H}{\% C}}{12} \qquad \text{Indice } S = \frac{\frac{\% S}{\% C}}{12}$$

La réaction de combustion du gazole est alors (pour le BOPO93) :



La concentration théorique du SO₂ dans les gaz d'échappement (pour le BOPO93) est :

$$Ct_s = \frac{\text{moles } \text{SO}_2}{\text{moles totaux}} = \frac{0.013 f}{0.5575 f + 7.008}$$

Pour calculer la concentration mesurée, la procédure suivante est utilisée :

La masse du SO₂ (en mg) correspondant à la masse du SO₄⁼ (en ppm) mesuré est :

$$\text{mg } \text{SO}_2 = \frac{64}{96} \frac{\text{ppm } \text{SO}_4^=}{\frac{1000}{20}} = 0.01333 \text{ ppm } \text{SO}_4^=$$

La concentration du SO₂ dans les gaz d'échappement (avec correction des gaz humides) est :

$$Cm_{\text{SO}_2} = \frac{V_{\text{SO}_2}}{V_{\text{gaz passés}}} = \frac{\frac{\text{mg } \text{SO}_2 \cdot 0.082T}{64 * 1000}}{\left(1 + \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{100}\right) V_{\text{gaz passés}}}$$

Nous pouvons ainsi comparer la valeur théorique Ct et la valeur mesurée Cm .

ANNEXE 5.

ESSAIS SUR MOTEUR A ALLUMAGE COMMANDE

1. DESCRIPTION DU MOTEUR CFR ET DE SES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT

Le moteur CFR est un moteur monocylindrique. Ses dimensions sont :

alésage :	0.08255 m
course :	0.11430 m
cylindrée :	$0.611 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

Les valeurs des différents paramètres du moteur CFR sont :

PMI ¹	= $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$
Richesse	= de 0.8 à 1.2.
Charge	= variée, afin d'ajuster la richesse.
Taux de compression	= 6:1
Avance à l'allumage	= 10° V
Régime	= 15 Hz (900 tours/minute).
Température du mélange carburé	= 323 K
Température de l'eau	= 353 K
Température de l'huile	= 330 K
Assèchement de l'air d'admission par l'intermédiaire d'une tour à glace.	

¹Pression Moyenne Indiquée.

2. PROPRIETES DES CARBURANTS

Analyse de l'alkylat

Composé	Pourcentage (poids)
n-Butane	4.11
Autres n-paraffines	0.38
<i>Totaln-Paraffines</i>	<i>4.49</i>
Isopentane	2.74
2,3 Diméthylbutane	1.31
2,4 Diméthylpentane	1.49
2,2,4 Triméthylpentane	45.03
2,2,3 Triméthylpentane	4.10
2,3,4 Triméthylpentane	10.13
2,3,3 Triméthylpentane	7.09
2,3 Diméthylhexane	2.21
2,4 Diméthylhexane	3.7
2,2,5 Triméthylhexane	1.11
Autres Isoparaffines	7.44
<i>TotalIsoparaffines</i>	<i>86.35</i>
<i>TotalNaphthènes</i>	<i>0.70</i>
Benzène	1.51
Toluène	2.43
Autres aromatiques	1.97
<i>Total aromatiques</i>	<i>5.91</i>
<i>TotalOléfines</i>	<i>2.28</i>

Tableau A5.1. Analyse de l'alkylat.

Indice d'octane

Les indices d'octane des carburants recherche et moteur sont mesurés et présentés dans le tableaux suivants :

Carburant	RON	MON
R	85.2	80.4
C6	63.7	61.7
C6=	83.7	77.0
CC6	88.7	79.0
C8	43.6	44.4
iC8	93.8	91.4
T	101.3	90.3
o-X	96.6	86.4
ETB	100	89.6
M5	89.4	82.5
E5	90.4	83.3
IP5	87.5	82.3
MT5	86.8	81.7
M20	98.6	86.3
E20	97.4	87.1
IP20	96.6	87.3
MT20	93.1	86.4

Tableau A5.2. Indices d'octane RON et MON des carburants utilisés.

Courbes de distillation

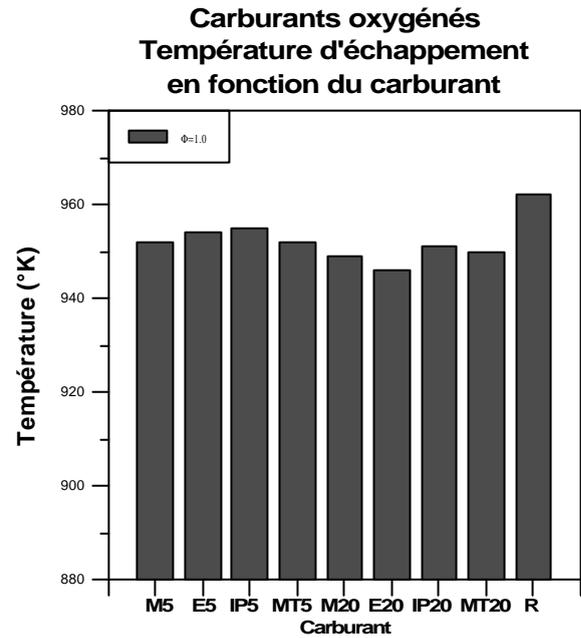
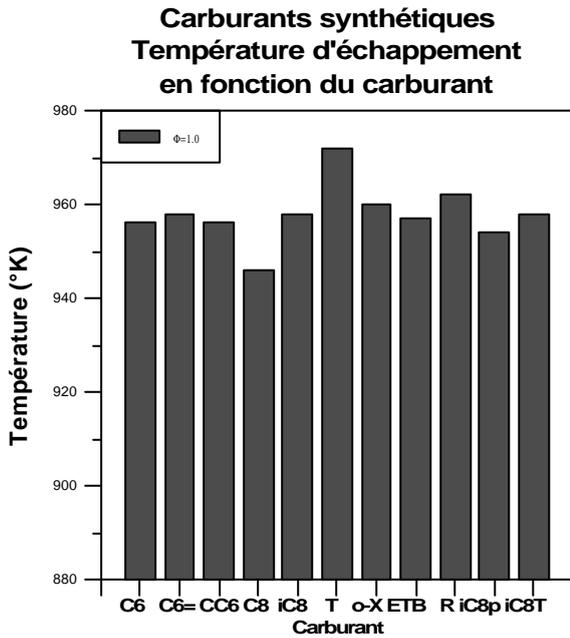
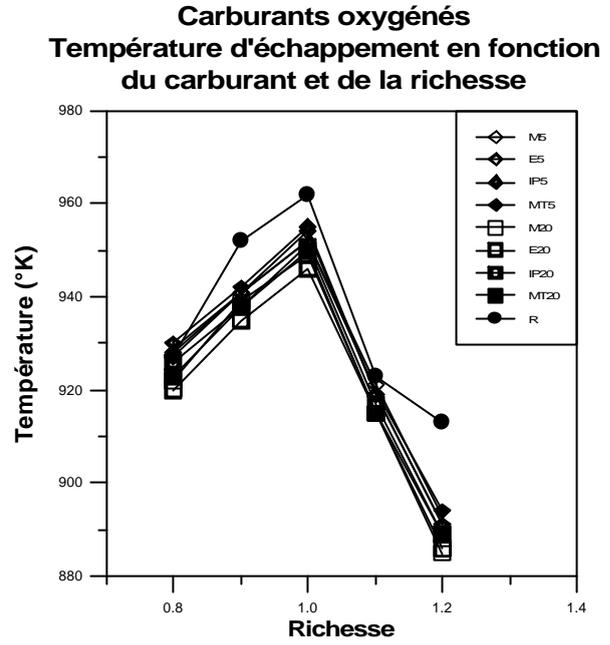
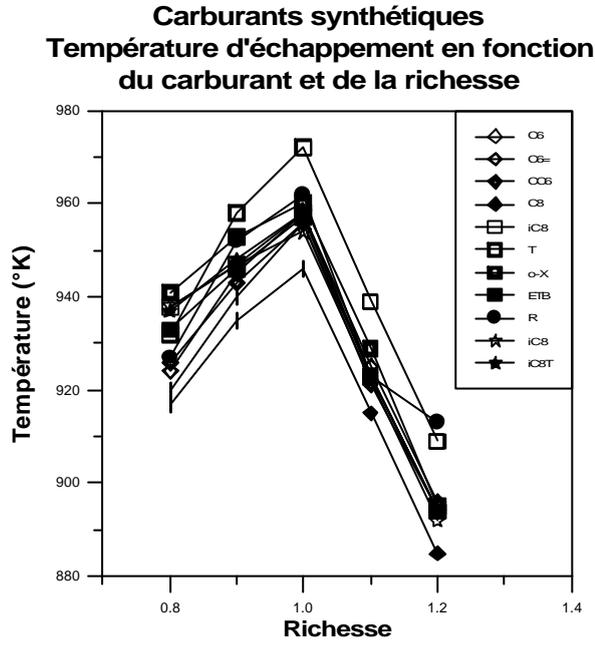
% distillé	C6	C6=	CC6	C8	iC8	T	o-X	ETB	R
0	321	321.5	327	318.5	320	319	318	317	325.5
5	342.5	338.5	352	365	359.5	361	365.5	365.5	351
10	345.5	341.5	355.5	373	364.5	368.5	374.5	375.5	358
20	349.5	345	358.5	379	368	373	382	383	363.5
30	352.5	348	360.5	382.5	371	375.5	387.5	387.5	368
40	355.5	351	362	385.5	372.5	377	392	391	371.5
50	359	354	364	387.5	374	378.5	396.5	394.5	376.5
60	363	359	366	390	375.5	380	402	398.5	382.5
70	369.5	366	370	392.5	377.5	381.5	408	403	388
80	378.5	374.5	375	395	380	383.5	413	407.5	394
90	386.5	384.5	386	398.5	386.5	388	415.5	411	403.5
95	400	394.5	401.5	403.5	398.5	396.5	417.5	414.5	411
100	427.5	414	429	417.5	420.5	425.5	430	425	426.5
Distillat (%)	98.9	97.1	98.8	98.2	98	98.1	98.8	98.5	97.4
Résidu (%)	1	1.7	1.1	1.4	1.5	1.3	0.8	1	0.9
Pertes (%)	0.1	1.2	0.1	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	1.7
E343	5.9	14.7	0.7	1.2	0.8	1.3	1.3	1.6	2.3
E373	74.2	77.4	77.7	9.8	42.4	18.9	8.9	8.8	42
E413	97.1	97.9	96.9	97.5	97.1	97.4	80.3	94.5	96

Tableau A5.3. Caractéristiques de distillation des *carburants synthétiques* (K)

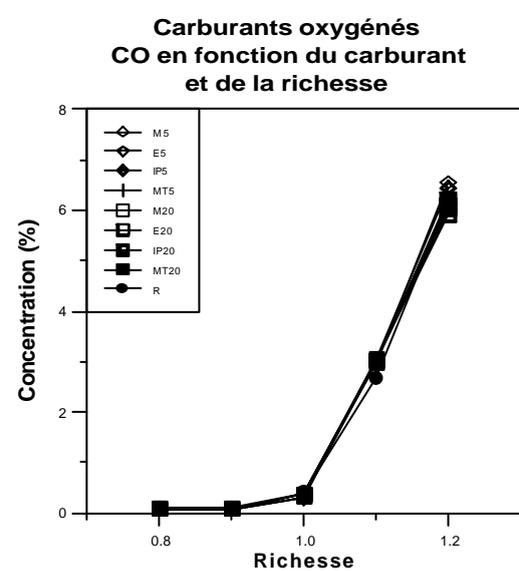
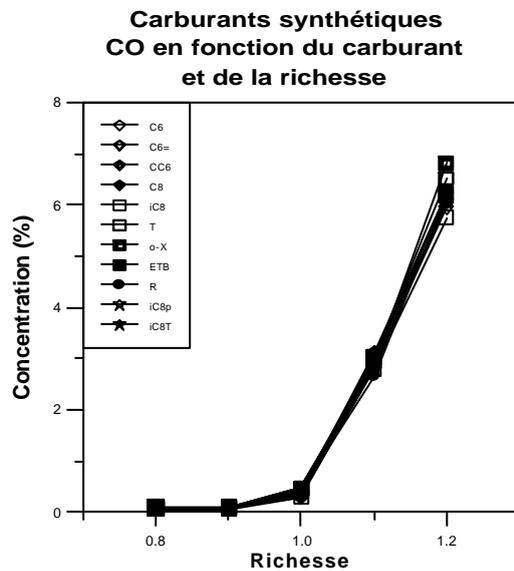
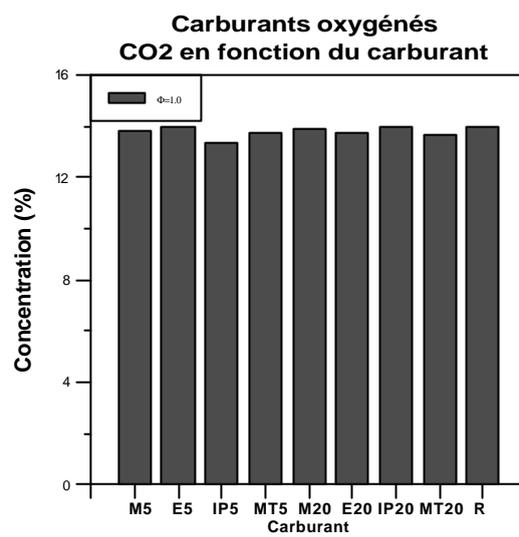
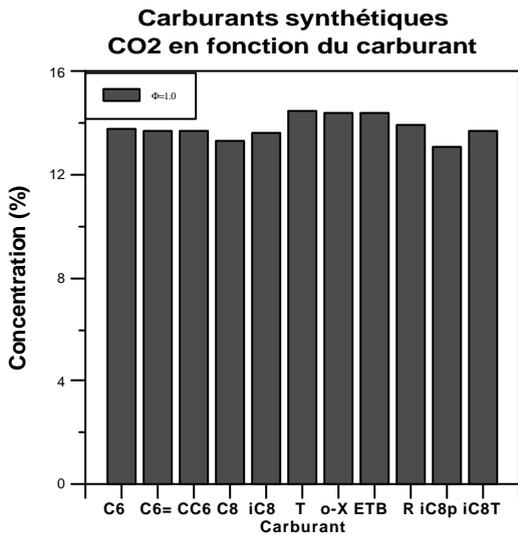
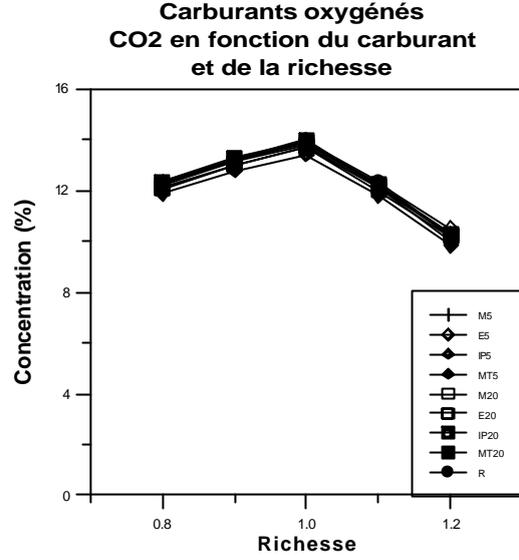
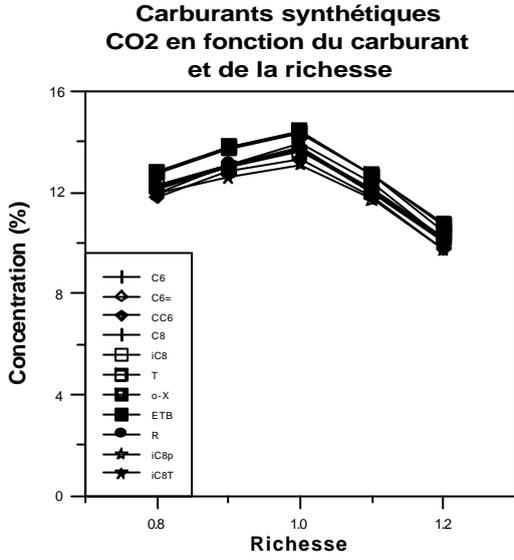
% distillé	M5	E5	IP5	MT5	M20	E20	IP20	MT20
0	321.5	325.5	325.5	316	322.5	329	327	321
5	327	338	342.5	347	328	338	342	339.5
10	328.5	341	347.5	354	329.5	340	344.5	344.5
20	358.5	355	356.5	361.5	331	342	347	350
30	368.5	366	365.5	366.5	332	344	348.5	355
40	372	371.5	371	371	332.5	344.5	350.5	360.5
50	376	376.5	375.5	375.5	363	346.5	354	367
60	381	381	380	379	378	375.5	373	375
70	386	386	386	383.5	383	382.5	382	382
80	392	392.5	392.5	388.5	390.5	389	389.5	389.5
90	402	402.5	402.5	399	399.5	399.5	399.5	399
95	411.5	411	411	411	409	409.5	409.5	409.5
100	427	426.4	425	431.5	425	425.5	424.5	426
Distillat (%)	98.2	99	98.9	98.8	98.5	98	98.3	98.2
Résidu (%)	1	0.9	1	1.1	0.7	1.1	1.2	0.9
Pertes (%)	0.8	0.1	0.1	0.1	0.8	0.9	0.5	0.9
E343	16.6	12.2	5.4	3.1	49.1	26.5	6.5	8.2
E373	42.2	44.4	43.3	45.2	54.5	58.7	60.1	57.5
E413	95.6	95.7	95.7	95.5	96.6	96.1	96.3	96.3

