

LA POLLUTION LIEE A LA COMBUSTION

I. Les différents polluants

II. Le dioxyde et le monoxyde de carbone

III. Les polluants majoritaires

III.1. Les hydrocarbures imbrûlés

III.2. Les oxydes d'azote

III.3. Les particules et les suies (Diesel)

III.4. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

IV. Gaz à effet de serre

Les émissions polluantes

	Moteur Essence (g/km)				Moteur Diesel (g/km)			
	CO	NOx	HC	HC + NOx	CO	HC + NOx	NOx	Particules
1993 <i>Euro 1</i>	2,72			0,97	3,16	1,13		0,1+
1996 <i>Euro 2</i>	2,2			0,5	1	0,7		0,08
2000 <i>Euro 3</i>	2,3	0,15	0,2	0,35	0,64	0,56	0,5	0,05
2005 <i>Euro 4</i>	1	0,08	0,1	0,18	0,5	0,3	0,25	0,025
2008 <i>Euro 5</i>								

Valeurs limites d'émissions des voitures particulières en g/km

Polluants carbonés :

- CO_2 : produit final normal de combustion (10-15 % vol. des gaz d'échappement), gaz à effet de serre.

Non encore réglementé pour les voitures mais engagement des constructeurs : limiter à 120 g/km les émissions de CO_2 pour les véhicules commercialisés en 2008 contre 170 g/km en 2000

Nouvelles solutions technologiques pour limiter les émissions de CO_2 :

- réduction de la consommation de carburants
 - recherche de carburants alternatifs
-
- CO : étape intermédiaire essentielle du processus d'oxydation des hydrocarbures conduisant à CO_2 , combustion globale ou locale en mélange riche, gaz très toxique (mortel au-delà de 1000 ppm).

Composés azotés : NO_x

NO : seul oxyde d'azote se formant aux températures d'un moteur, peu toxique

NO_2 : produit d'oxydation du NO , pénétration dans le système pulmonaire

N_2O : parfois comptabilisé dans le bilan N, produit en très faibles quantités

Hydrocarbures imbrûlés ou HC

Particules organiques : composés complexes comprenant une phase solide + une phase liquide. Particules dangereuses par la présence de hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Dioxyde de soufre, SO_2

Polluant tendant à disparaître. Soufre éliminé des carburants pour confort usagers et parce que destructeur de catalyseurs.

Polluants provenant des produits précédents :

- ozone : fabriquée par la présence d'hydrocarbures et de NO_2 servant de catalyseur en présence de rayonnement UV.
- brouillards et pluies acides : acide nitrique + acide sulfurique (SO_2 + catalyseur NO_x et rayonnement UV = HNO_3 et H_2SO_4)

Paramètres influençant la formation des polluants dans les moteurs :

- paramètres de construction moteur : rapport volumique, type de système de formation du mélange, type de refroidissement, suralimentation...
- paramètres de fonctionnement moteur : loi d'injection, avance, excès d'air, température et pression d'admission...
- caractéristiques physiques du carburant : masse volumique, tension superficielle, viscosité...
- composition chimique du carburant : aromatiques, impuretés...

Polluants	1995		Prévision pour 2010	
	% imputé au transport routier	% imputé aux véhicules diesel	% imputé au transport routier	% imputé aux véhicules diesel
NO_x	44	ND	24	ND
SO₂	1,5	ND	< 0,5	ND
CO	60	ND	33	ND
PM₁₀	16	11	10	4,3
COV NM	37	ND	11	ND
Benzène	65	ND	21	ND
CO₂	20		21	

Contribution du transport routier dans les émissions de divers polluants dans l'atmosphère au sein de grandes villes de l'Union Européenne
(PM₁₀ : particule de diamètre < 10 µm COV NM : composés organiques volatils non méthaniques)

D'ici 2010 : augmentation de 12 % du nombre de véhicule en Europe, diminution de la contribution du transport routier dans la pollution globale : émissions de NO_x, SO₂ et CO réduites de 45 à 70 % et celle des PM₁₀ de 37 %.

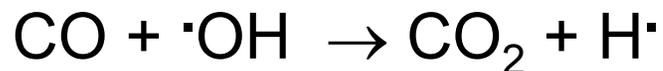
Progrès possibles grâce :

- au renouvellement du parc automobile
- à la mise en application successive de plusieurs normes
- au développement de nouvelles technologies :
 - injection directe haute pression du carburant
 - recirculation des gaz d'échappement (EGR)
 - diminution de la taille des moteurs (« downsizing ») par augmentation de la pression d'injection du carburant (2000 bar) et une sur-alimentation par turbo-compression
 - optimisation de la géométrie de la chambre de combustion
 - post-traitement des gaz d'échappement (catalyse 4 voies)
 - moteur à taux de compression variable
 - développement des soupapes électromagnétiques (moteur camless)
 - utilisation de nouveaux modes de combustion (Homogeneous Charge Compression Ignition ou Controlled Auto Ignition)
 - développement de moteurs hybrides
 - reformulation des carburants (plomb supprimé des essences, réduction des teneurs en soufre, en composés aromatiques et oléfiniques dans le gazole)

Mécanismes de formation des polluants

Dioxyde de carbone (CO₂):

Combustion complète de tout composé hydrocarboné conduit à la production de CO₂ (d'autant plus importante que le rapport C/H est élevé).



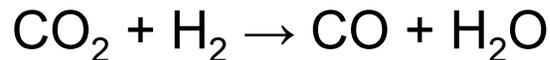
Monoxyde de carbone :

Combustion incomplète des composés carbonés :



Le paramètre essentiel gouvernant les émissions de CO reste la richesse du mélange considéré.

Cas d'un mélange globalement ou localement riche (moteur essence) :



Cas d'un mélange pauvre (moteur diesel) :

L'émission de CO devrait être nulle (excès de O₂) mais en réalité CO = 1000 à 3000 ppm.

Paramètres influents : mélange non homogène, composés oxygénés dans le carburant (aldéhydes , cétones, ...), oxydation partielle des hydrocarbures imbrûlés dans la tubulure d'échappement.

La teneur en CO dépend de la teneur en carbone du carburant.