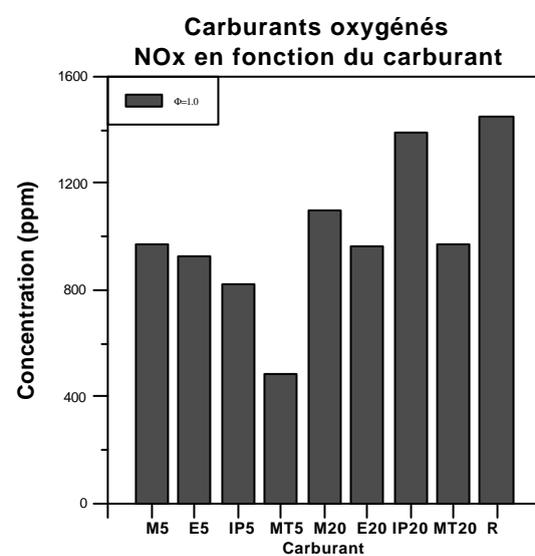
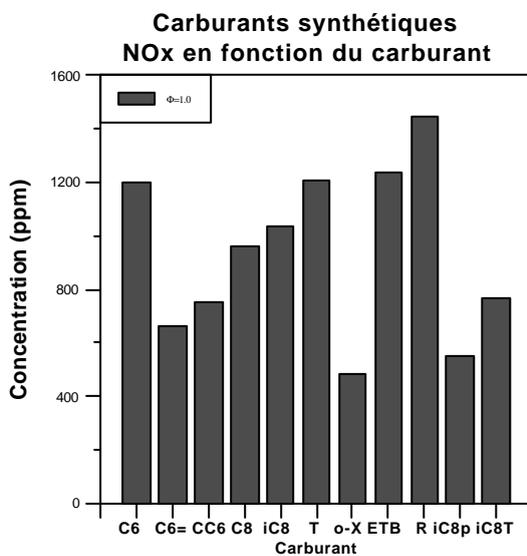
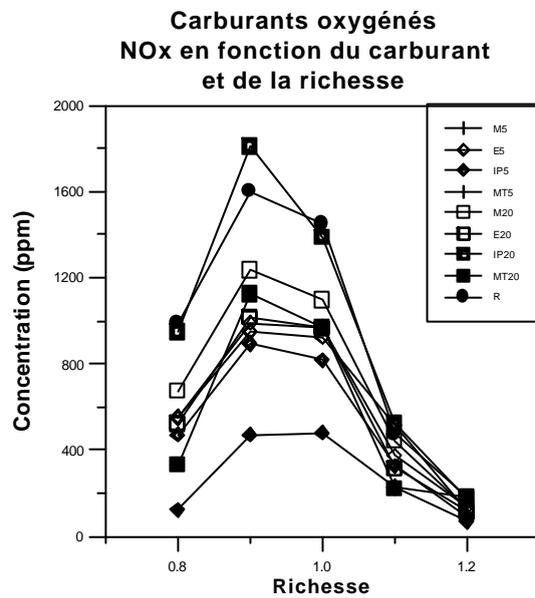
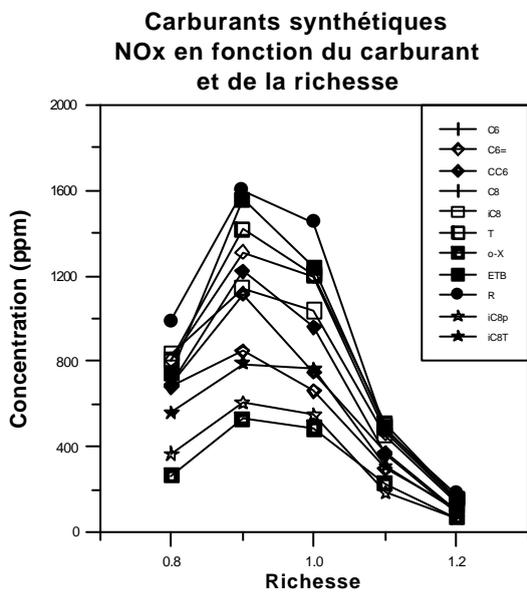
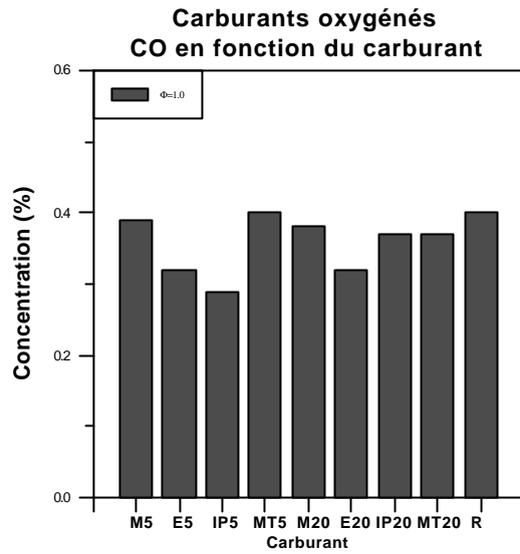
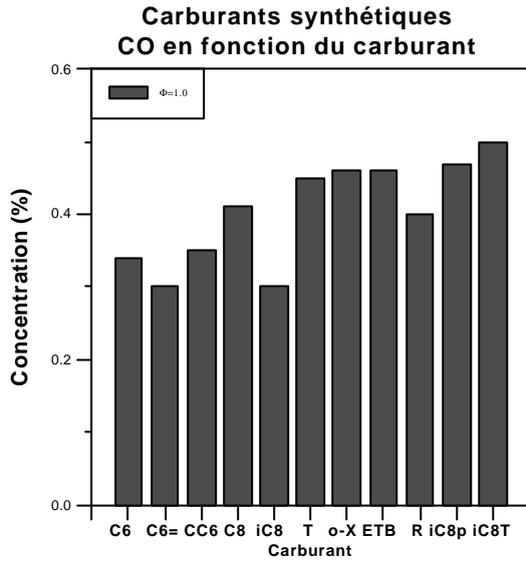
Tableau A5.4. Caractéristiques de distillation des *carburants oxygénés* (K)

3. TEMPERATURE DES GAZ D'ECHAPPEMENT

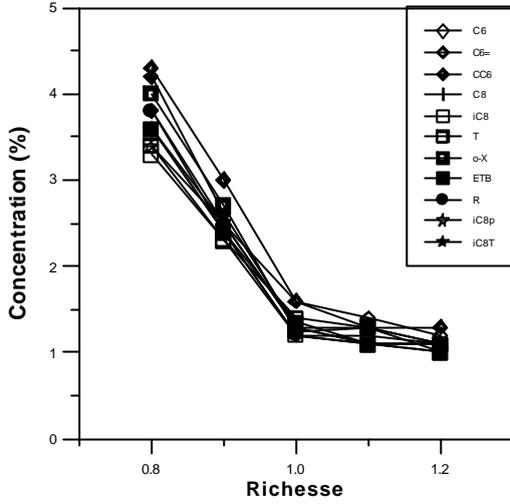


4. CONCENTRATION DES CO₂, CO, NOX, O₂, HC TOTAUX

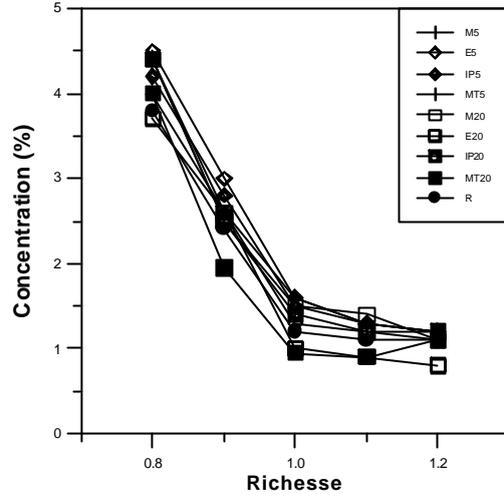




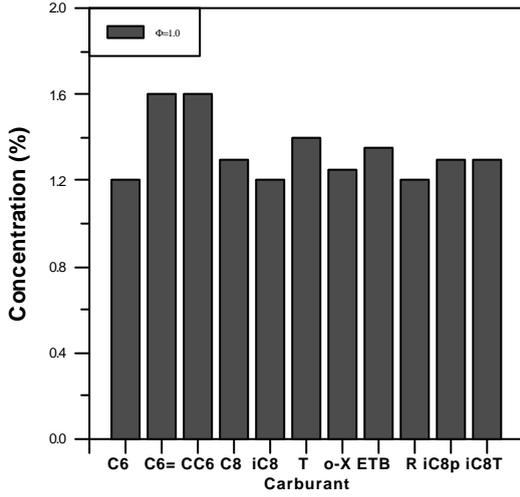
**Carburants synthétiques
O2 en fonction du carburant
et de la richesse**



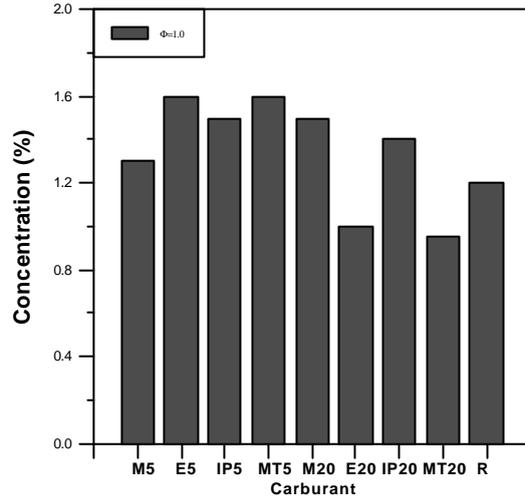
**Carburants oxygénés
O2 en fonction du carburant
et de la richesse**



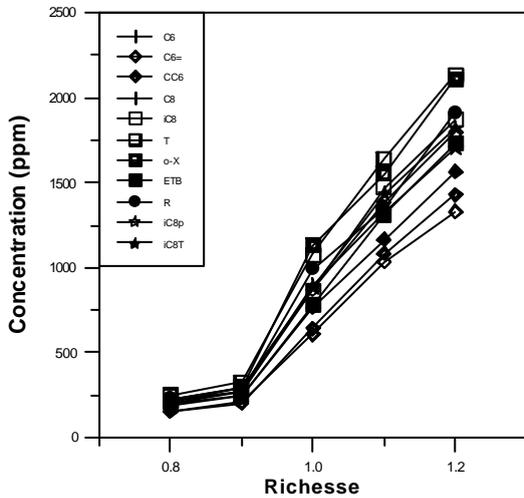
**Carburants synthétiques
O2 en fonction du carburant**



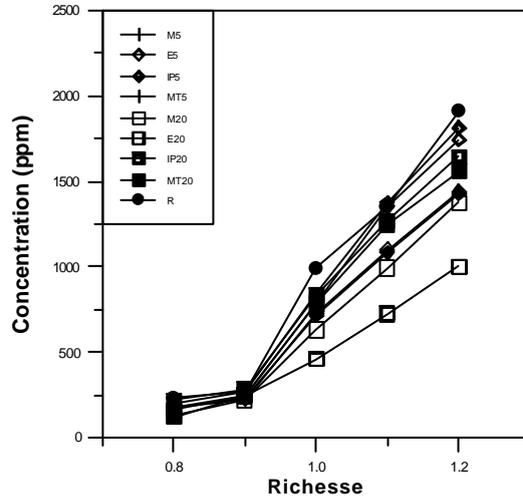
**Moteur CFR - Carburants oxygénés
O2 en fonction du carburant**

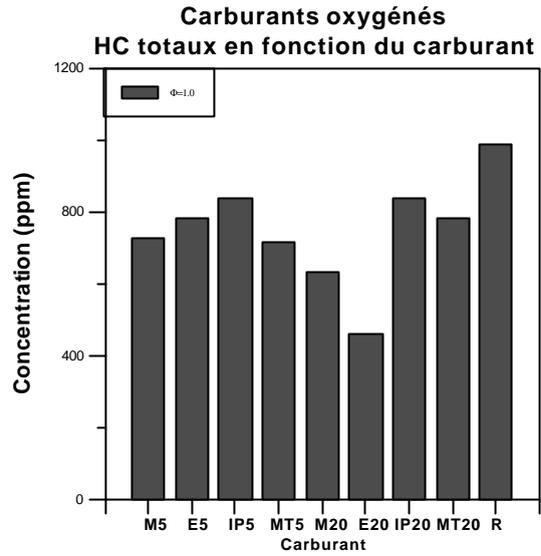
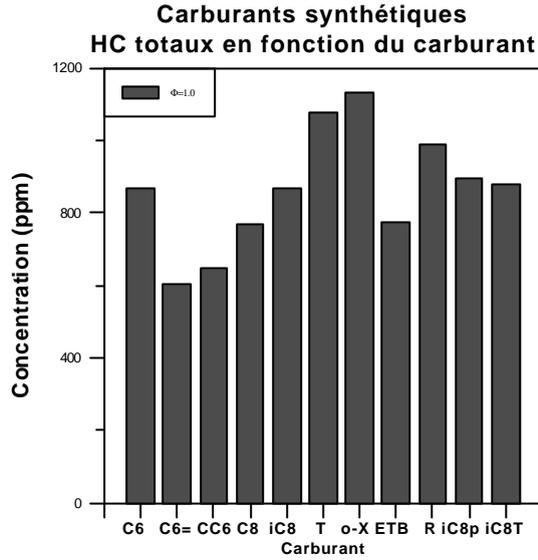


**Carburants synthétiques
HC totaux en fonction du carburant
et de la richesse**



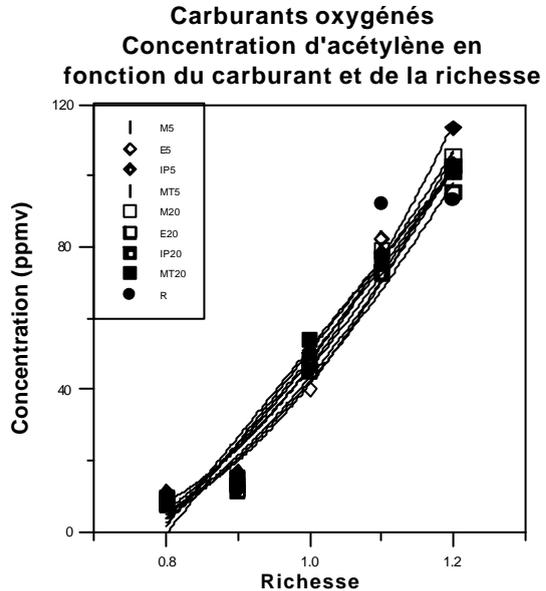
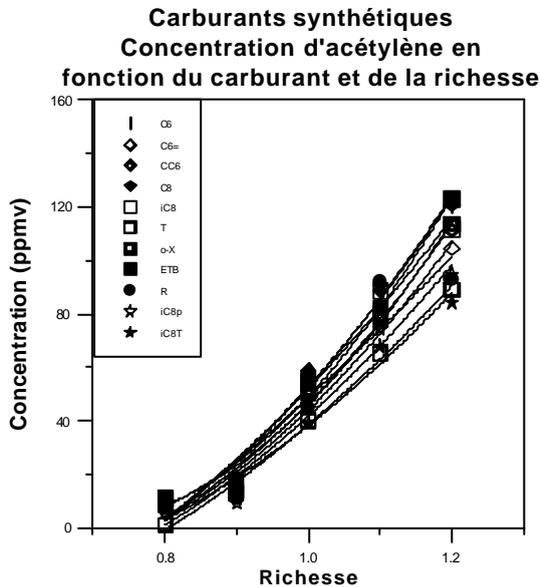
**Carburants oxygénés
HC totaux en fonction du carburant
et de la richesse**



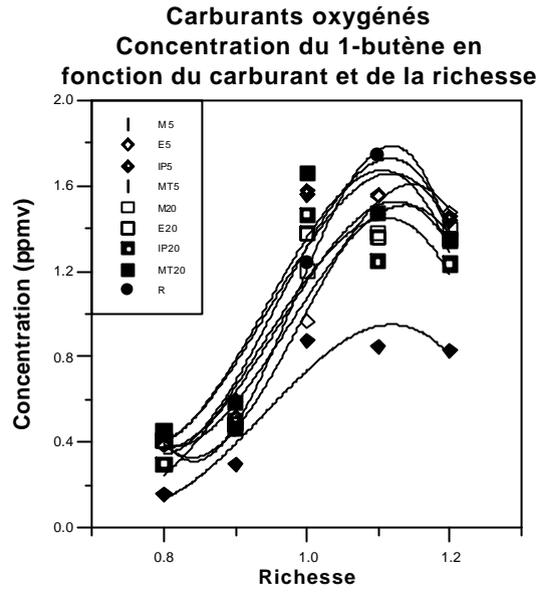
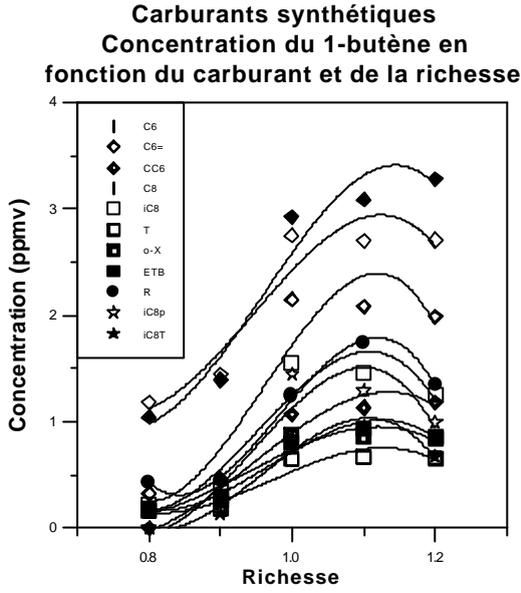


5. EMISSION DES HYDROCARBURES INDIVIDUELS

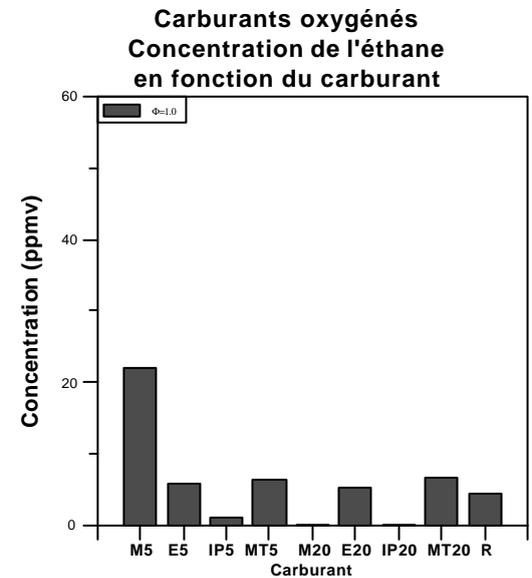
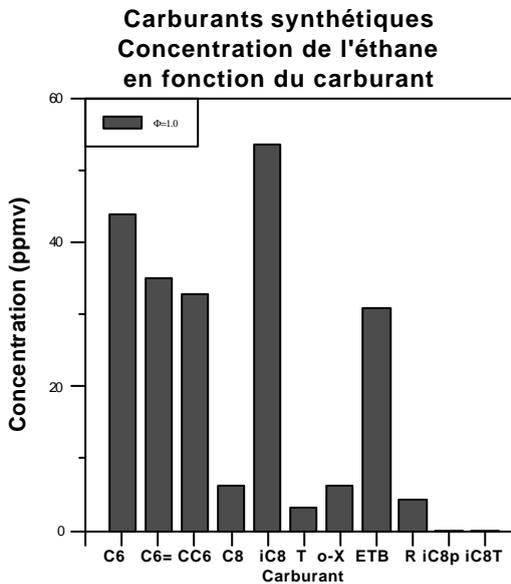
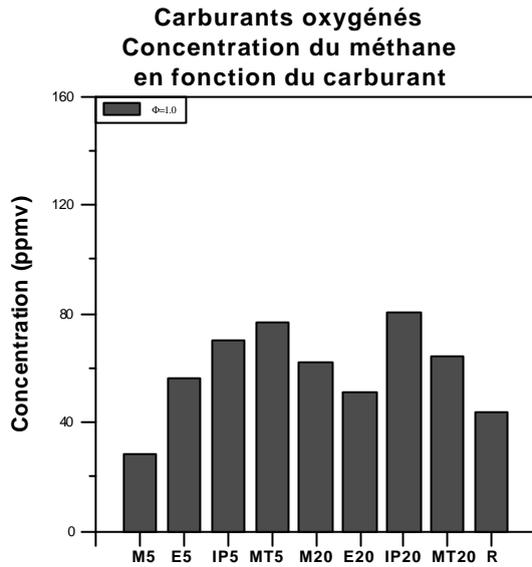
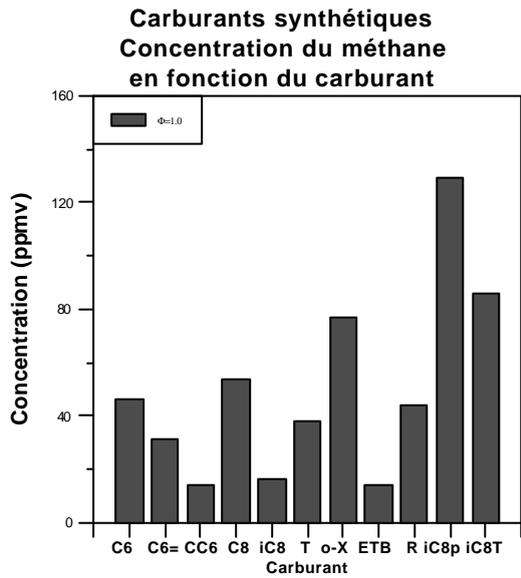
La concentration de la plupart des hydrocarbures augmente avec la richesse, par exemple l'acétylène. Nous ne présentons donc pas tous ces graphiques.

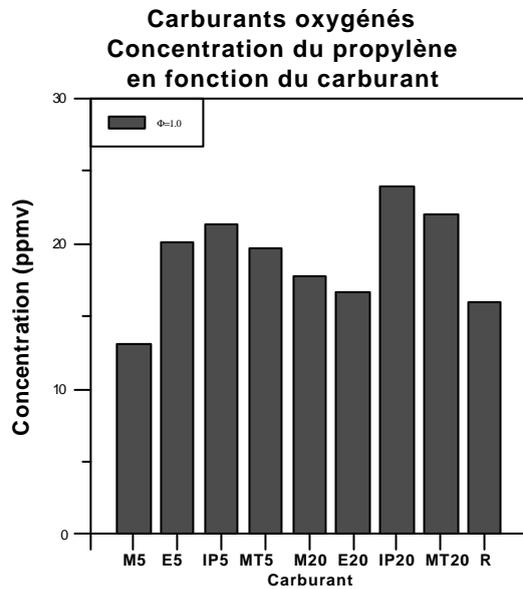
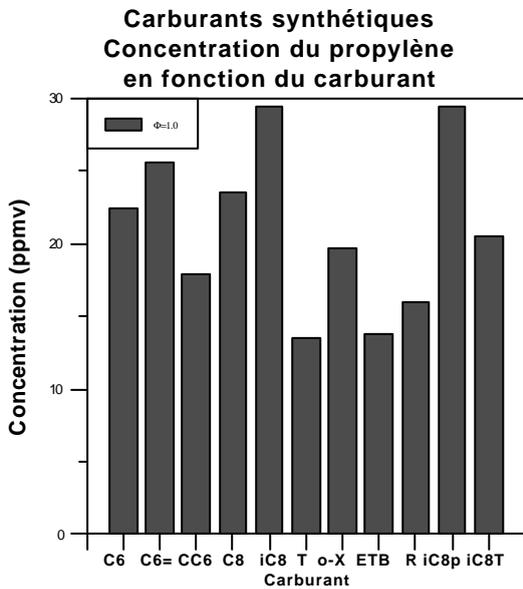
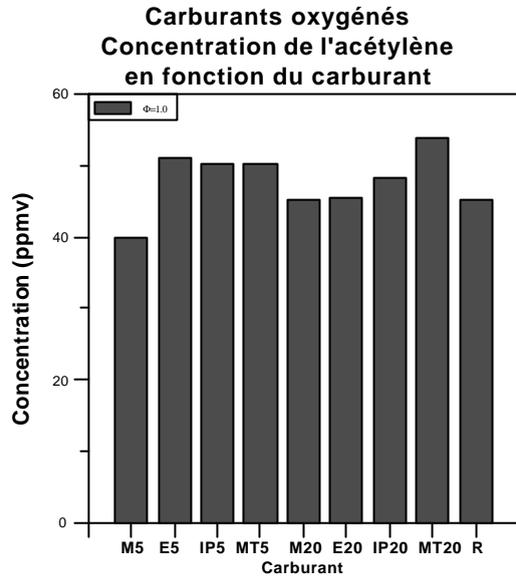
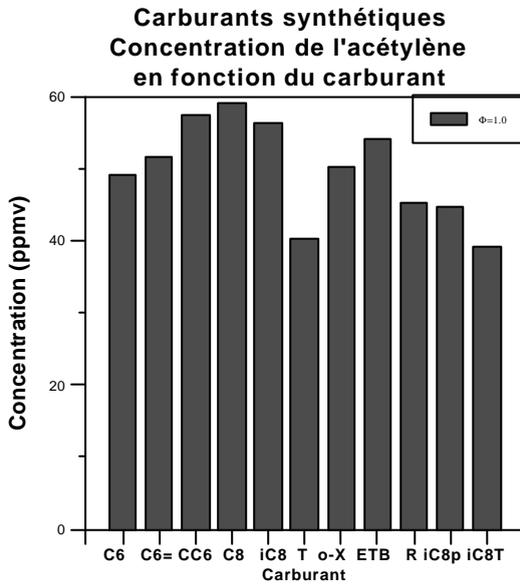
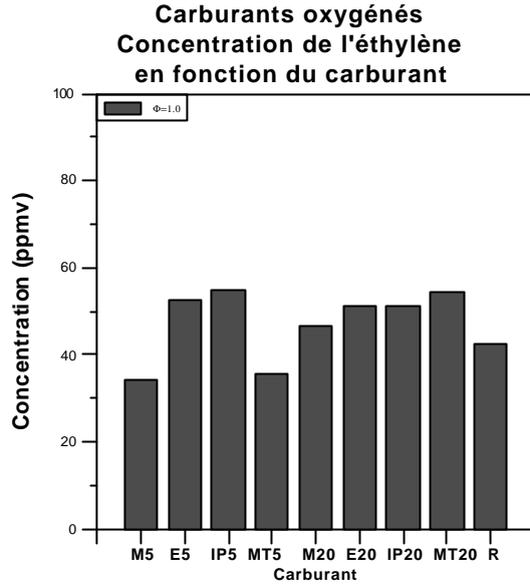
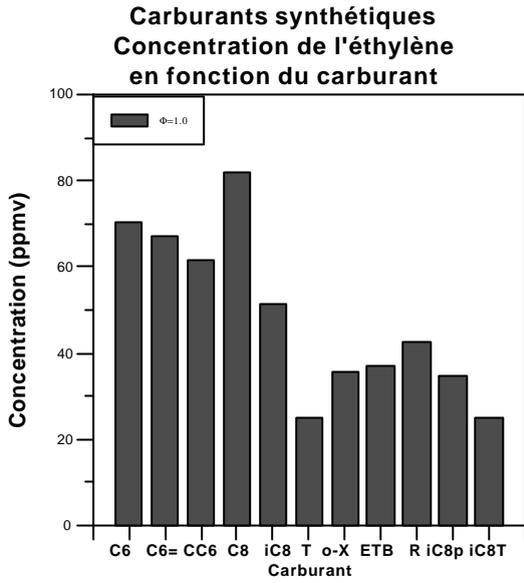


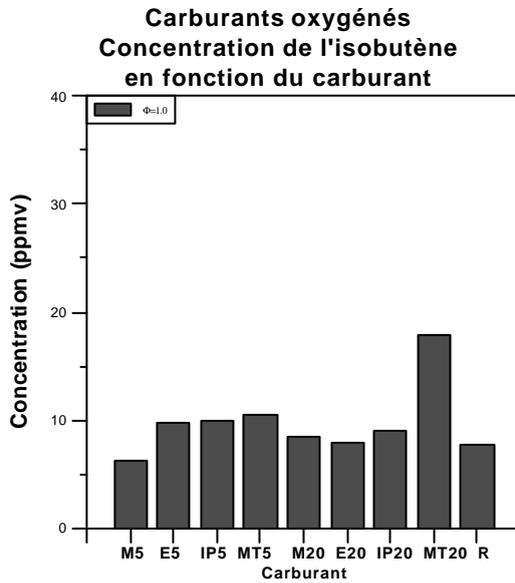
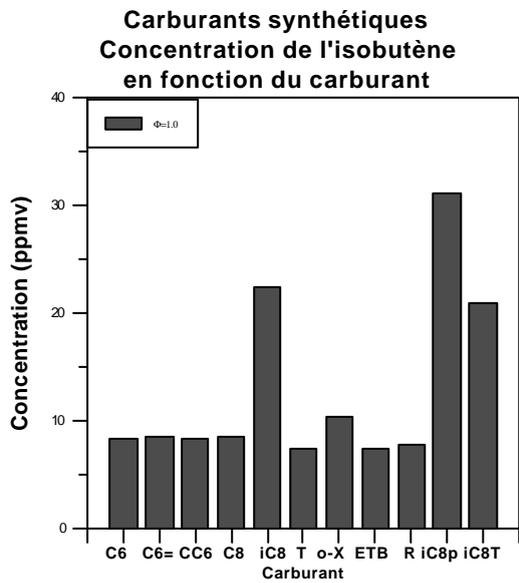
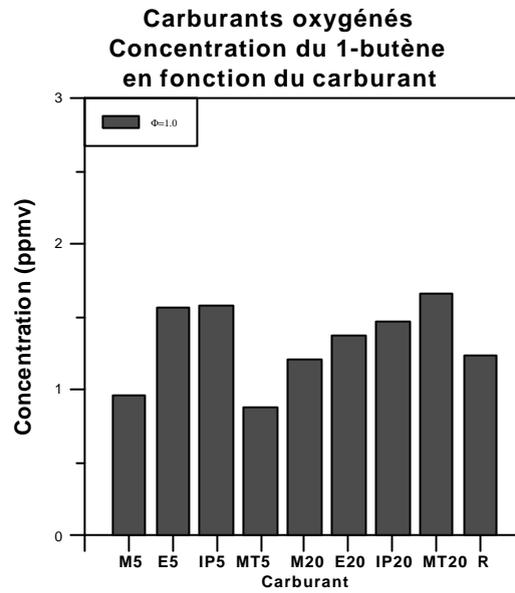
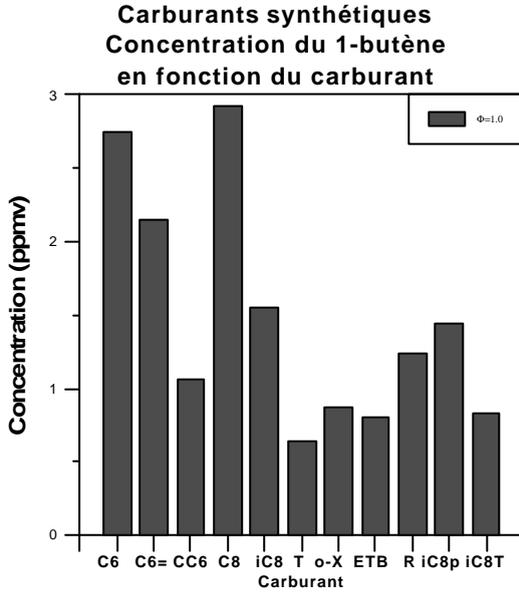
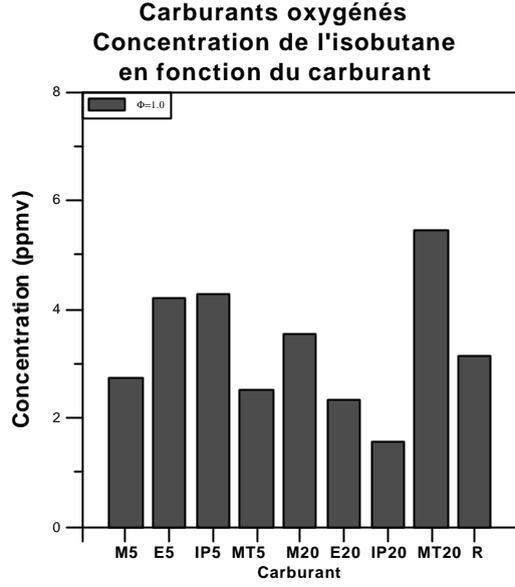
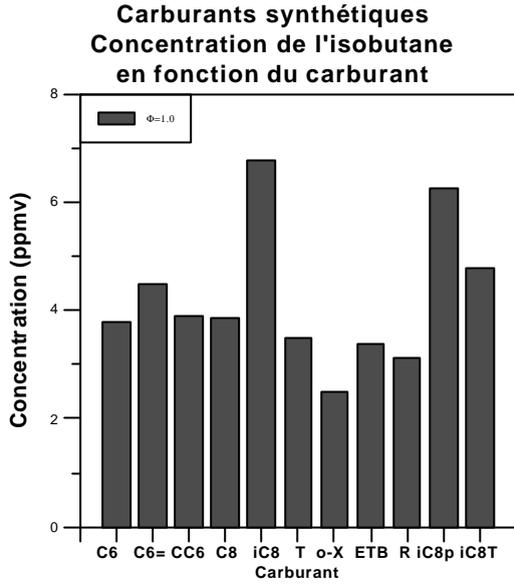
Pendant, il existe quelques composés (les isobutane, 1-butène, 1,3-butadiène, isopentane et quelques C5 et C6 qui ne sont pas identifiés correctement) qui présentent des courbes, où la concentration atteint un maximum à la richesse 1.0 ou 1.1.

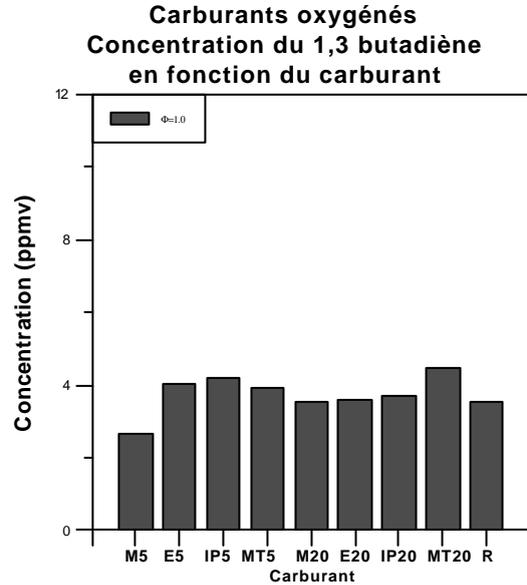
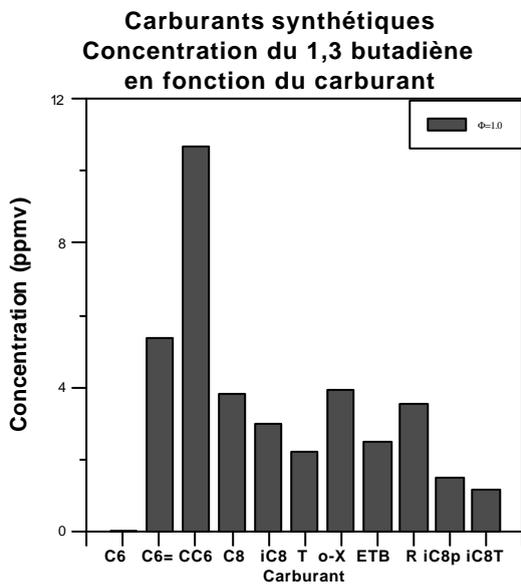
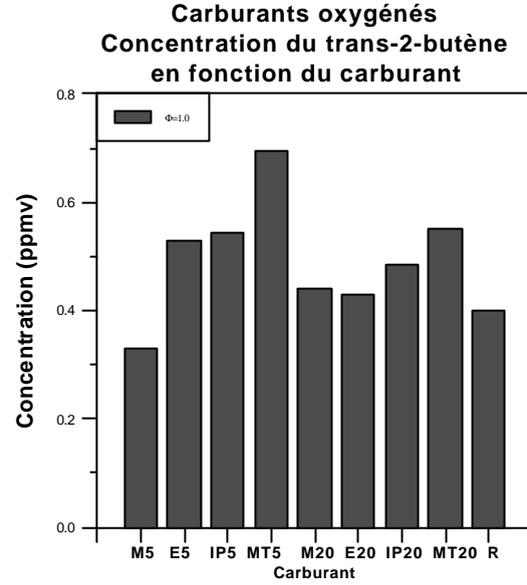
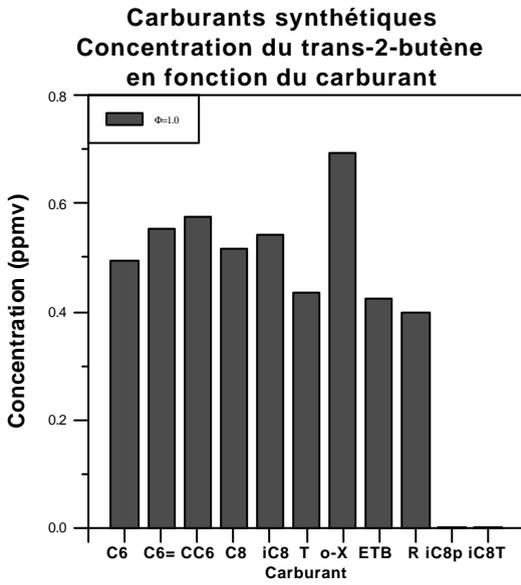
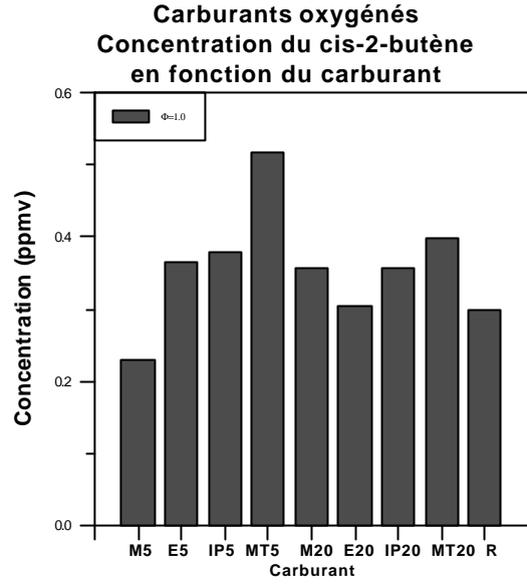
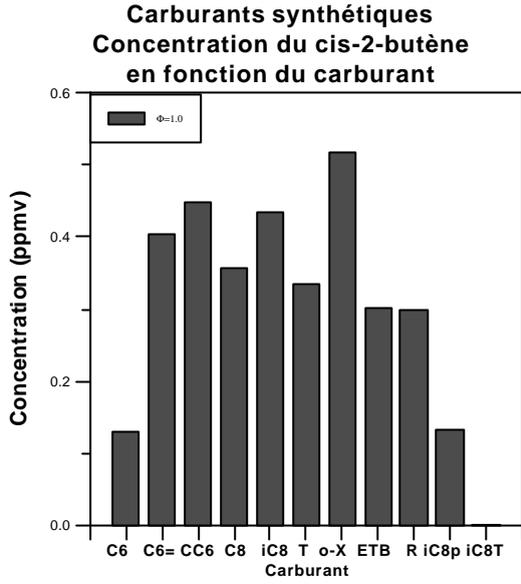