Carburants oxygénés \Rightarrow réduction du taux d'émission de CO

Hydrocarbures imbrûlés (HC) :

Composants du carburant lui-même, non transformés + produits obtenus par diverses réactions (craquage, hydrogénation...)

A haute température : réactions de pyrolyse et de cracking qui vont conduire à la formation d'hydrocarbures insaturés (oléfines, aromatiques, ...).

A basse température : réactions complexes (formation de peroxydes puis de composés oxygénés).

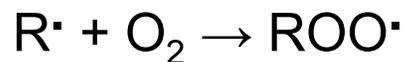
Moteur Diesel : 10 à 15 fois moins d'HC que moteur essence.

Emissions d'HC augmentent avec la richesse.

1^{ère} étape : formation de radicaux alkyls R^\bullet par amorçage bimoléculaire et formation du radical hydroperoxyde : HO_2^\bullet



2^{ème} étape : addition sur le dioxygène et formation des peroxydes



Puis nombreuses réactions radicalaires qui sont combinées avec des réactions diverses de déshydrogénation, isomérisation et cela jusqu'aux **produits organiques oxygénés** :

Aldéhydes : composés organiques oxygénés les plus abondants
isomérisation des radicaux alkylperoxydes primaires ($\text{RCH}_2\text{O}_2\cdot$) en :

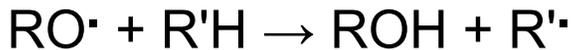


Ainsi que par décomposition des ketohydroperoxydes (OUOOH) en :



Cétones : formées à partir des radicaux peroxydes secondaires de type RO_2

Alcools :



Mesure CO-CO₂ : appareil de type non dispersif à absorption dans l'infrarouge (NDIR : Non Dispersive Infra Red).

L'absorption IR répond à la loi de Beer-Lambert :

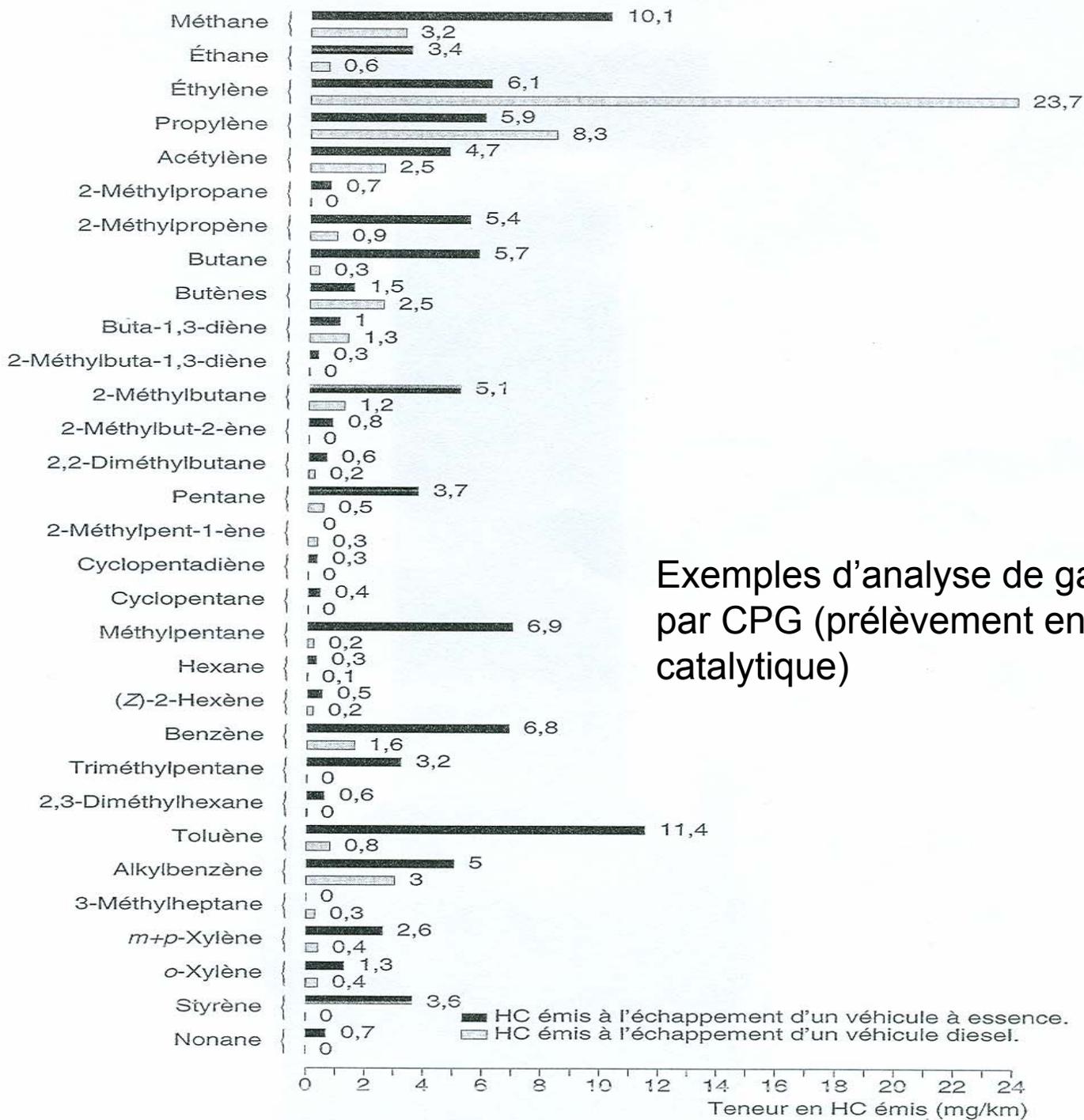
$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = KCL$$

Avec : I₀ énergie lumineuse incidente, I énergie lumineuse transmise, K coefficient d'extinction molaire, L longueur de la cellule de mesure (trajet optique), C concentration de l'espèce absorbante.

Mesures :

Analyseur FID (Flame Ionization Detector) : ionisation d'une flamme d'hydrogène perturbée avec des produits hydrocarbonés. Réponse du FID proportionnelle au nombre d'atomes de carbone du produit dosé : teneurs en ppm équivalent carbone.