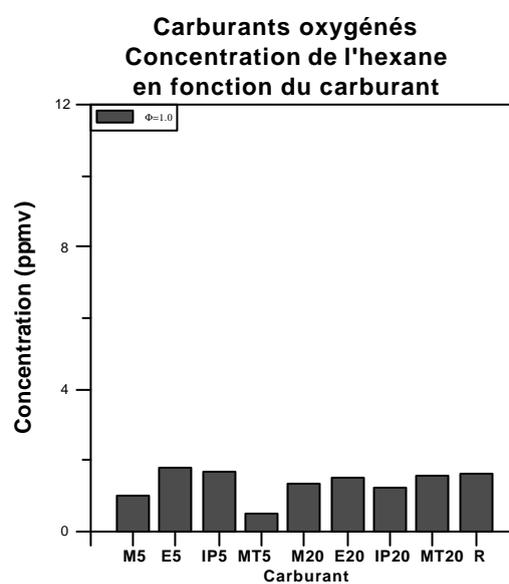
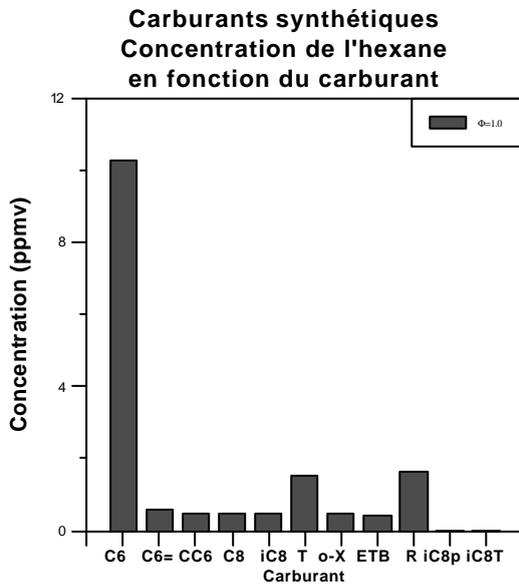
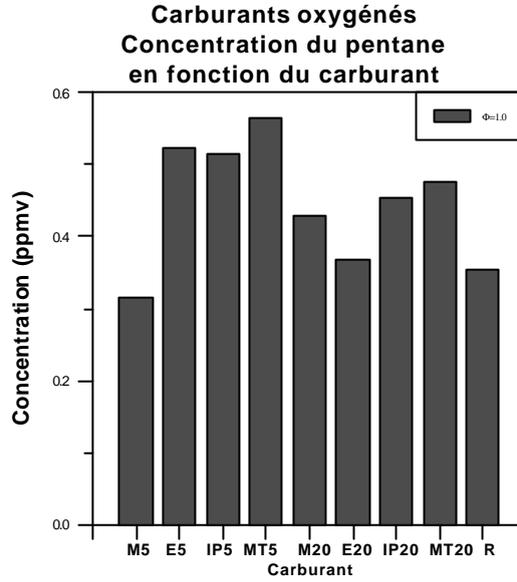
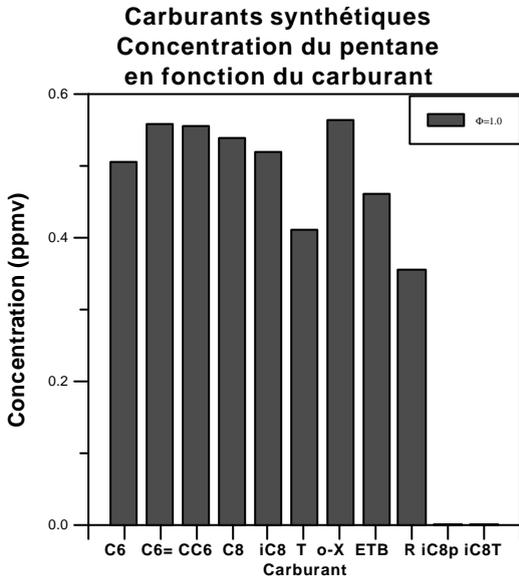
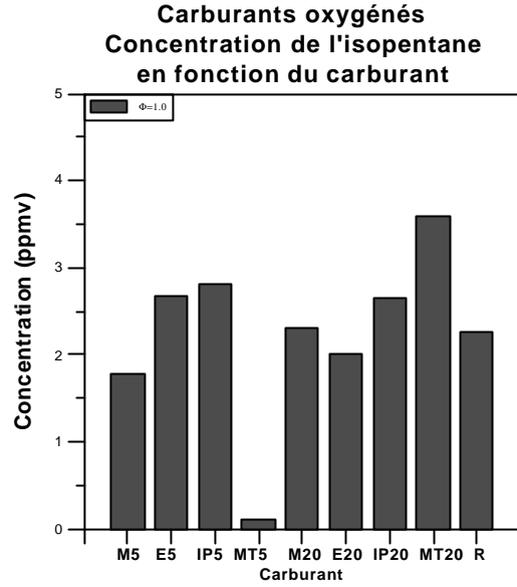
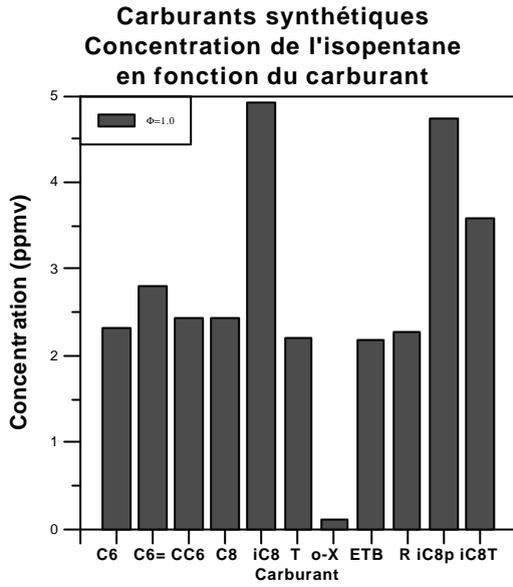
Alors, seulement l'influence du carburant à la stoechiométrie est présentée.



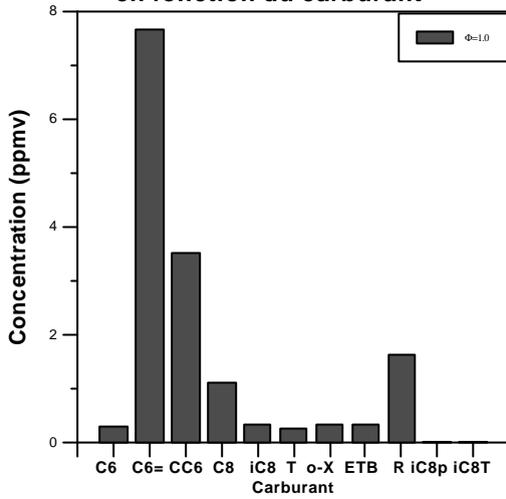




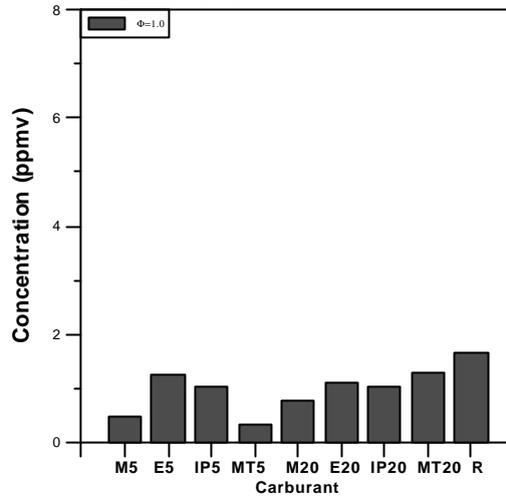




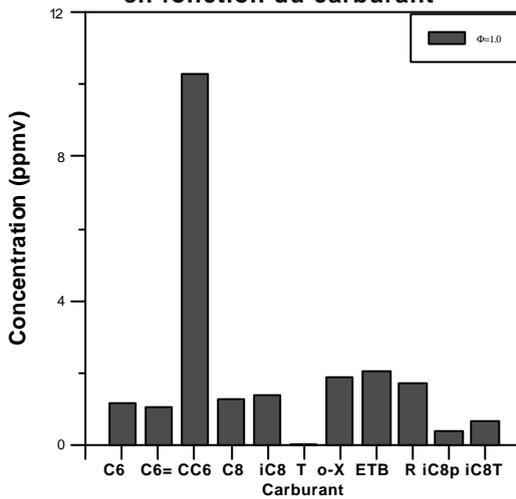
Carburants synthétiques
Concentration du 1-hexène
en fonction du carburant



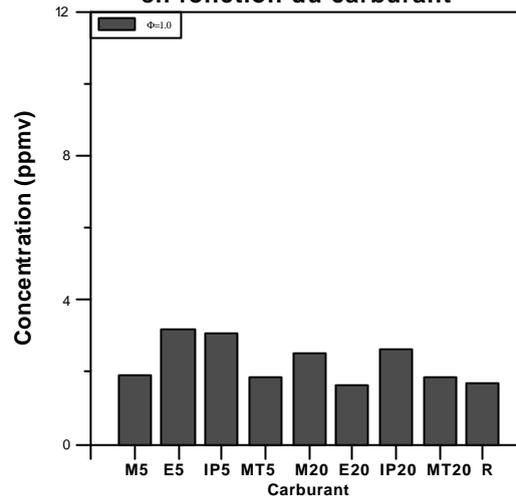
Carburants oxygénés
Concentration du 1-hexène
en fonction du carburant



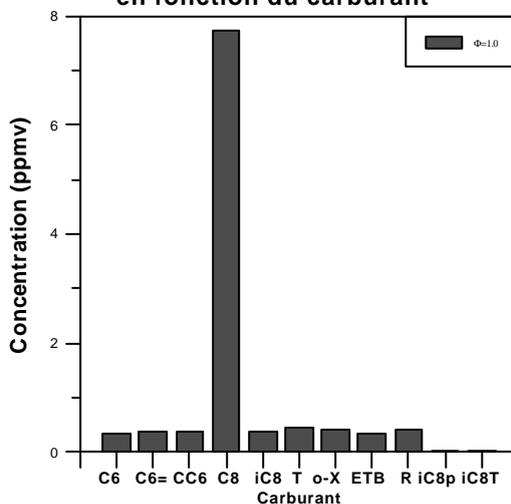
Carburants synthétiques
Concentration du cyclohexane
en fonction du carburant



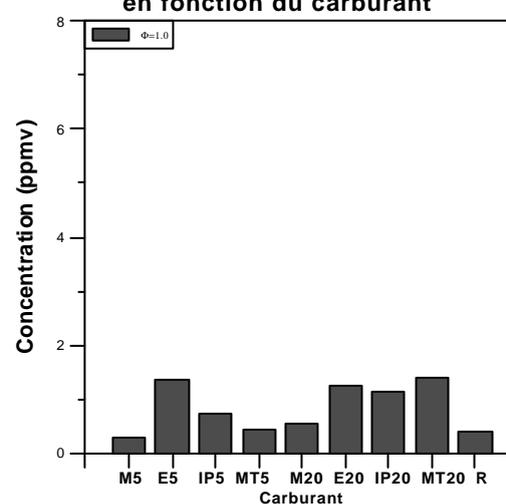
Carburants oxygénés
Concentration du cyclohexane
en fonction du carburant

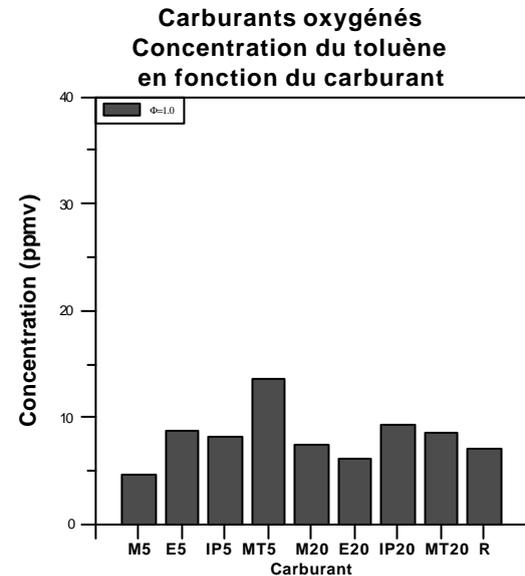
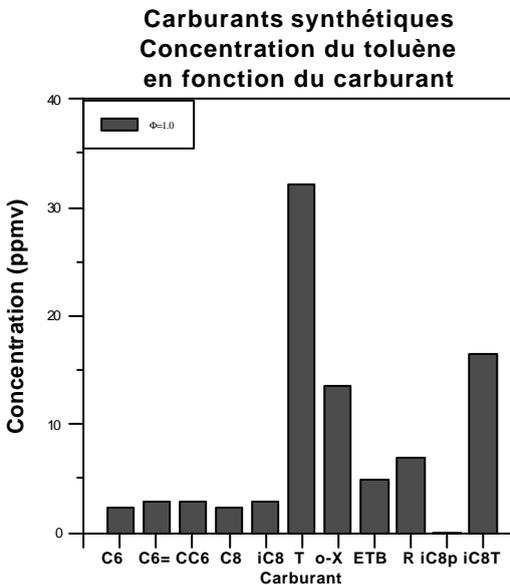
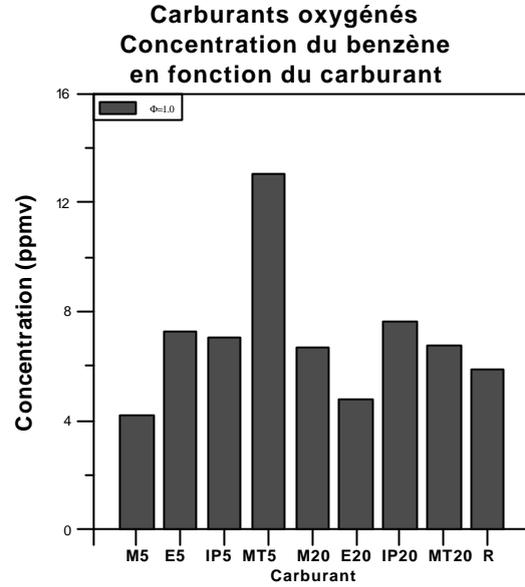
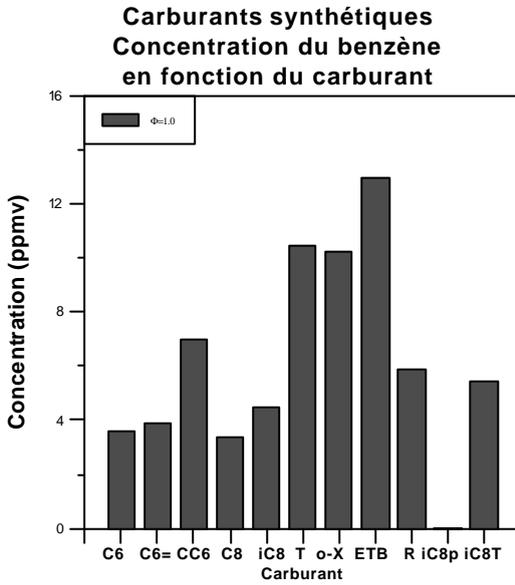
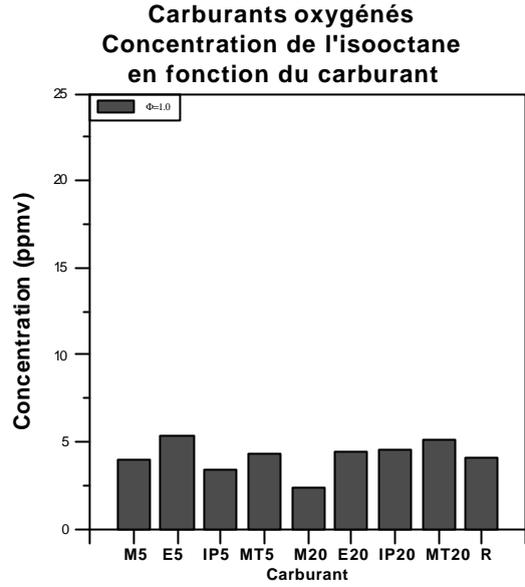
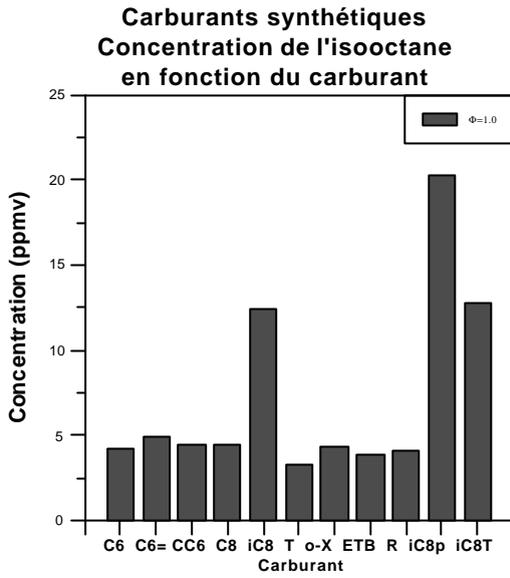


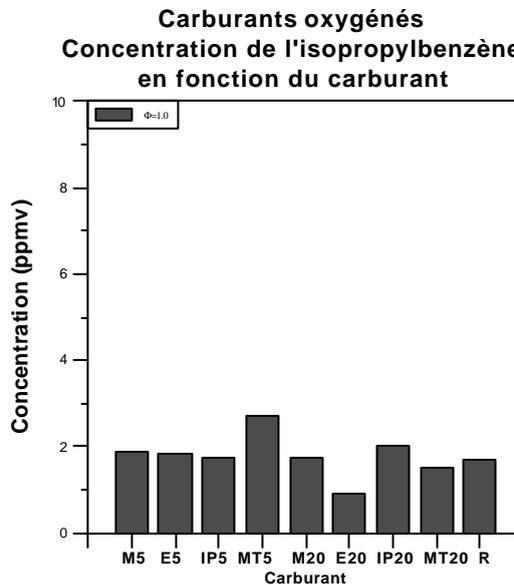
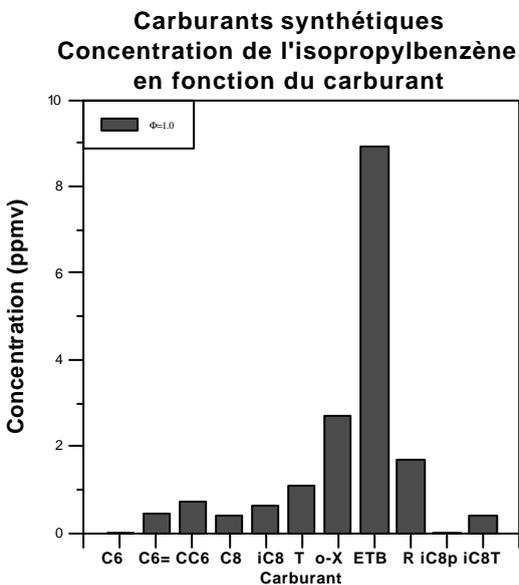
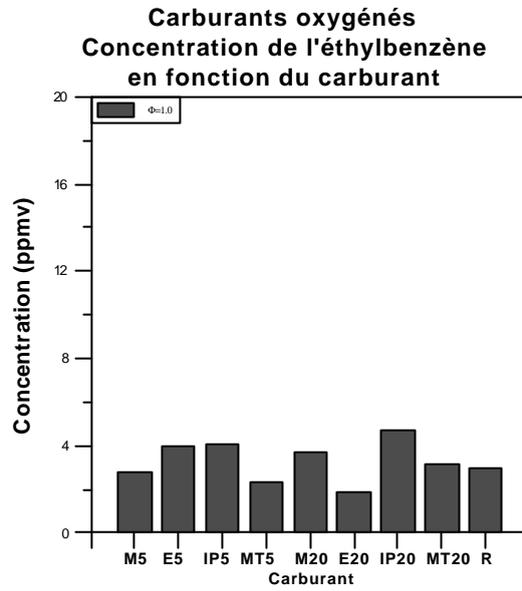
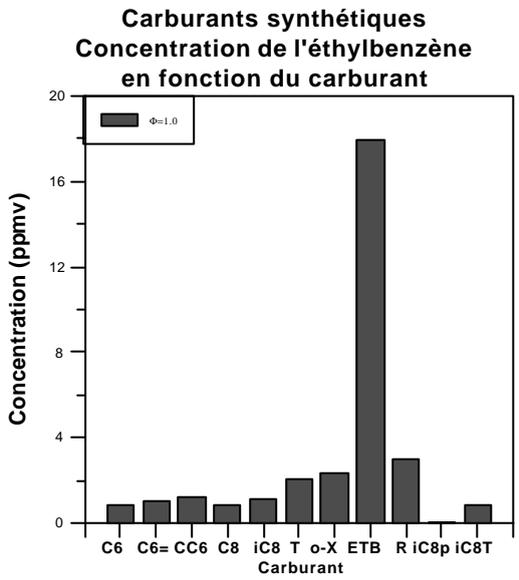
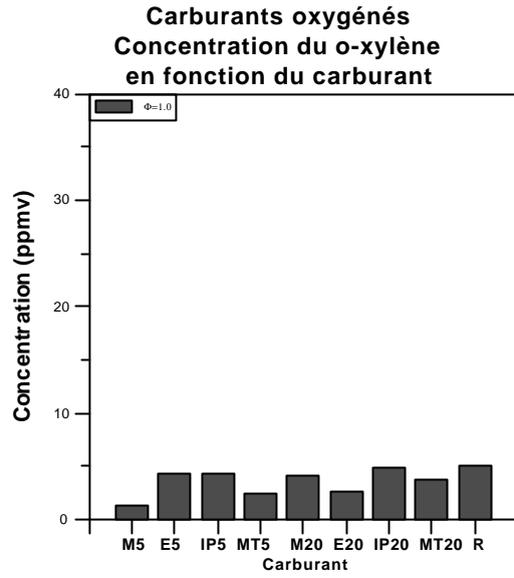
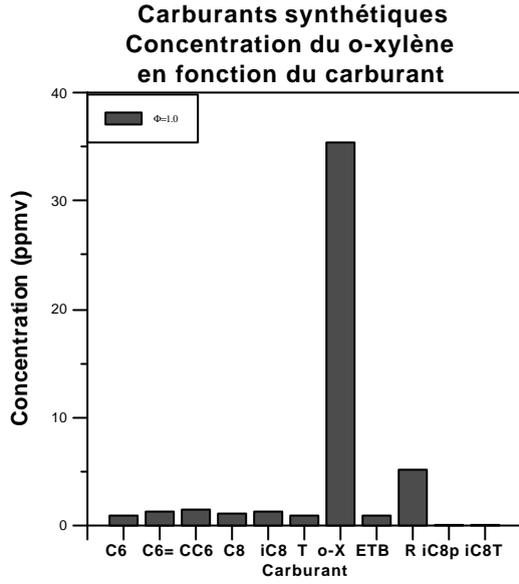
Carburants synthétiques
Concentration de l'octane
en fonction du carburant