CPG (chromatographie en phase gazeuse), HPLC (chromatographie en phase liquide haute pression) : techniques de séparation



Oxydes d'azote (NO, NO₂)

Formation de NO

Mécanisme de Zel'dovitch ou mécanisme du « NO thermique » (thermal-NO)

La réaction (1) a une énergie d'activation importante et est donc suffisamment rapide seulement à températures élevées



Autres mécanismes :

Mécanisme du NO du combustible (fuel-NO) : formation de NO à partir de l'azote constitutif du combustible. La liaison carbone-azote possède une énergie de liaison bien plus faible que dans N₂.

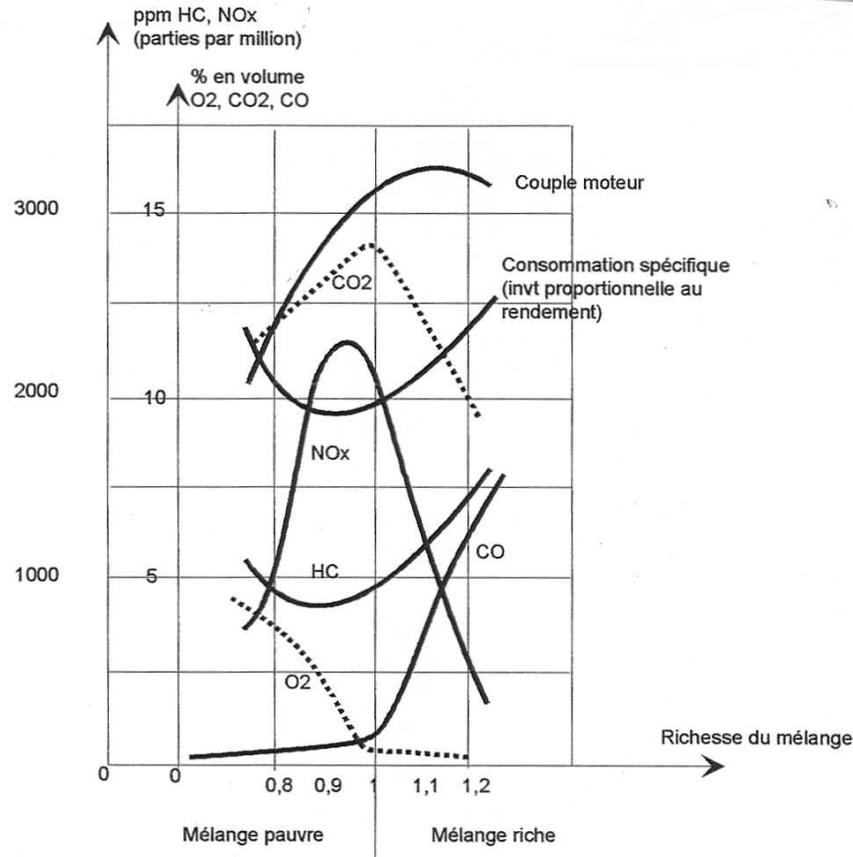
Voie de formation plus facile et plus rapide à basse température que le mécanisme du NO thermique.

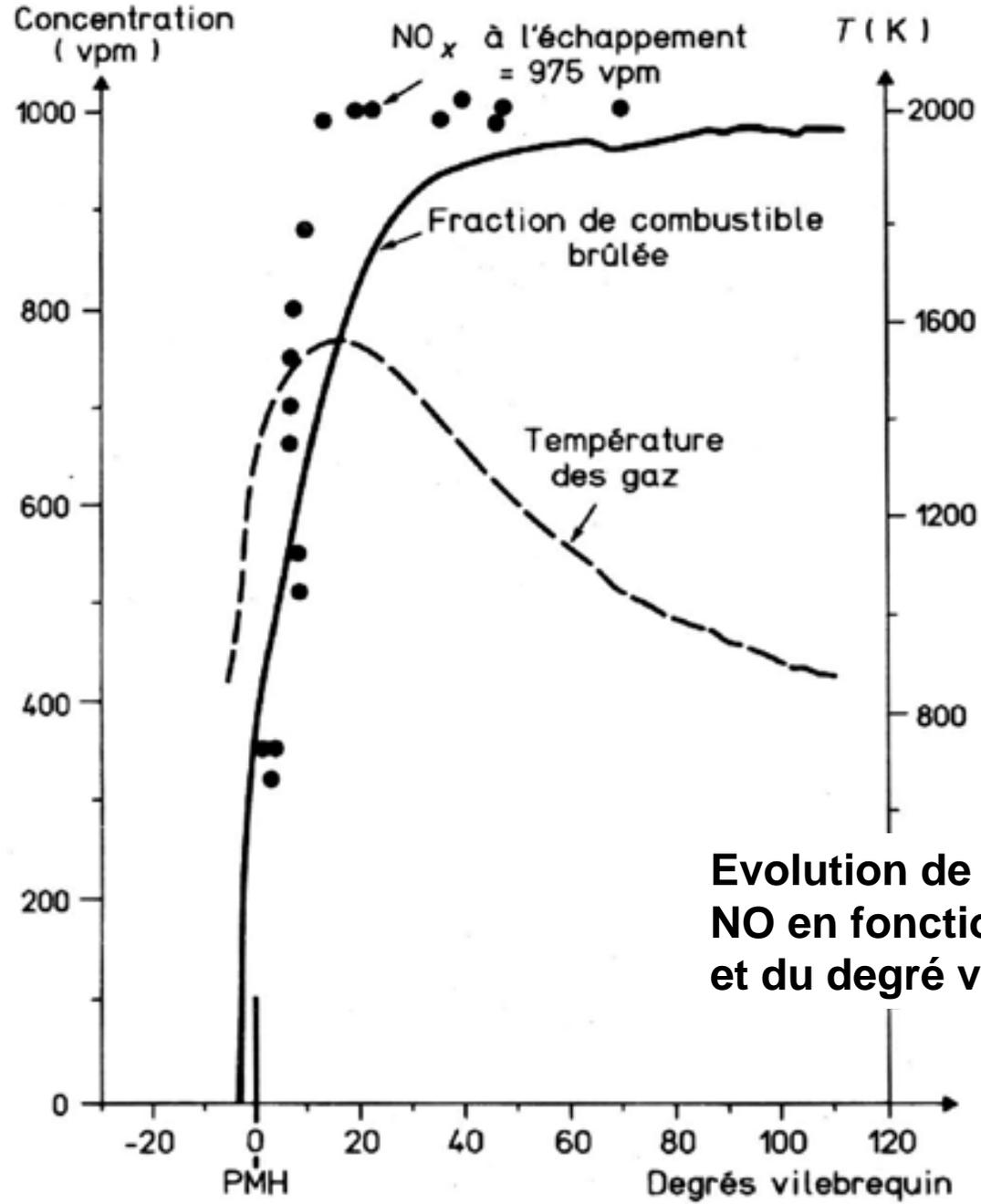
Mécanisme du NO précoce (prompt-NO) : formation de NO à partir de l'azote moléculaire qui réagit dans le front de flamme avec les radicaux hydrocarbonés en milieu riche (HCN).

NO se forme essentiellement dans la zone des gaz brûlés, en aval du front de flamme.

La formation de NO dépend principalement de la température locale de la flamme (environ 2000 K) (paramètres agissant : charge du moteur, dilution, avance à l'allumage ou à l'injection...) et de la concentration en oxygène, atomique et moléculaire.

La formation de NO passe par un maximum en mélange légèrement pauvre ($\phi = 0,9-0,95$).

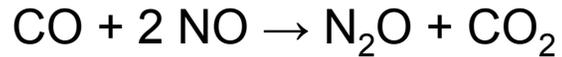




Evolution de la concentration de NO en fonction de la température et du degré vilebrequin

1000 tr/min
1/2 charge

Dans la phase gazeuse et dans la zone d'oxydation, le NO formé peut réagir :

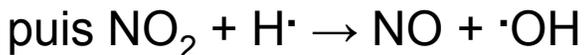
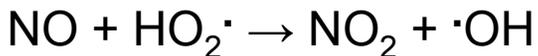


N_2O = 3 à 8 ppmv, le protoxyde d'azote ou oxyde nitreux est très stable et il attaque la couche d'ozone stratosphérique.

Formation de NO_2

Ce composé se forme très minoritairement dans les MAC (2% des NO_x) alors qu'il représente 30% des NO_x émis par le moteur diesel.

Pendant la phase d'échappement et dans l'atmosphère :



NO est alors recyclé et réagit pratiquement comme un catalyseur.

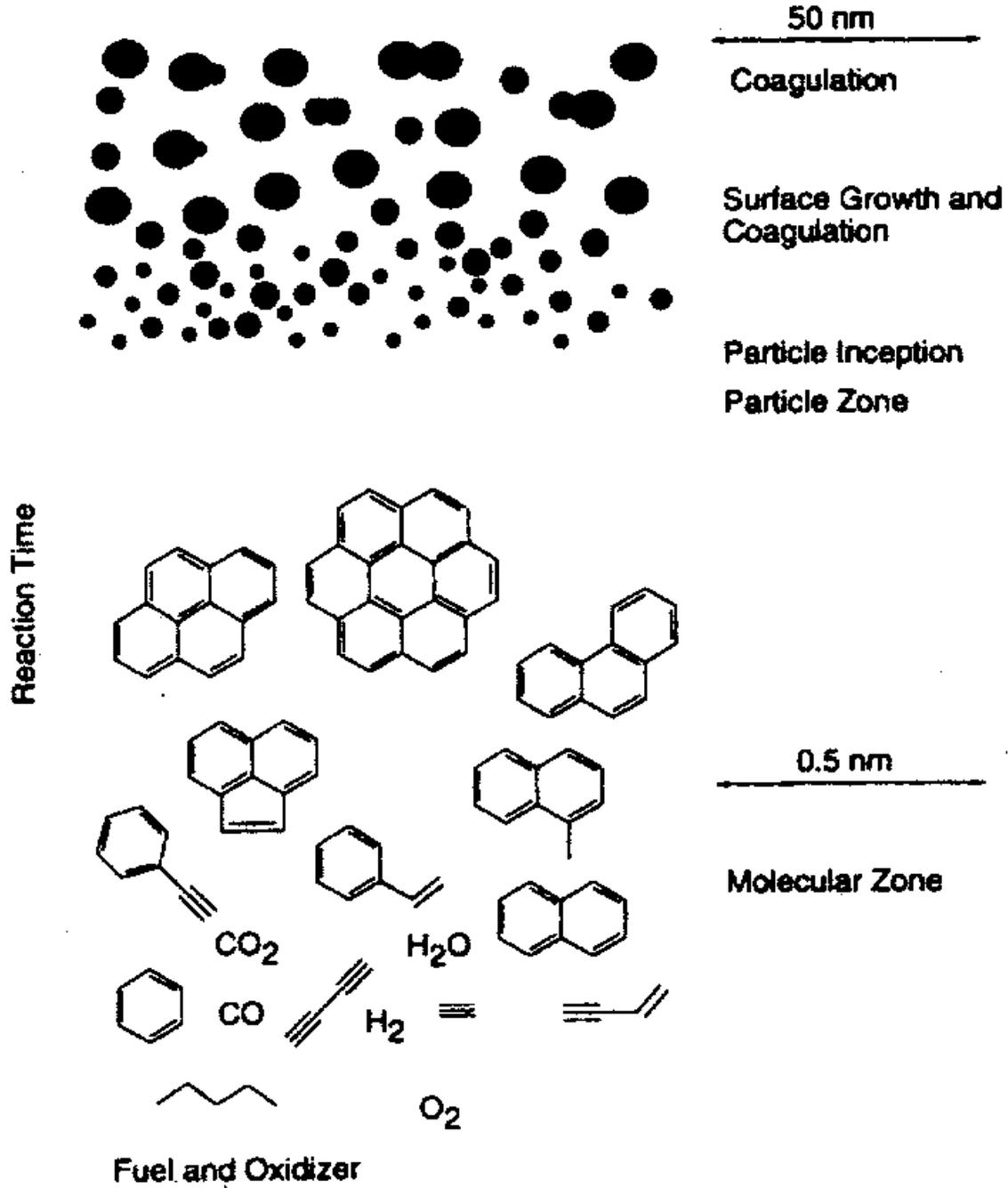
HAP

Hydrocarbures aromatiques polycycliques, composés aromatiques comportant entre 2 et 6 noyaux benzéniques. Les plus légers (2-3 noyaux) sont présents dans les effluents gazeux, les plus lourds (4-6 noyaux) se trouvent dans la partie soluble des particules (SOF) ou sont agglomérés aux suies.