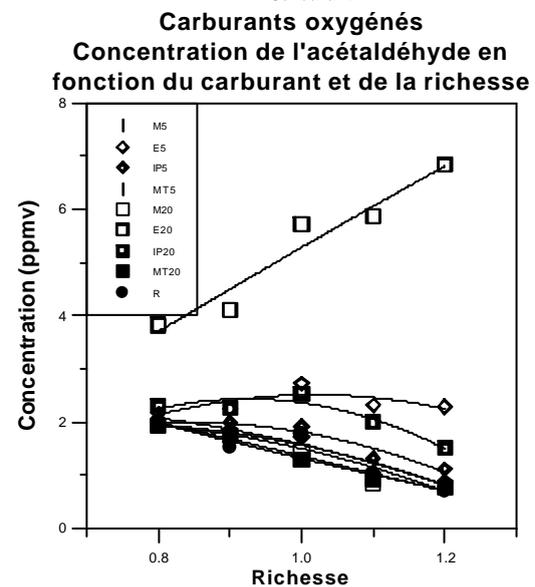
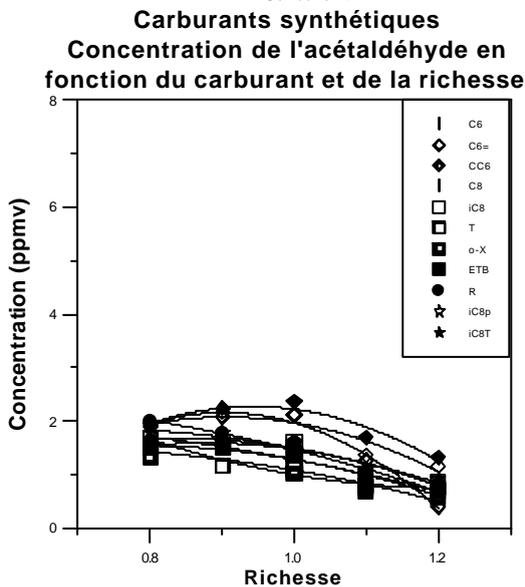
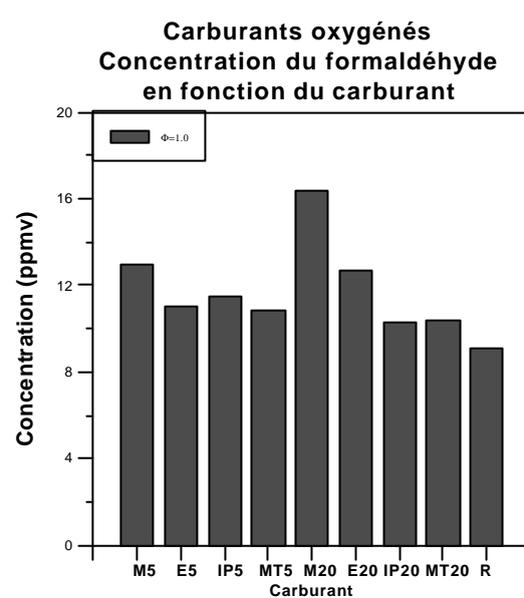
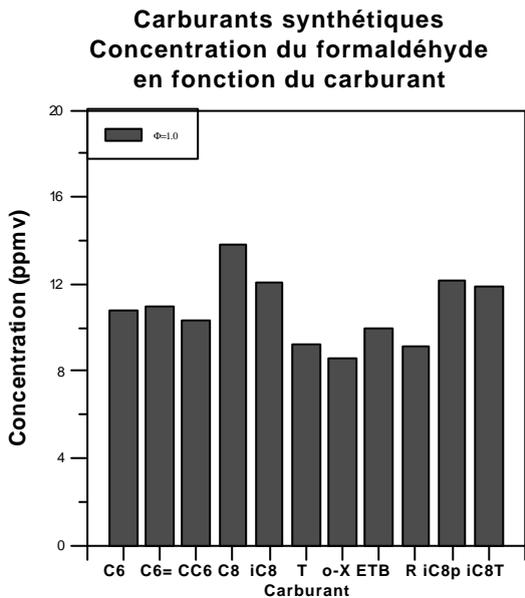
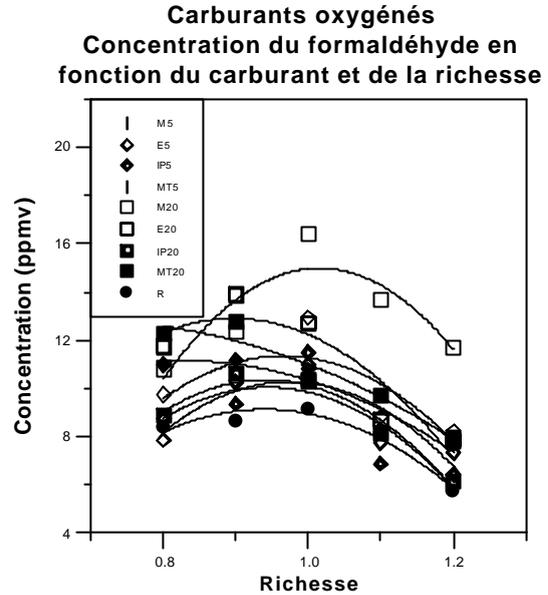
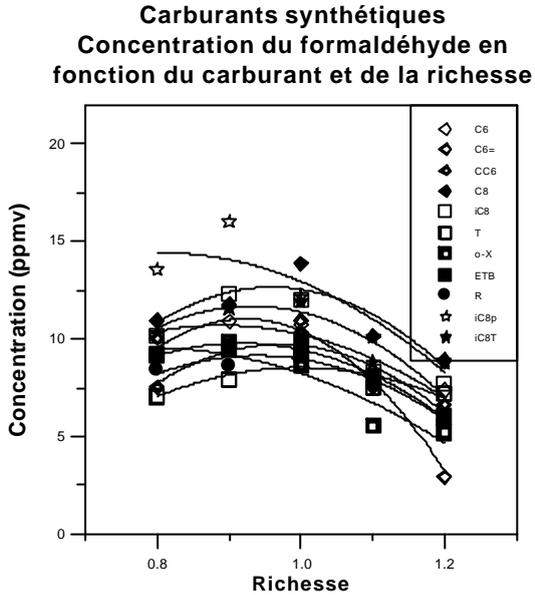
Carburants oxygénés
Concentration de l'octane
en fonction du carburant



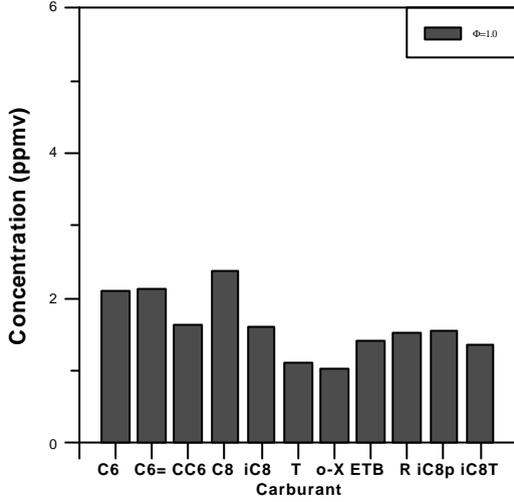




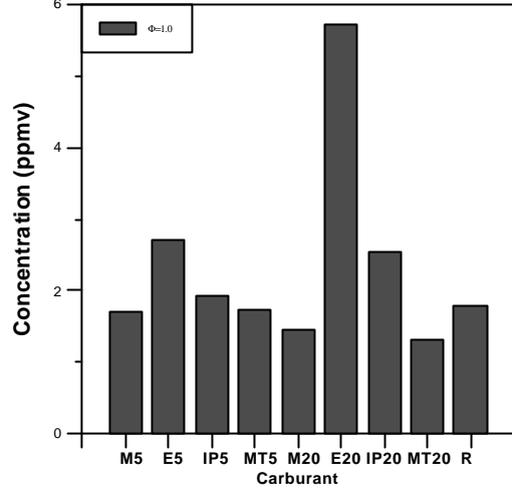
6. EMISSION DES ALDEHYDES ET DES CETONES



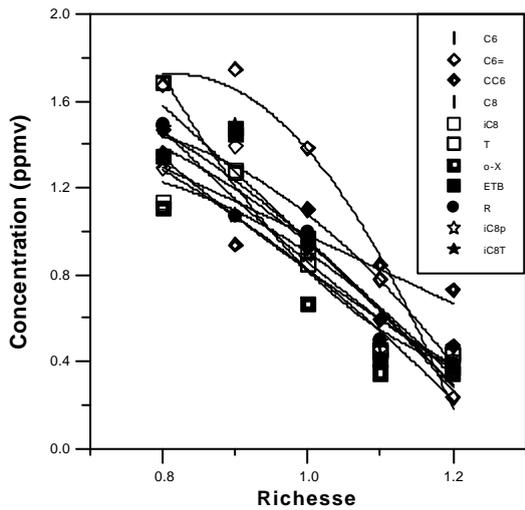
Carburants synthétiques
Concentration de l'acétaldéhyde
en fonction du carburant



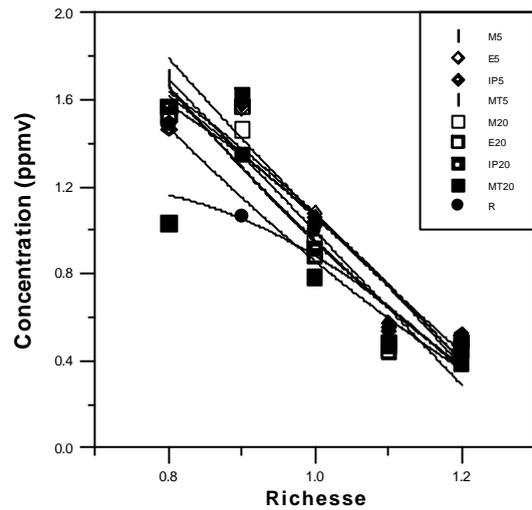
Carburants oxygénés
Concentration de l'acétaldéhyde
en fonction du carburant



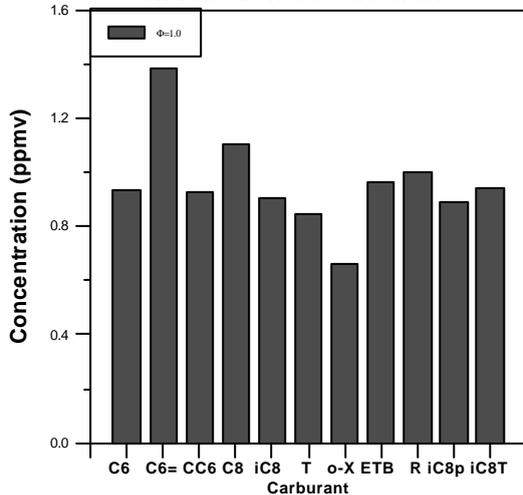
Carburants synthétiques
Concentration de l'acroleïne
en fonction du carburant et de la richesse



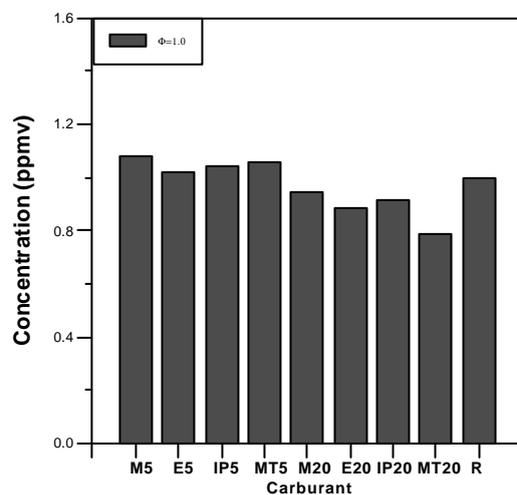
Carburants oxygénés
Concentration de l'acroleïne
en fonction du carburant et de la richesse



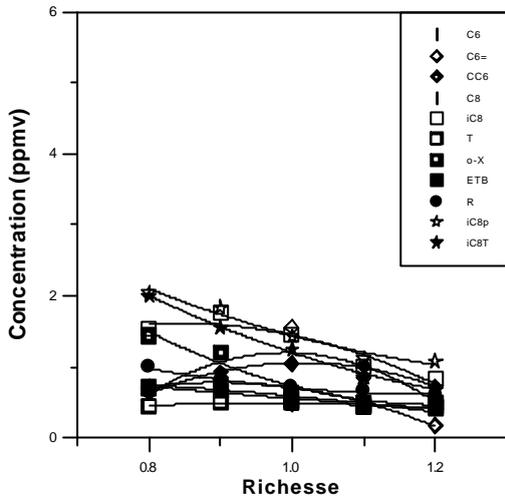
Carburants synthétiques
Concentration de l'acroleïne
en fonction du carburant



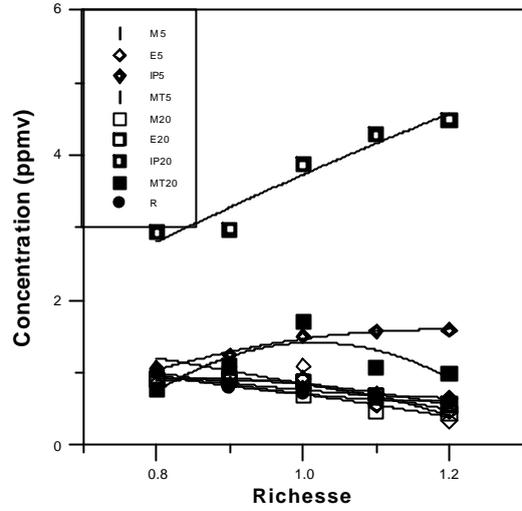
Carburants oxygénés
Concentration de l'acroleïne
en fonction du carburant



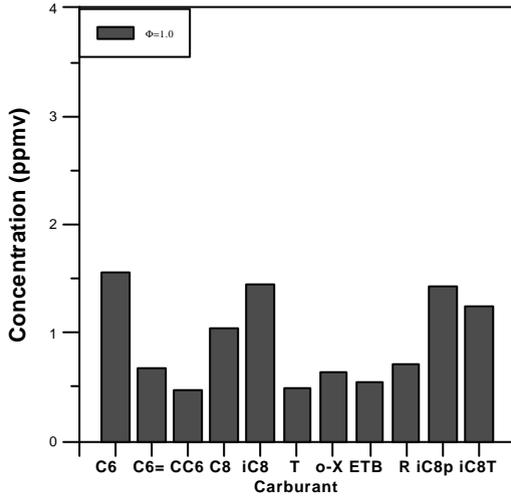
Carburants synthétiques
Concentration de l'acétone en
fonction du carburant et de la richesse



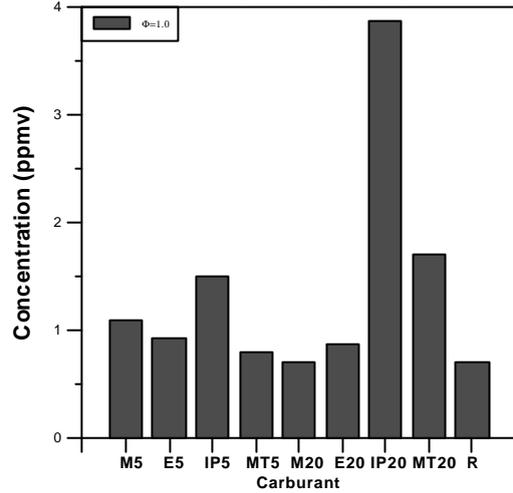
Carburants oxygénés
Concentration de l'acétone en
fonction du carburant et de la richesse



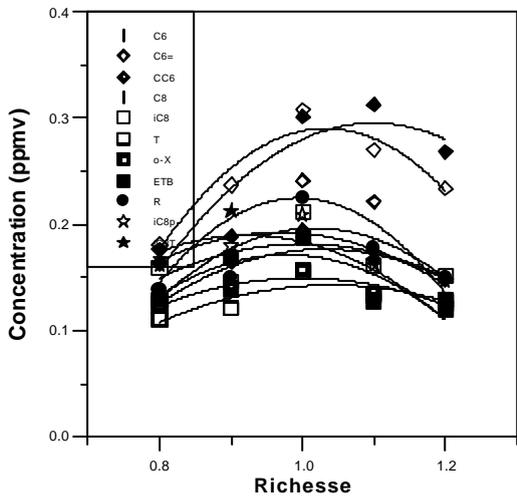
Carburants synthétiques
Concentration de l'acétone en
fonction du carburant



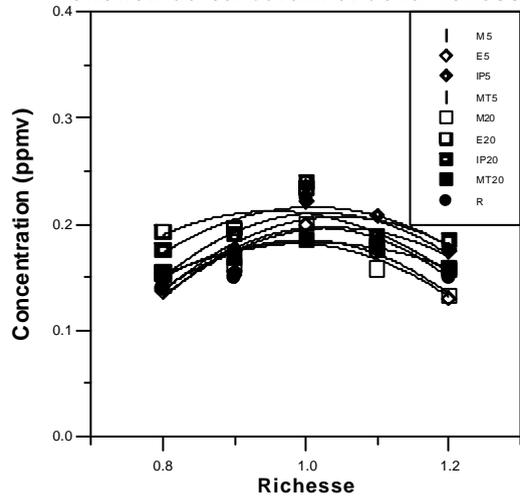
Carburants oxygénés
Concentration de l'acétone en
fonction du carburant