1^{ère} étape de la nucléation des suies : formation de leurs précurseurs, les HAP.

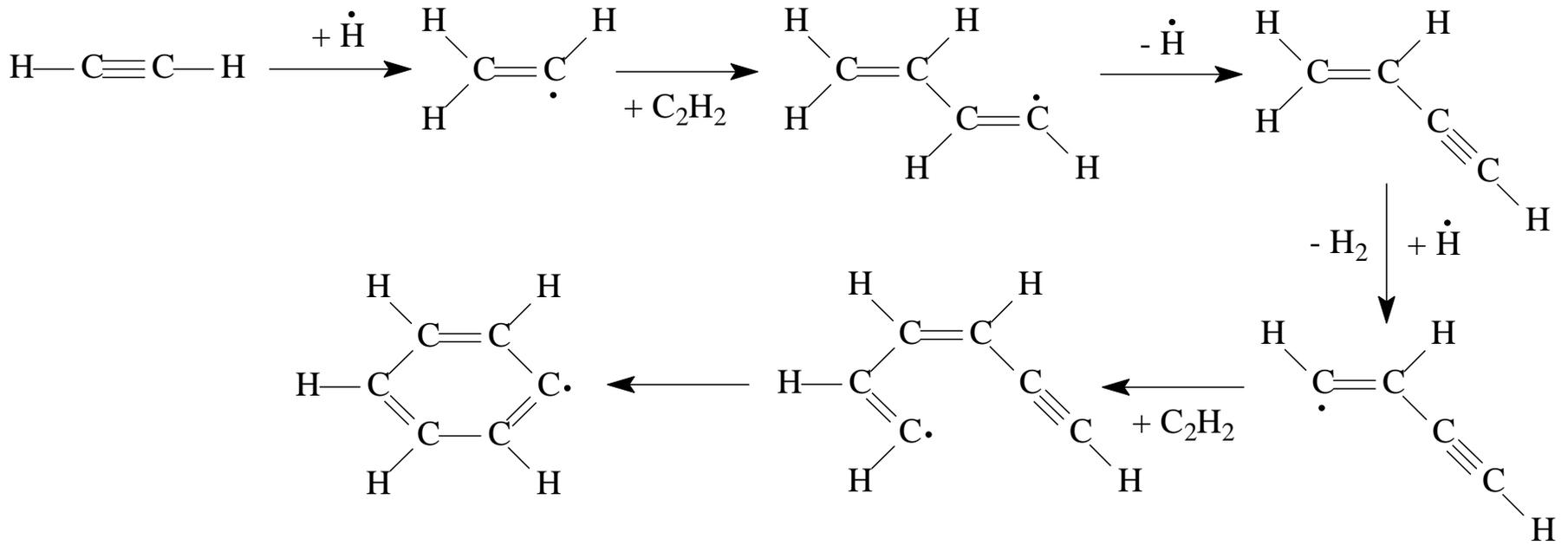
Plusieurs mécanismes expliquent la formation des précurseurs de suies en fonction du carburant initial.

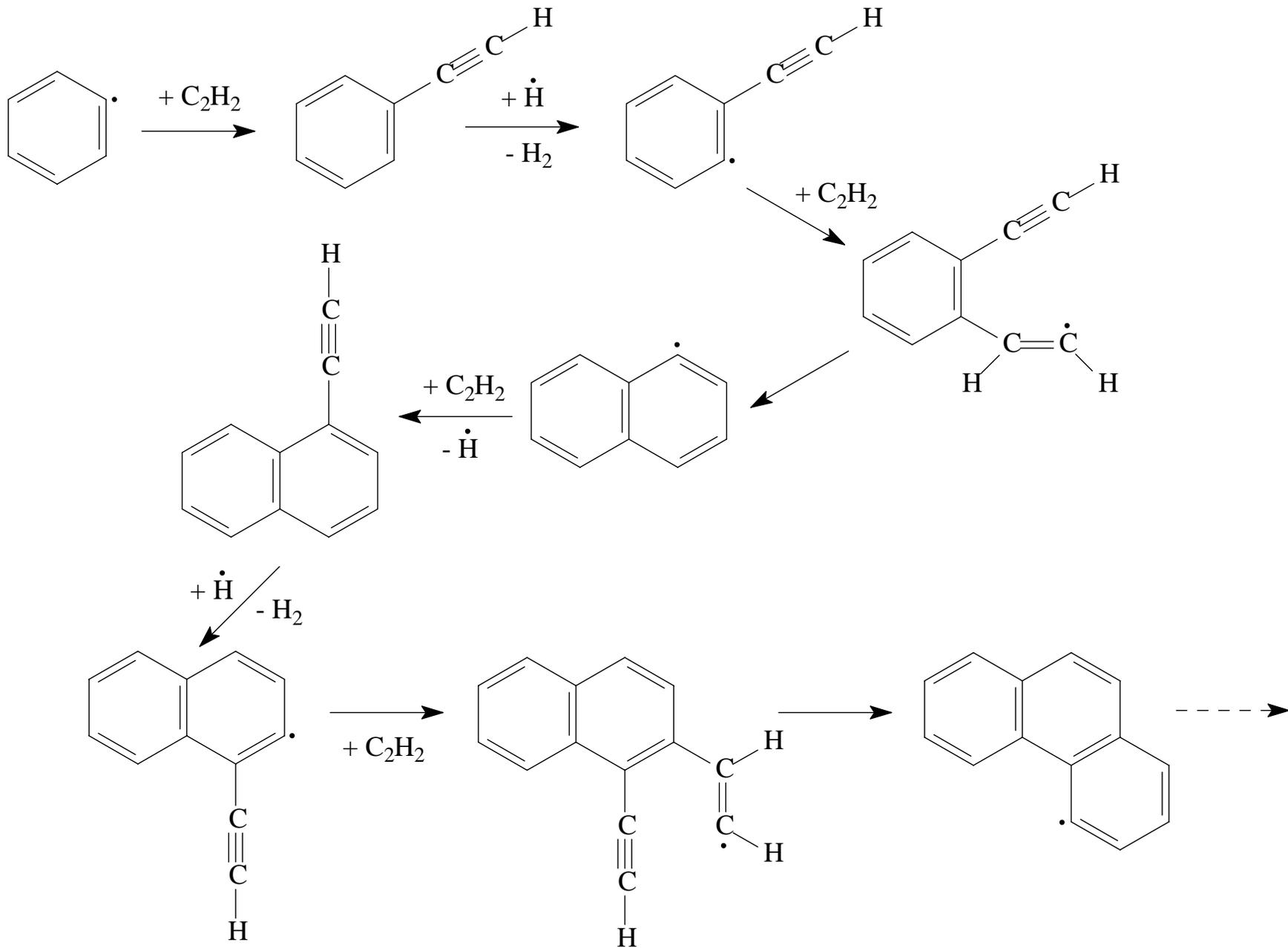
Néanmoins, certaines voies sont incontournables comme le « mécanisme HACA » proposé par Frenklach en 1984 du fait des quantités importantes d'acétylène formées par décomposition des hydrocarbures en condition de prémélange et de richesse élevée.



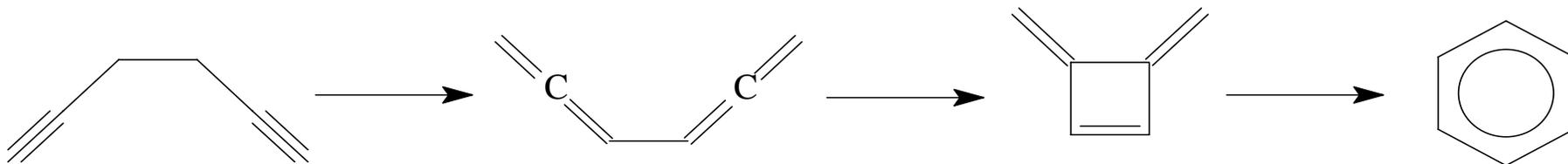
Mécanisme de croissance des particules (Bockhorn, 1994)

Mécanisme HACA

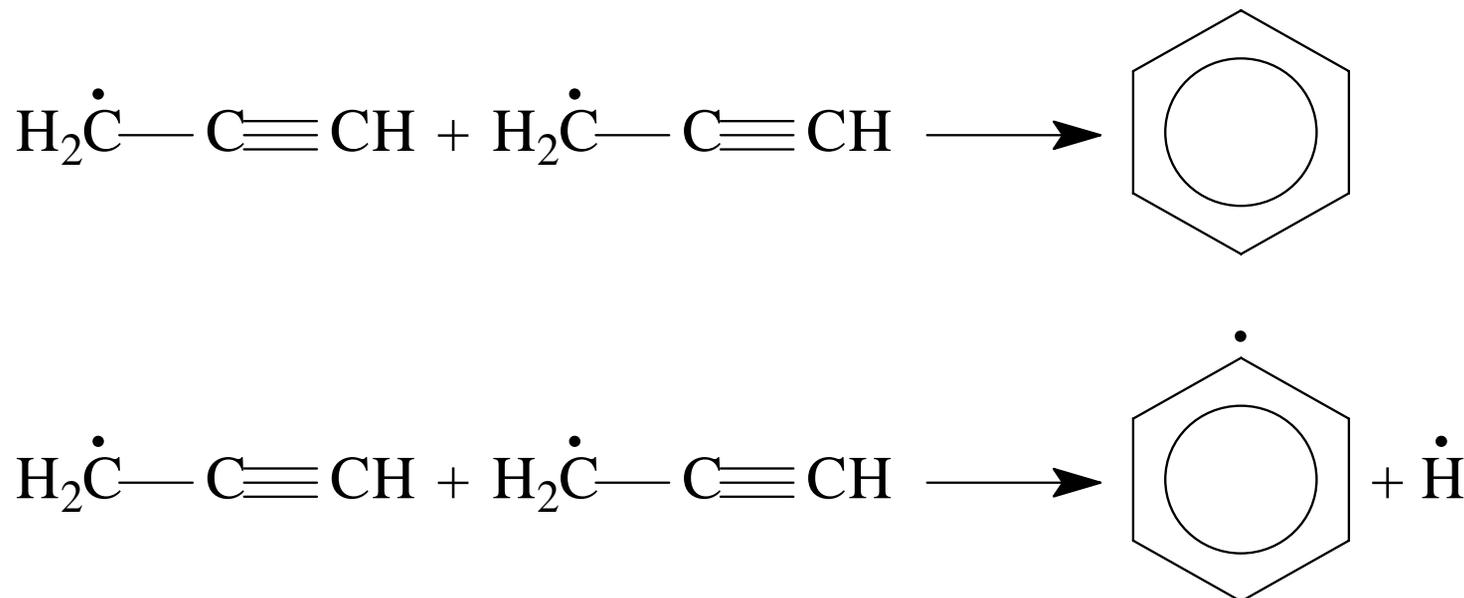




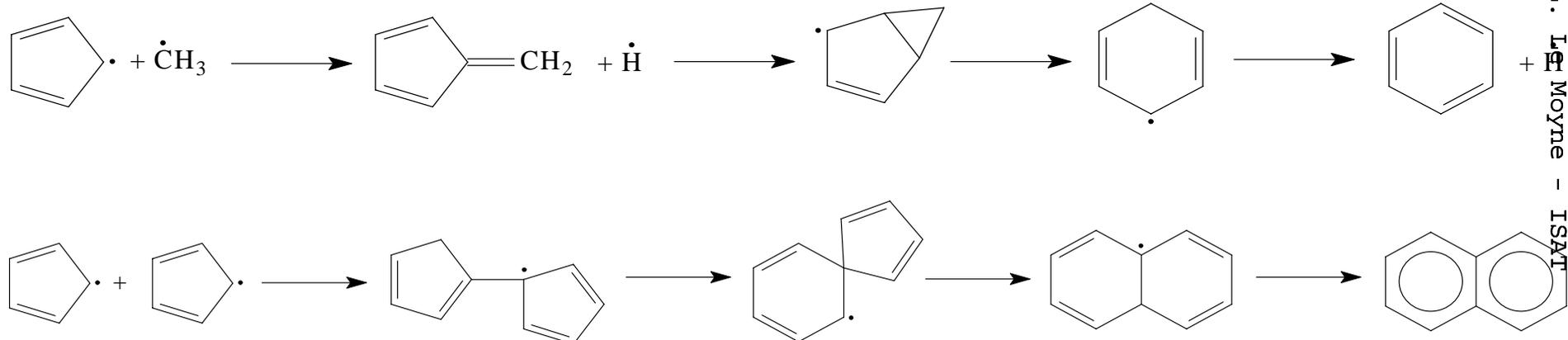
Voie des polyynes



Voie des radicaux propargyles