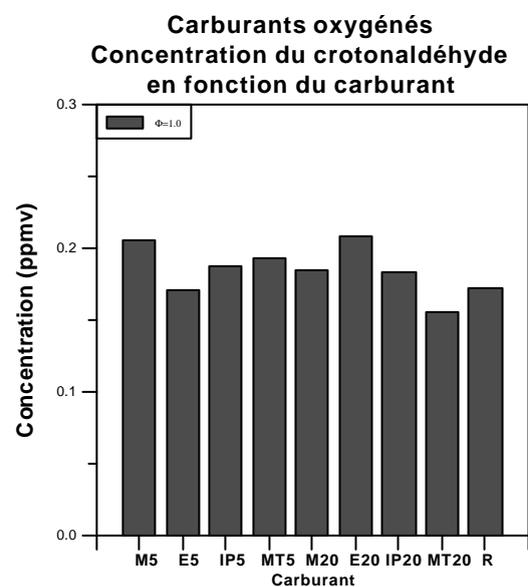
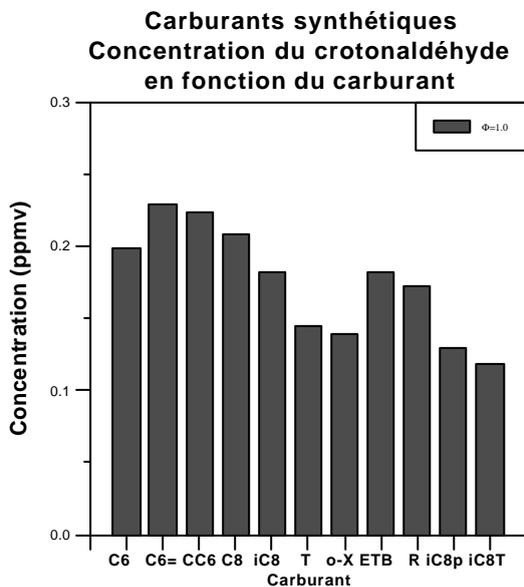
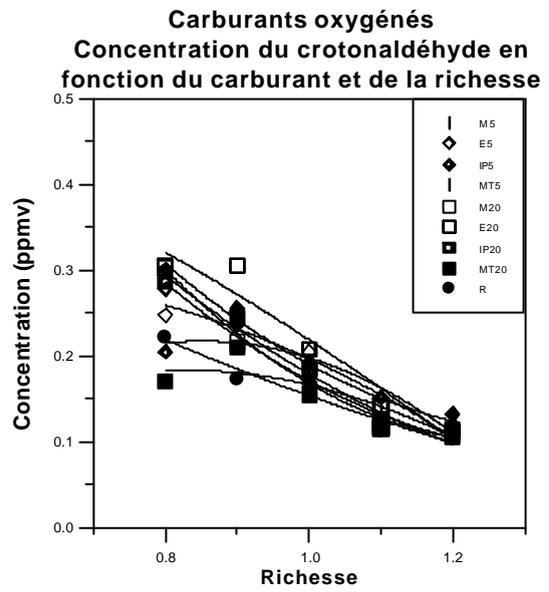
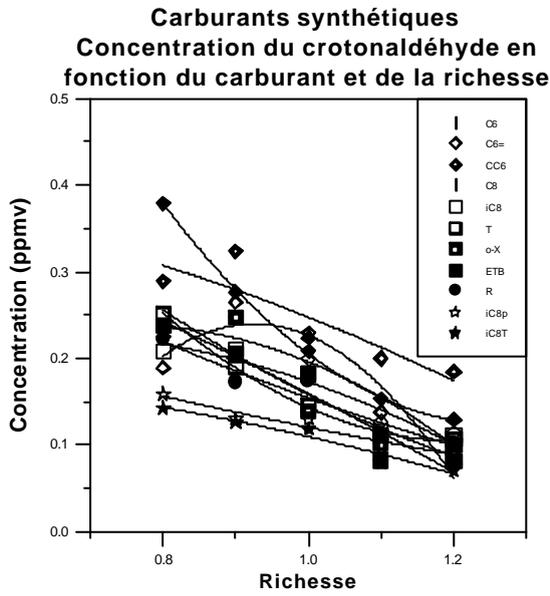
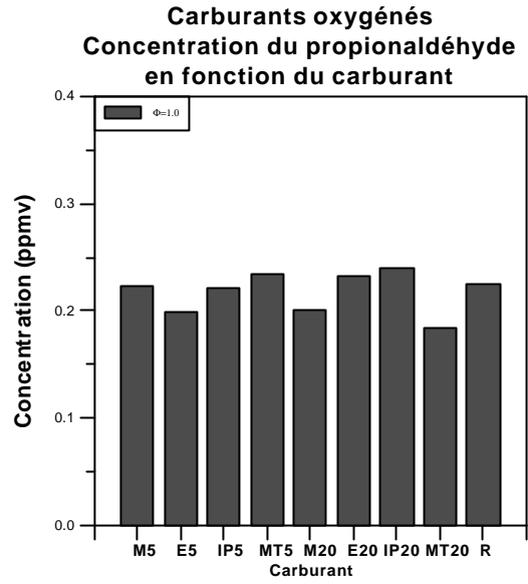
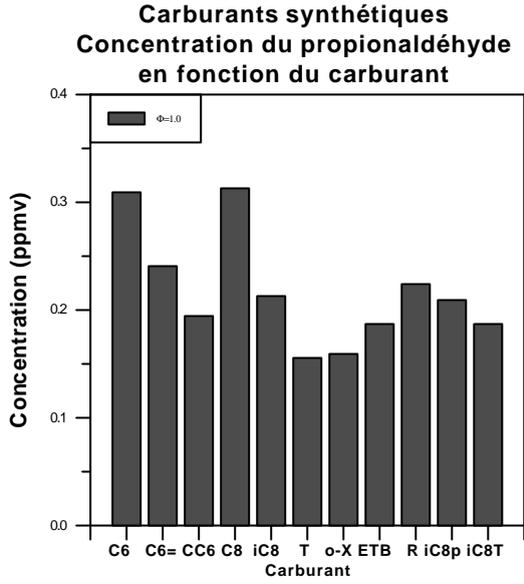


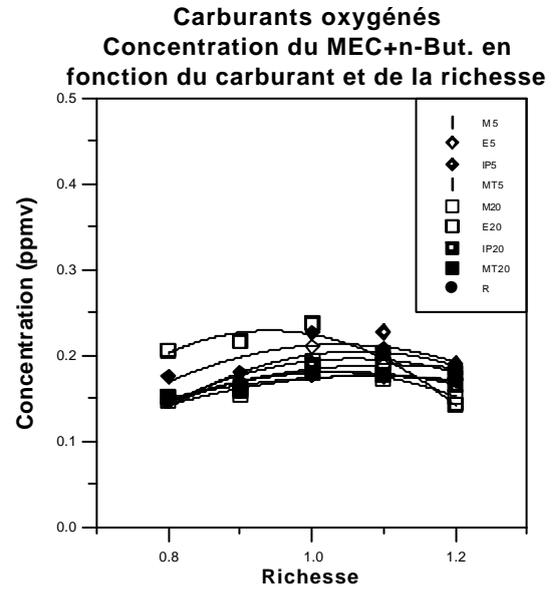
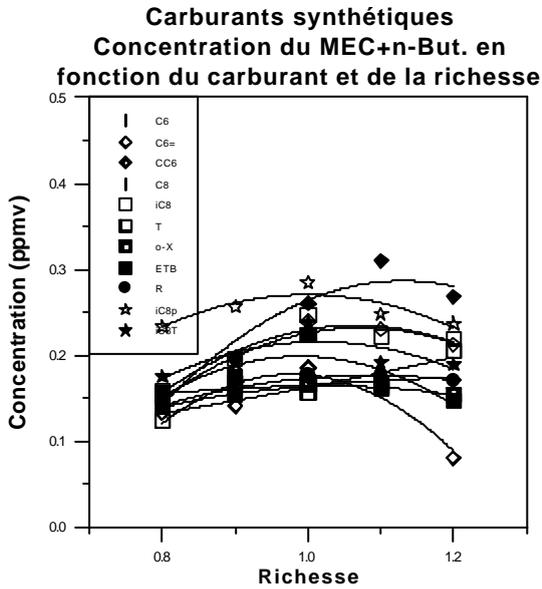
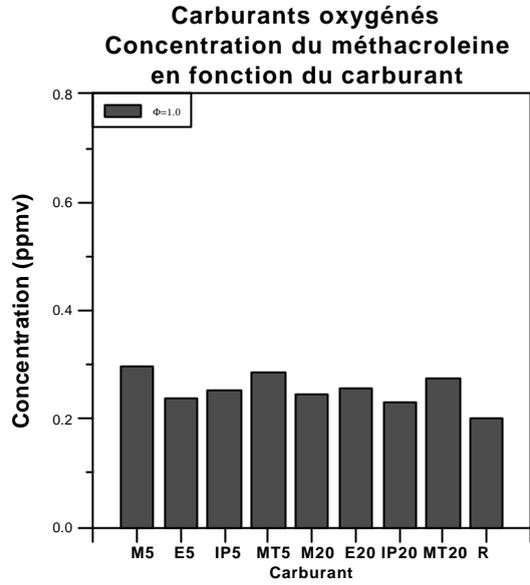
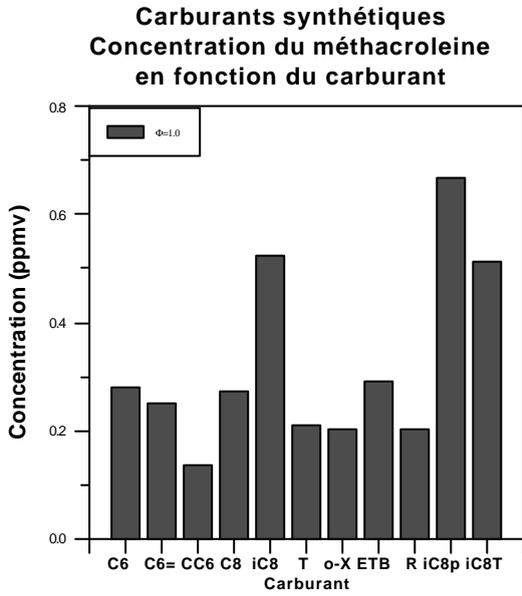
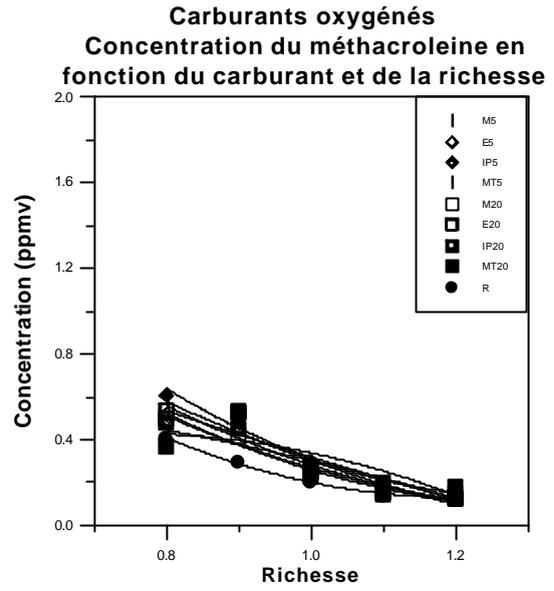
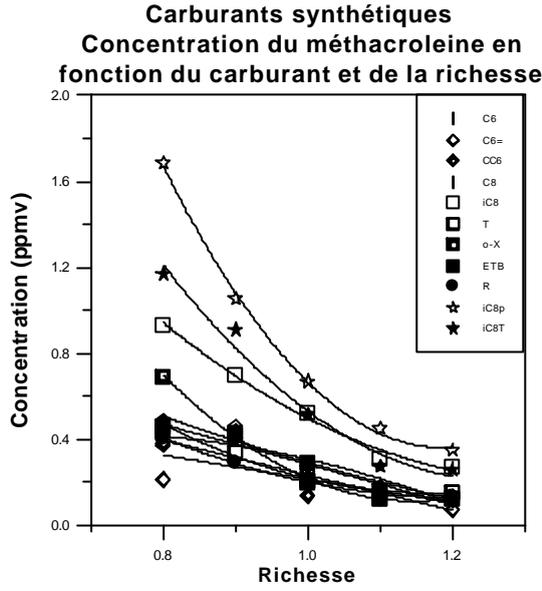
Carburants synthétiques
Concentration du propionaldéhyde en
fonction du carburant et de la richesse

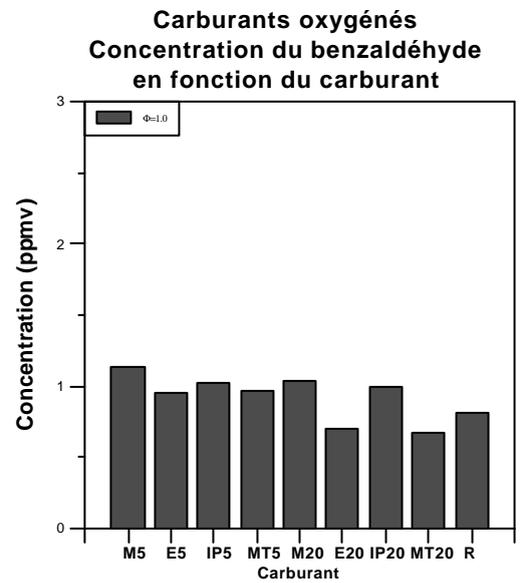
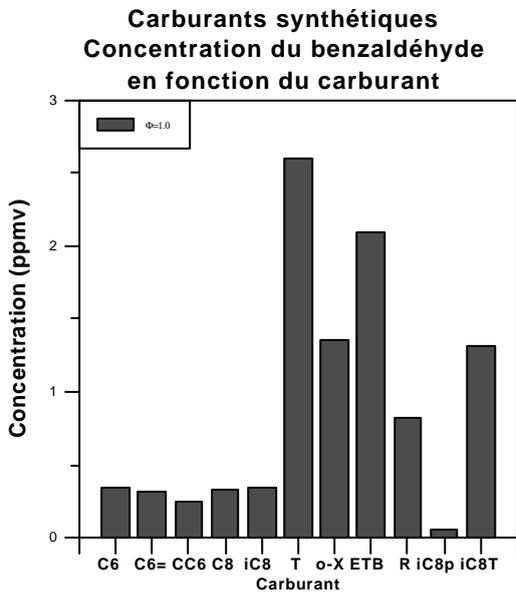
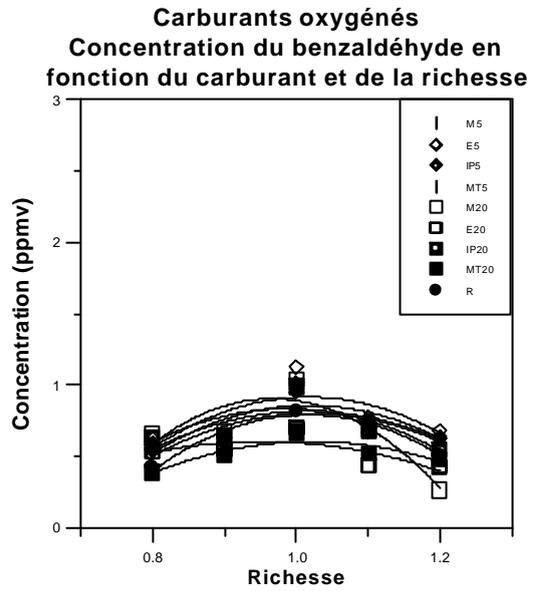
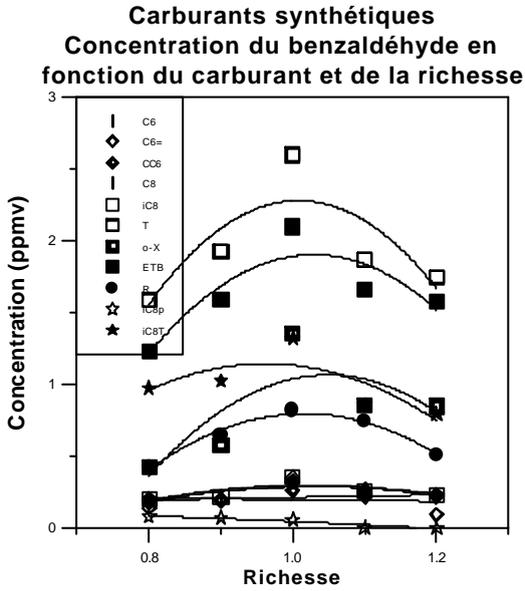
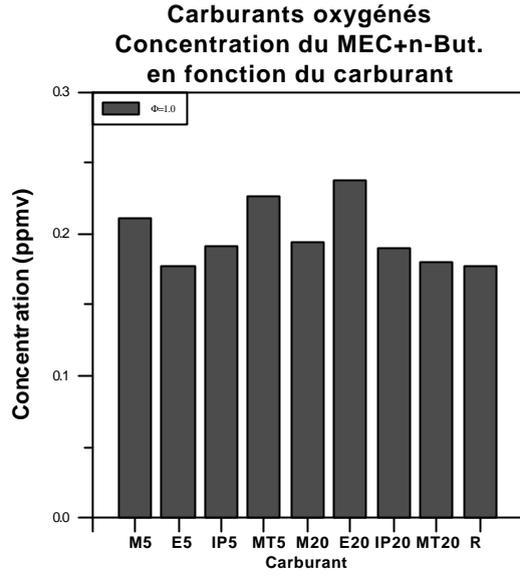
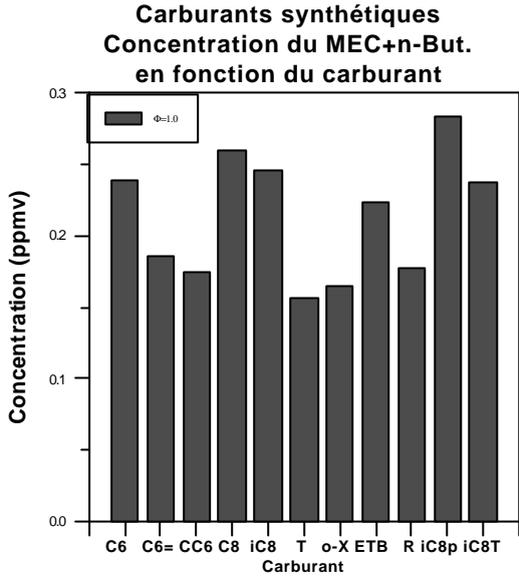


Carburants oxygénés
Concentration du propionaldéhyde en
fonction du carburant et de la richesse