Voies des cyclopentadiényles



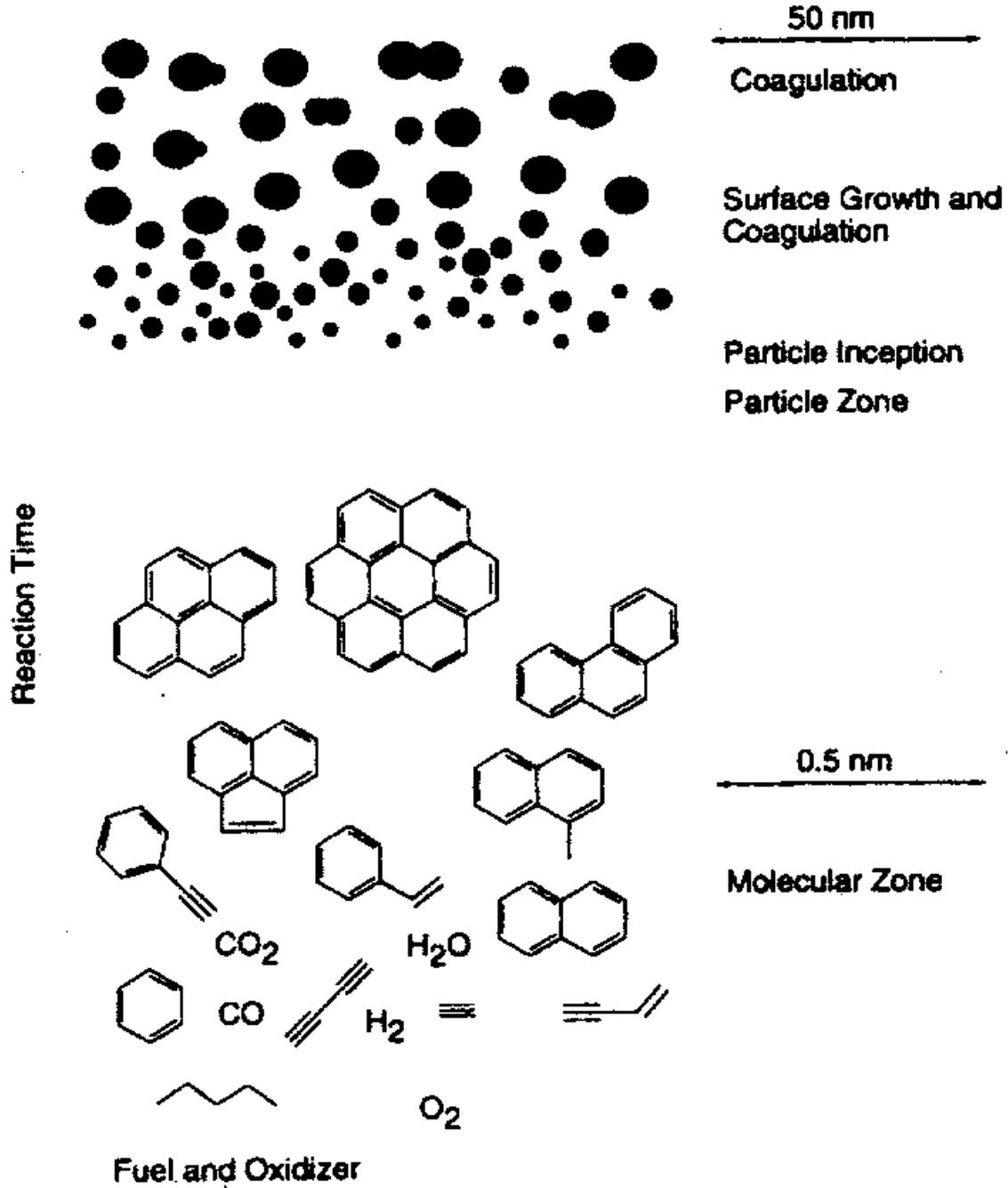
Suies

Particules carbonées, plus ou moins hydrogénées, plus ou moins sphériques. La cinétique de formation des suies est très rapide (quelques millisecondes).