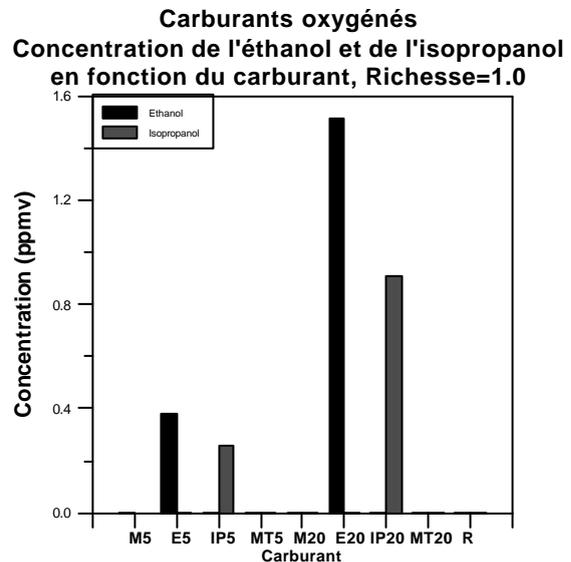
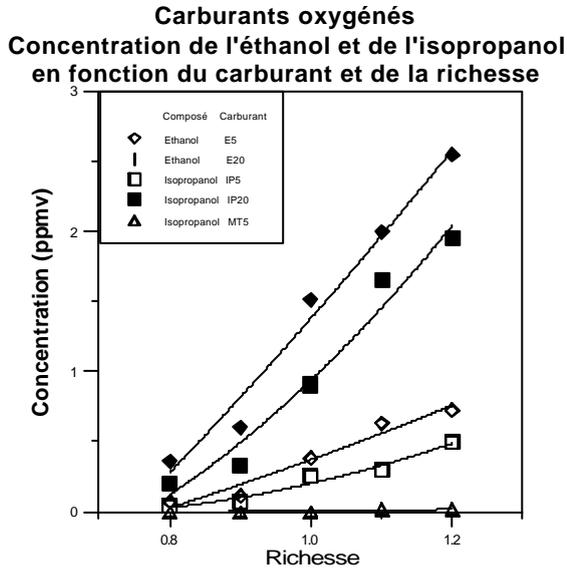
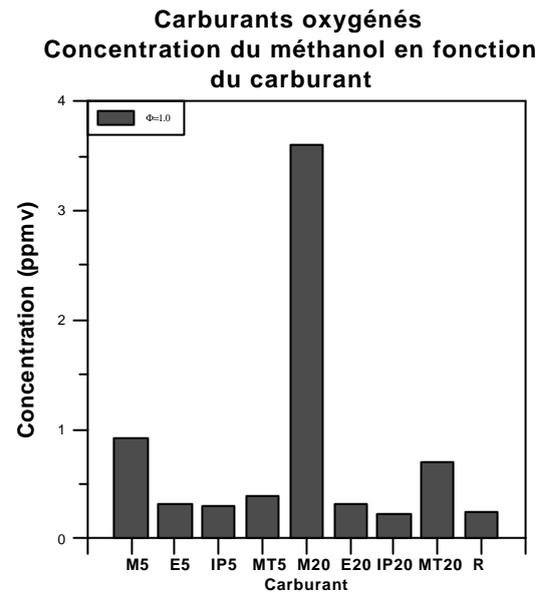
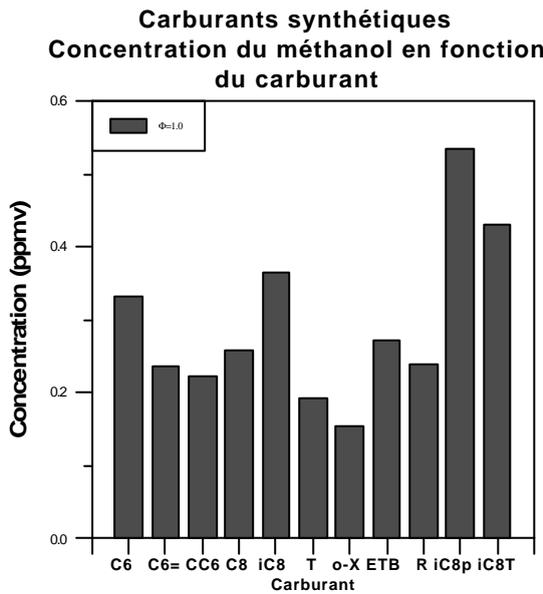
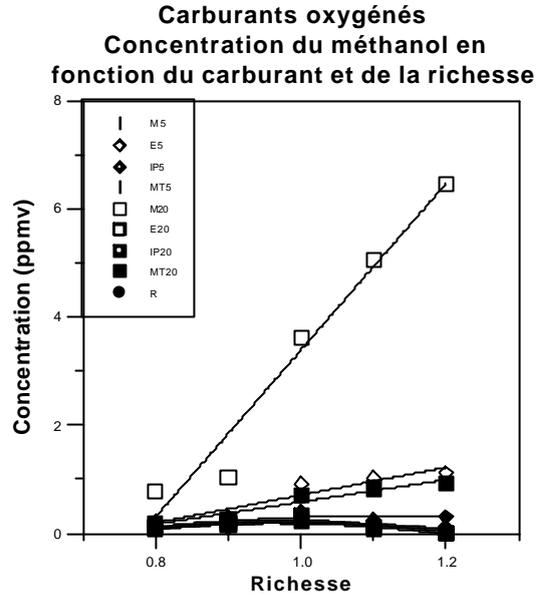
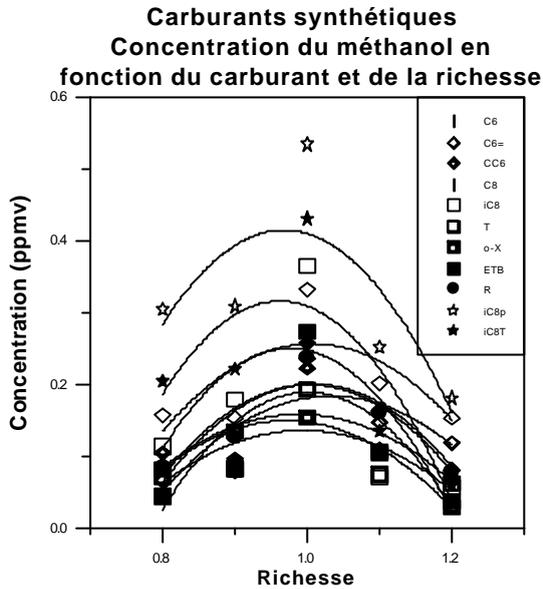




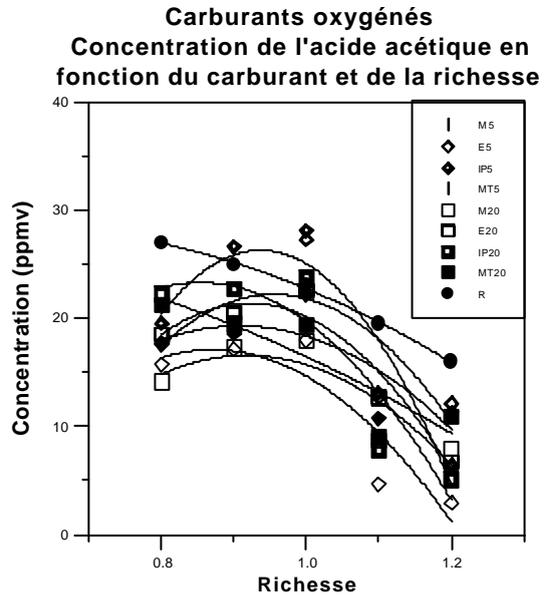
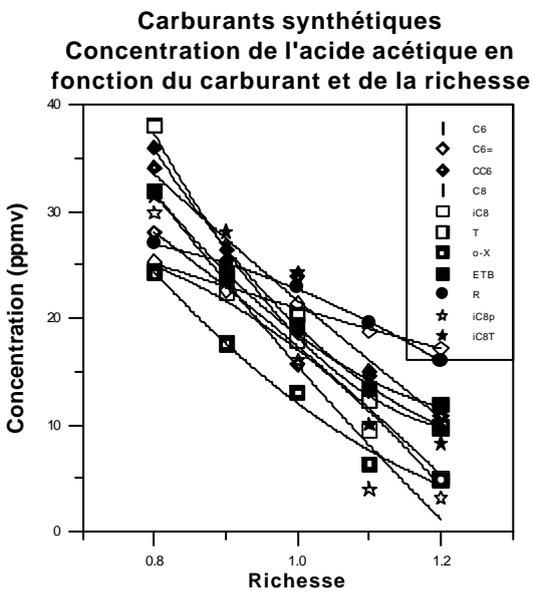
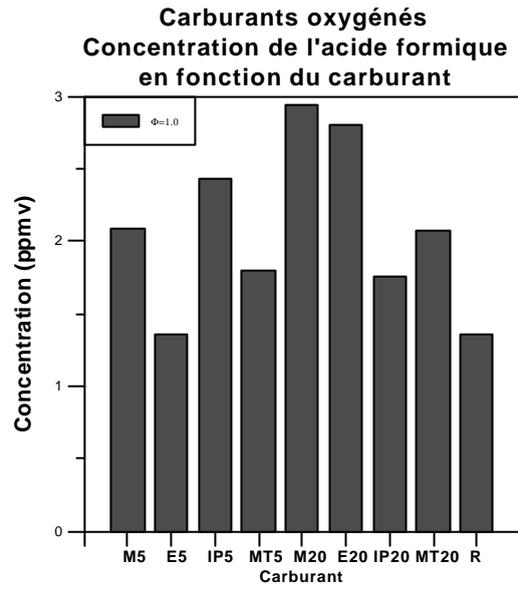
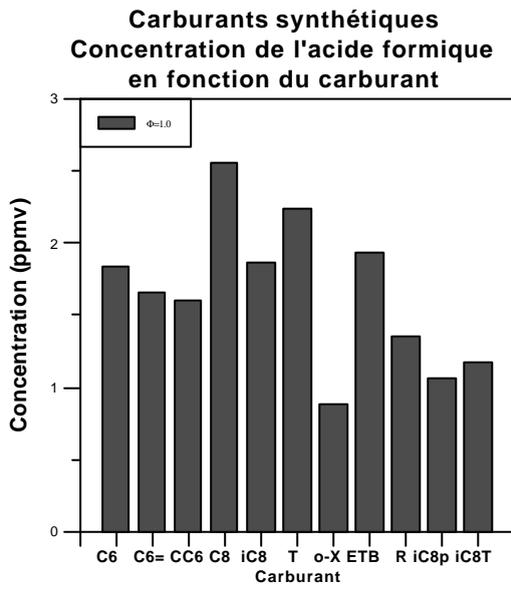
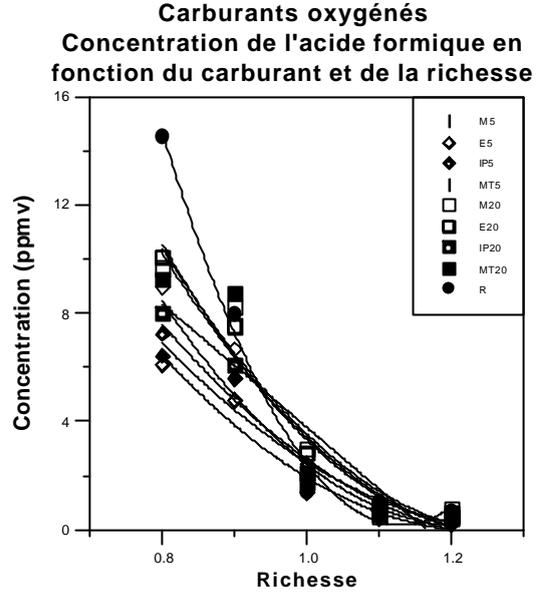
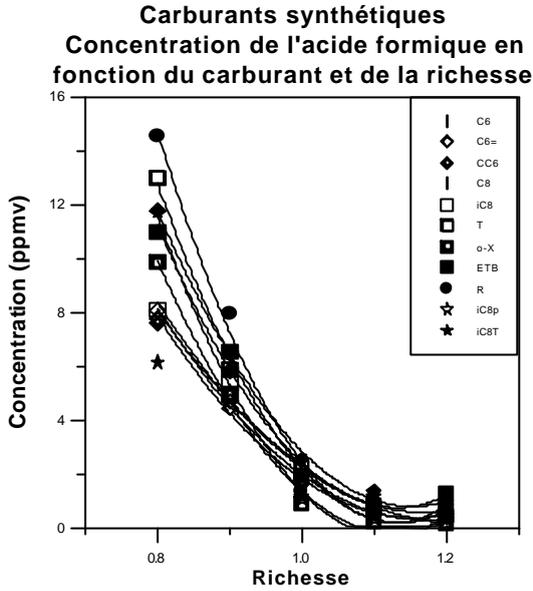


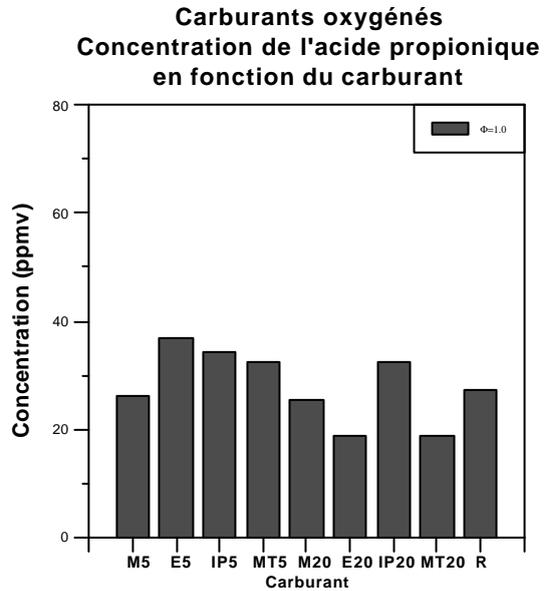
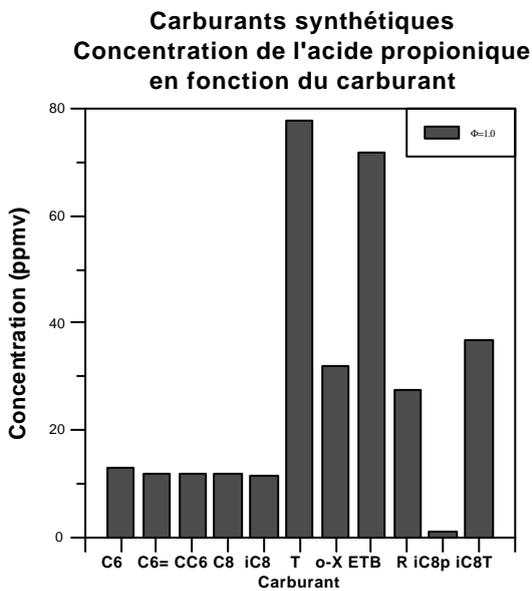
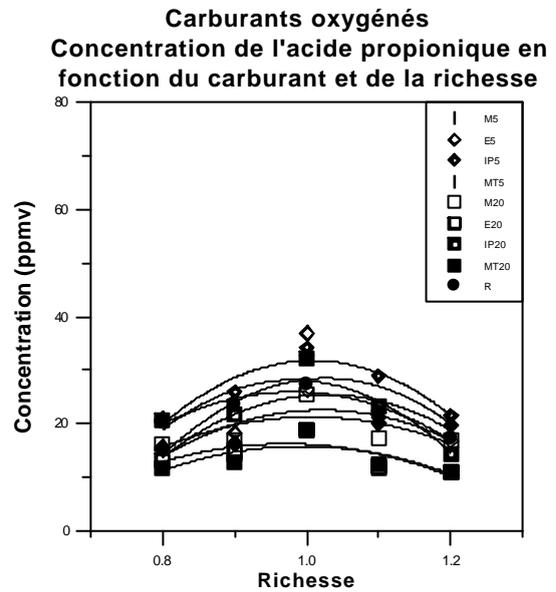
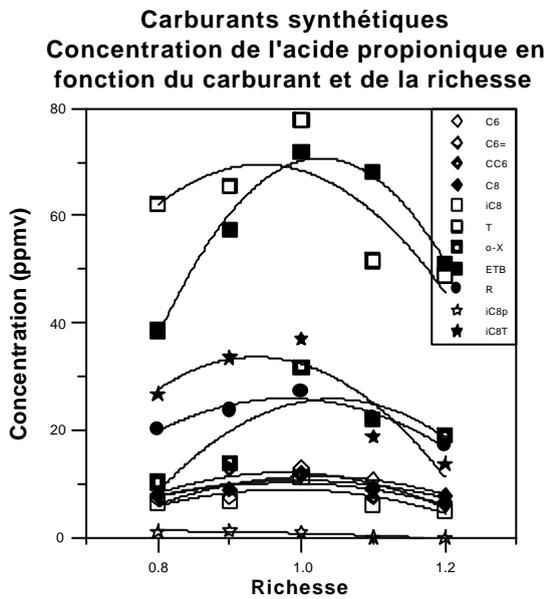
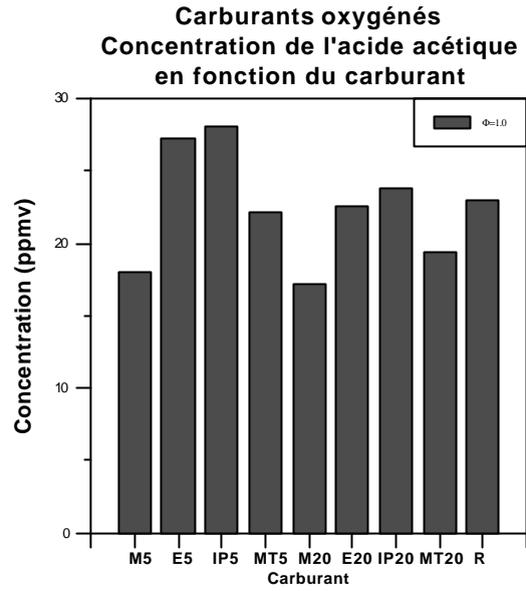
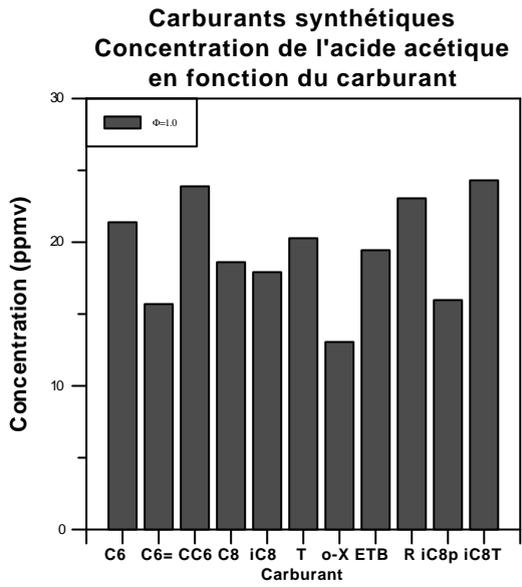


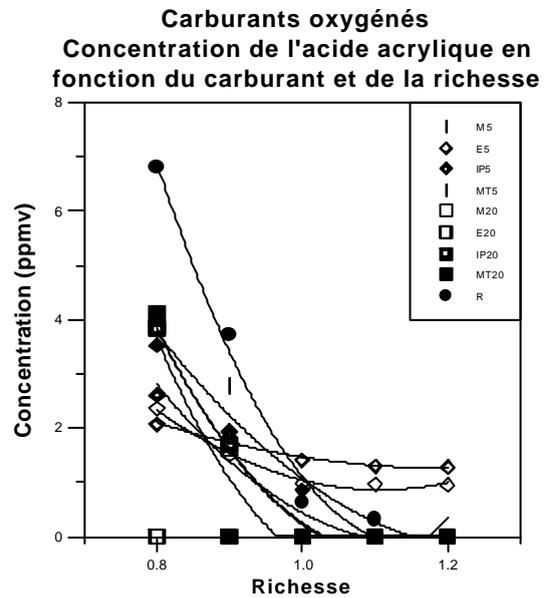
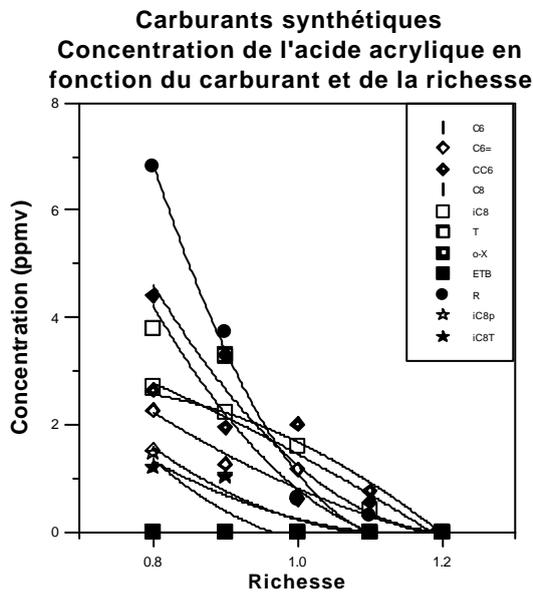
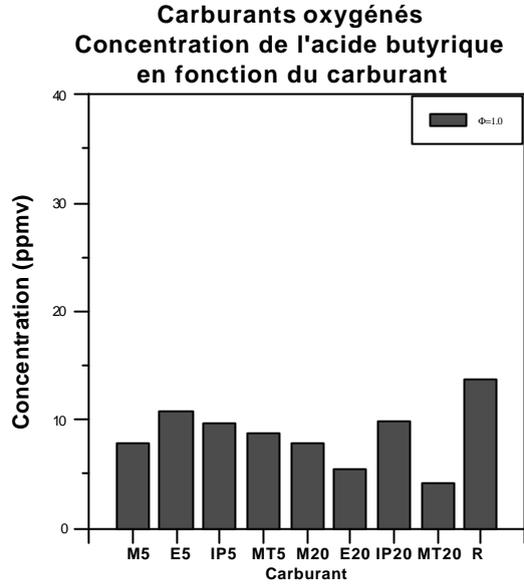
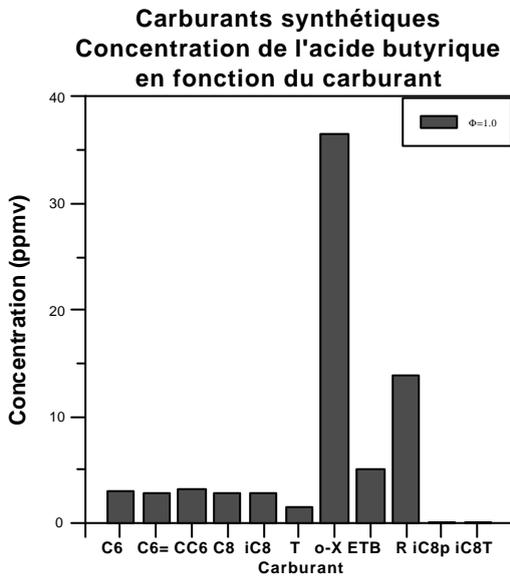
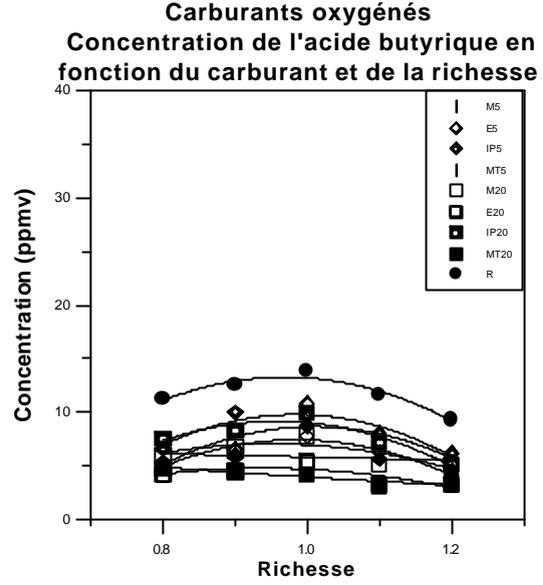
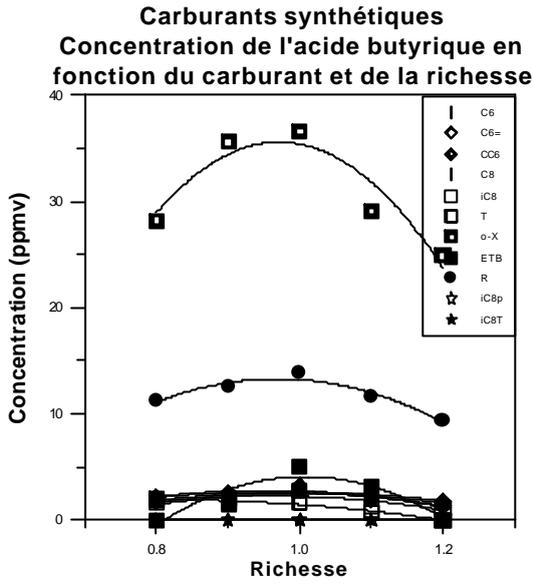
7. EMISSION DES ALCOOLS

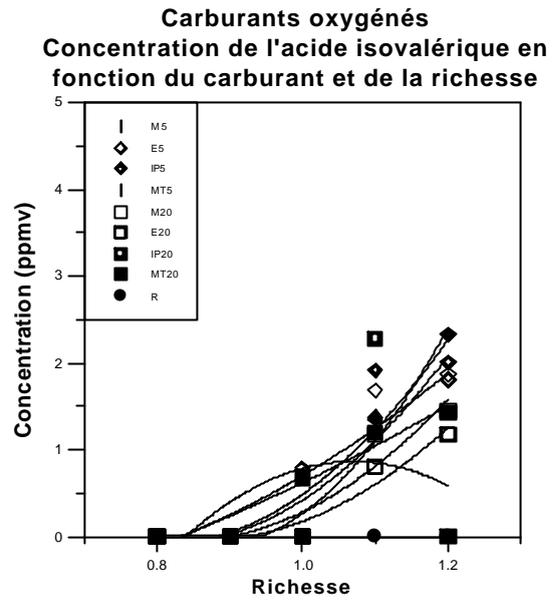
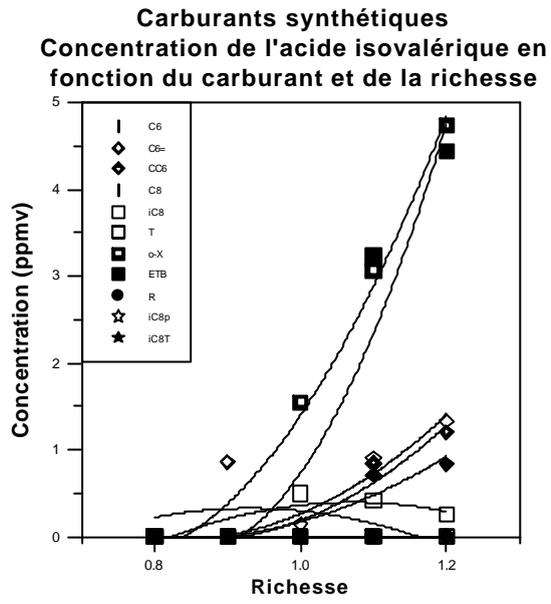


8. EMISSION DES ACIDES ORGANIQUES









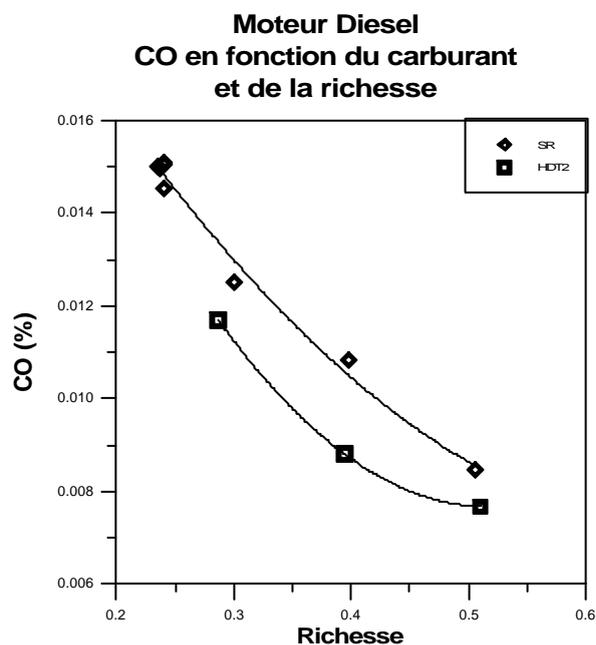
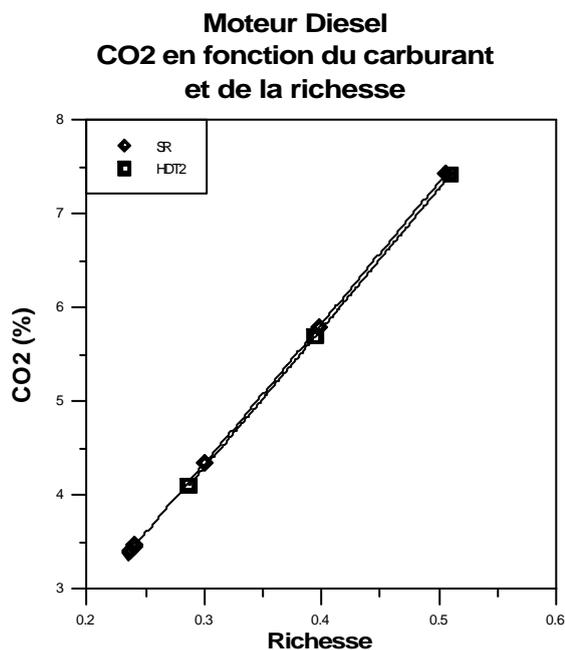
ANNEXE 6

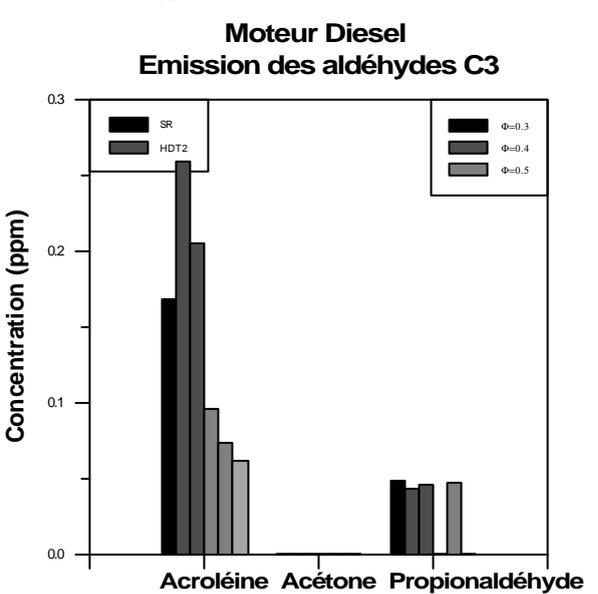
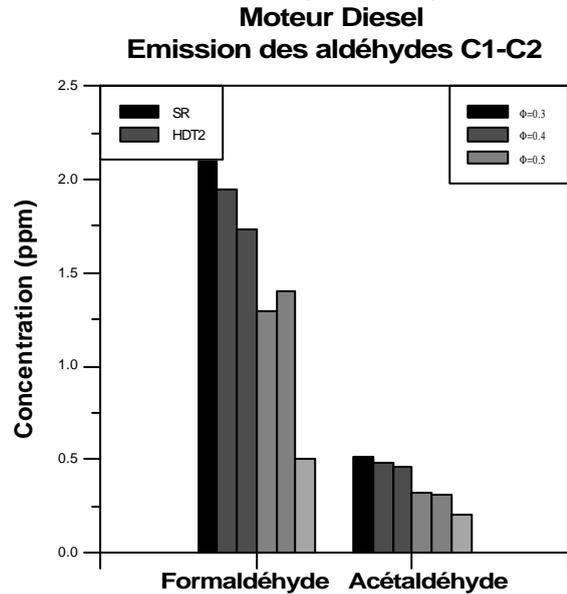
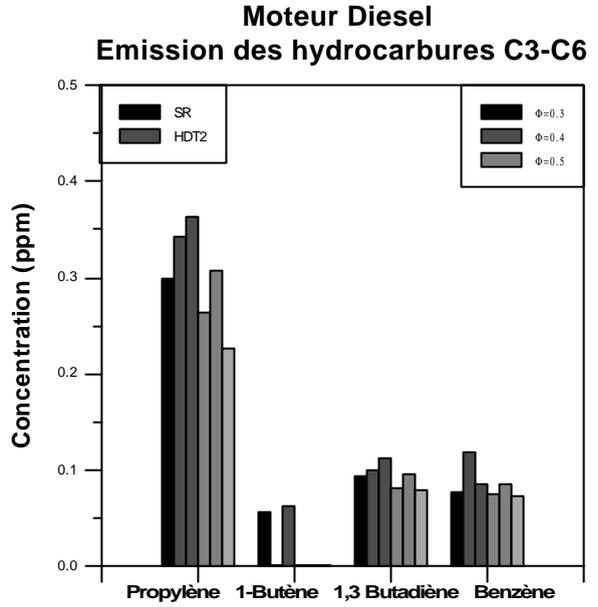
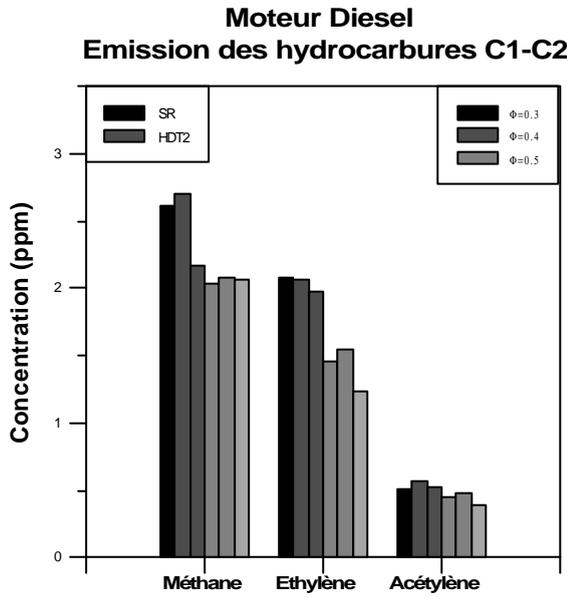
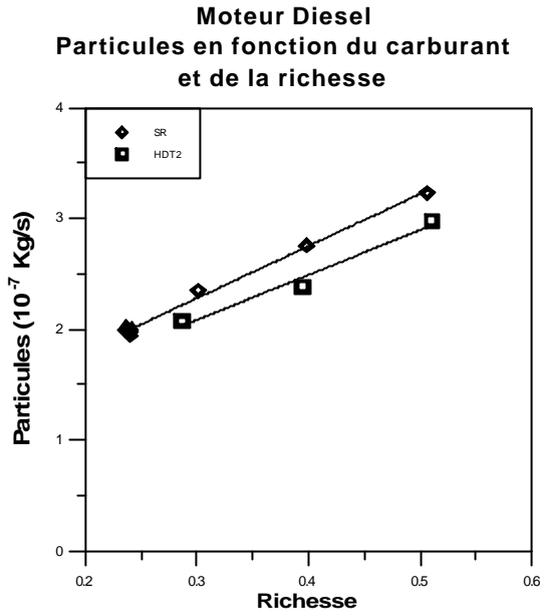
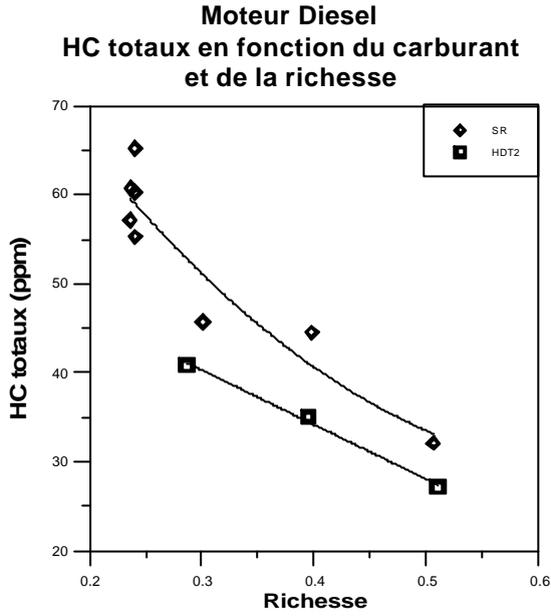
ESSAIS SUR MOTEUR DIESEL

1. CARACTERISTIQUES DES GAZOLES UTILISES

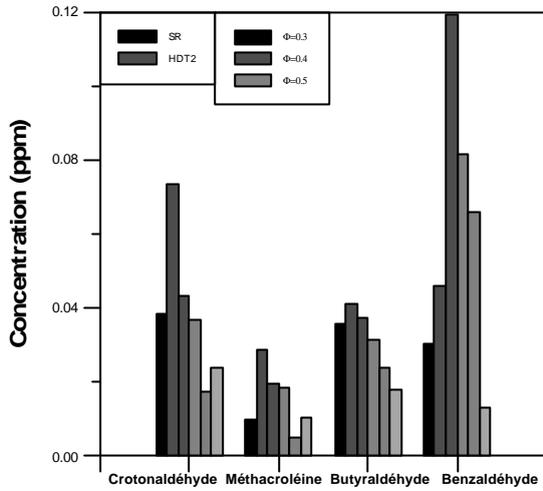
Gazole	SR	HDT2
Masse volum. 288 K (Kg/m^3)	837.2	832.3
Viscosité cin. 293 K (mm^2/s)	5.60	5.56
<i>Distillation ($^{\circ}\text{C}$)</i>		
Point initial	482	473
5%	513	508
95%	610	603
Point final	626	621
<i>Analyse élémentaire (% poids)</i>		
Carbone	86.6	86.3
Hydrogène	13.4	13.7
Soufre	0.055	0.047
<i>Analyse chimique (% poids)</i>		
Paraffines	46.1	47.5
Naphtènes	32	33.4
Napht. non cond.	22.5	22.3
Napht. cond.	9.5	11.1
Aromatiques	21.9	19.1
mono-arom.	12.1	16.1
di-arom.	9.3	2.9
tri-arom.	0.3	0.1
arom.-soufrés	0.2	
Indice de Cétane	53.8	56

2. EMISSION DES POLLUANTS

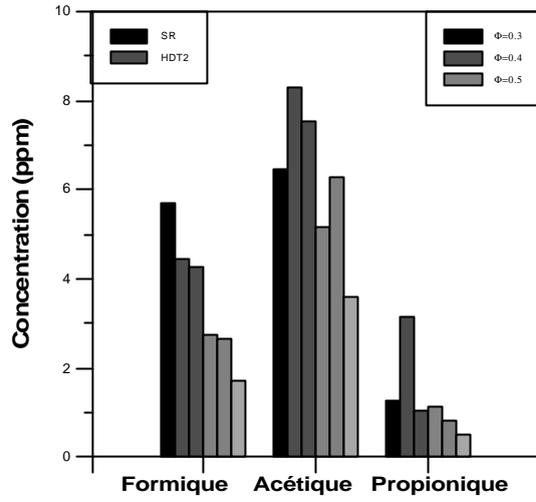




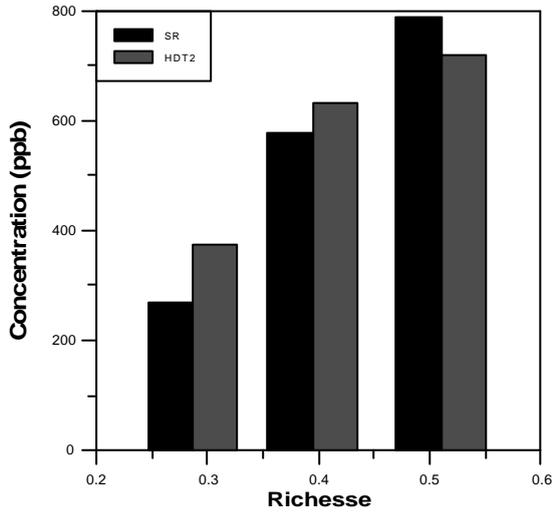
Moteur Diesel
Emission des aldéhydes C4-C6



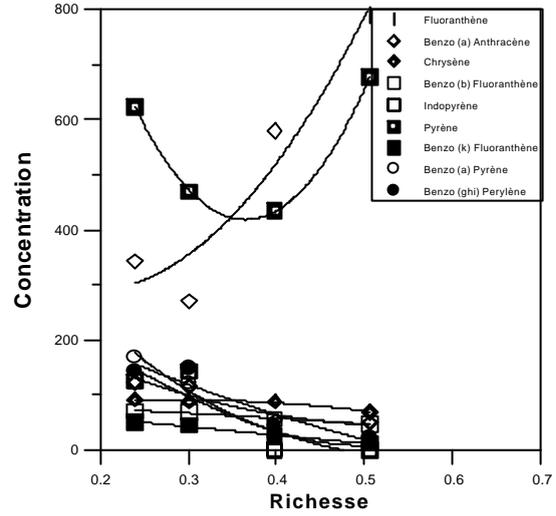
Moteur Diesel
Emission des acides organiques



Moteur Diesel
Emission de fluoranthène en fonction du carburant et de la richesse



Moteur Diesel - Carburant SR
HAP en fonction de la richesse



Moteur Diesel
Sulfates en fonction du carburant et de la richesse