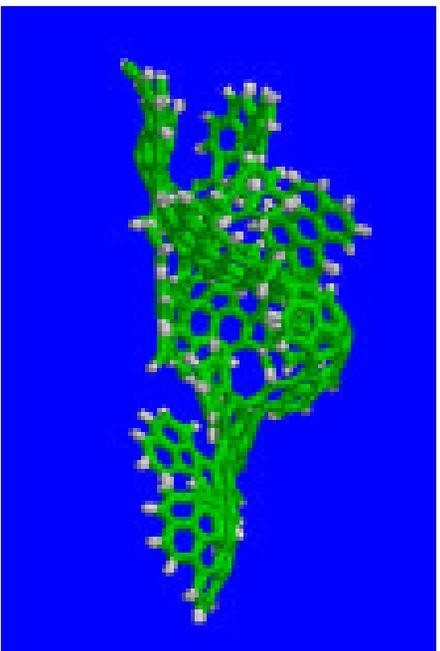
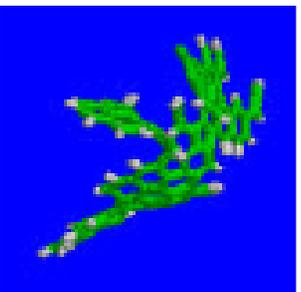
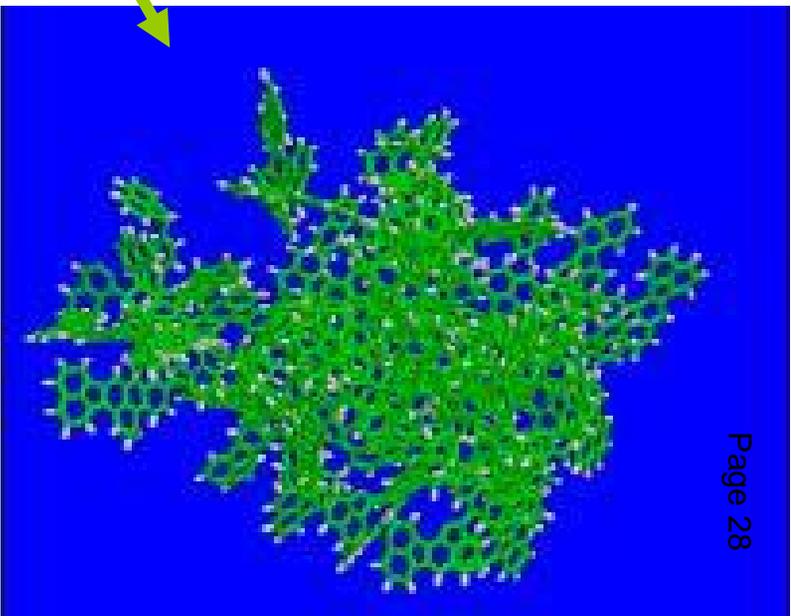
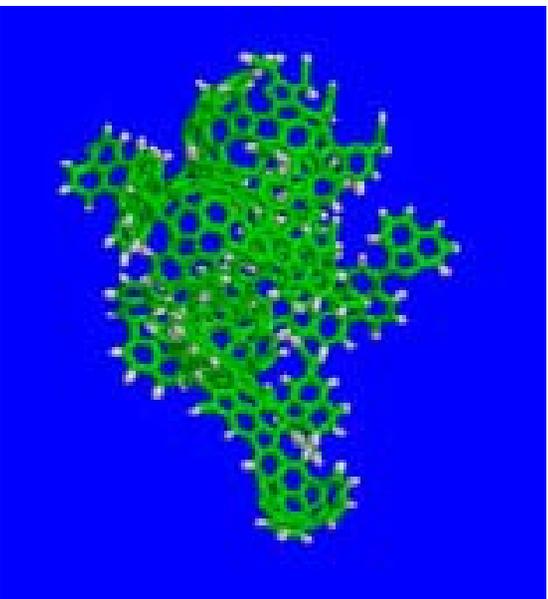
3 étapes dans la formation des suies :

- **la nucléation** : les macromolécules formées par pyrolyse ou oxydation des hydrocarbures au centre de la flamme en absence de O_2 se condensent pour donner des noyaux de carbone de diamètre inférieur à 2 nm.
- **la croissance de surface des particules** : collision entre les particules issues de la nucléation et des particules issues de la phase gazeuse (diamètre de 15 à 30 nm).
- **la coagulation** : collision et agrégation des particules entre elles.

Ces 3 étapes sont gouvernées par des lois de cinétique stochastique et de dynamique moléculaire. La simulation de la formation des suies fait appel à des méthodes de type Monte-Carlo ainsi qu'à des paramètres cinétiques.



Mécanisme de croissance des particules (Bockhorn, 1994)



Formation des suies : déficit local en oxygène au cours de la combustion.

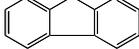
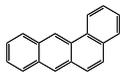
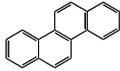
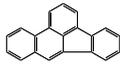
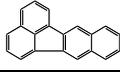
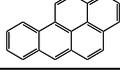
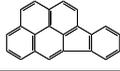
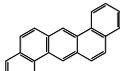
Composition :

- des grains de suies engendrés par la combustion pyrolytique,
- des SOF (Fraction Organique Soluble : cétones, esters, aldéhydes, dérivés nitrés, HAP) adsorbés ou incorporés sur les suies,
- des composés insolubles = fraction sèche (acide sulfurique + métaux, résidu riche en carbone).

Composition et formation des particules varient en fonction :

- du type de carburant (teneur en soufre, comportement lors de la combustion du gazole : indice de cétane),
- de la charge et du régime du moteur (moteur au ralenti : beaucoup de SOF sur les particules),
- de la technologie de l'injection (pression, diamètre des gouttelettes, ...),
- de la température des gaz d'échappements (si $T < 500^{\circ}\text{C}$: adsorption et condensation de la SOF, si $T > 500^{\circ}\text{C}$: agrégation de plusieurs sphérules de carbone de diamètre compris entre 15 et 30 nm),
- du lubrifiant (responsable de 35 % des particules émises)

HAP les plus émis par les véhicules Diesel

Nom	M (g/mol)	Formule	T _b (°C)	Potentiel cancérogène
Naphtalène	128	C ₁₀ H ₈ 	218	-
Acénaphylène	152	C ₁₂ H ₈ 	270	
Acénaphène	154	C ₁₂ H ₁₀ 	279	
Fluorène	166	C ₁₃ H ₁₀ 	295	
Phénanthrène	178	C ₁₄ H ₁₀ 	340	-
Anthracène	178	C ₁₄ H ₁₀ 	342	+
Fluoranthène	202	C ₁₆ H ₁₀ 	393	-
Pyrène	202	C ₁₆ H ₁₀ 	393	-
Benzo(a) anthracène	228	C ₁₈ H ₁₂ 	438	++
Chrysène	228	C ₁₈ H ₁₂ 	441	-
Benzo(b) fluoranthène	252	C ₂₀ H ₁₂ 	481	+++
Benzo(k) fluoranthène	252	C ₂₀ H ₁₂ 	481	++
Benzo(a) pyrène	252	C ₂₀ H ₁₂ 	496	++
Indéno(1,2,3- cd)pyrène	276	C ₂₂ H ₁₂ 	530	++
Benzo(ghi) pérylène	276	C ₂₂ H ₁₂ 	500	-
Dibenzo(ah) anthracène	278	C ₂₂ H ₁₄ 	nc	+++

Paramètres de caractérisation des suies :

- fraction volumique en suie f_v (cm^3 de suies par cm^3) : volume de particules formées par unité de volume
- nombre total de particules par unité de volume : N (cm^{-3})
- diamètre moyen des particules : d_{moy} (cm)

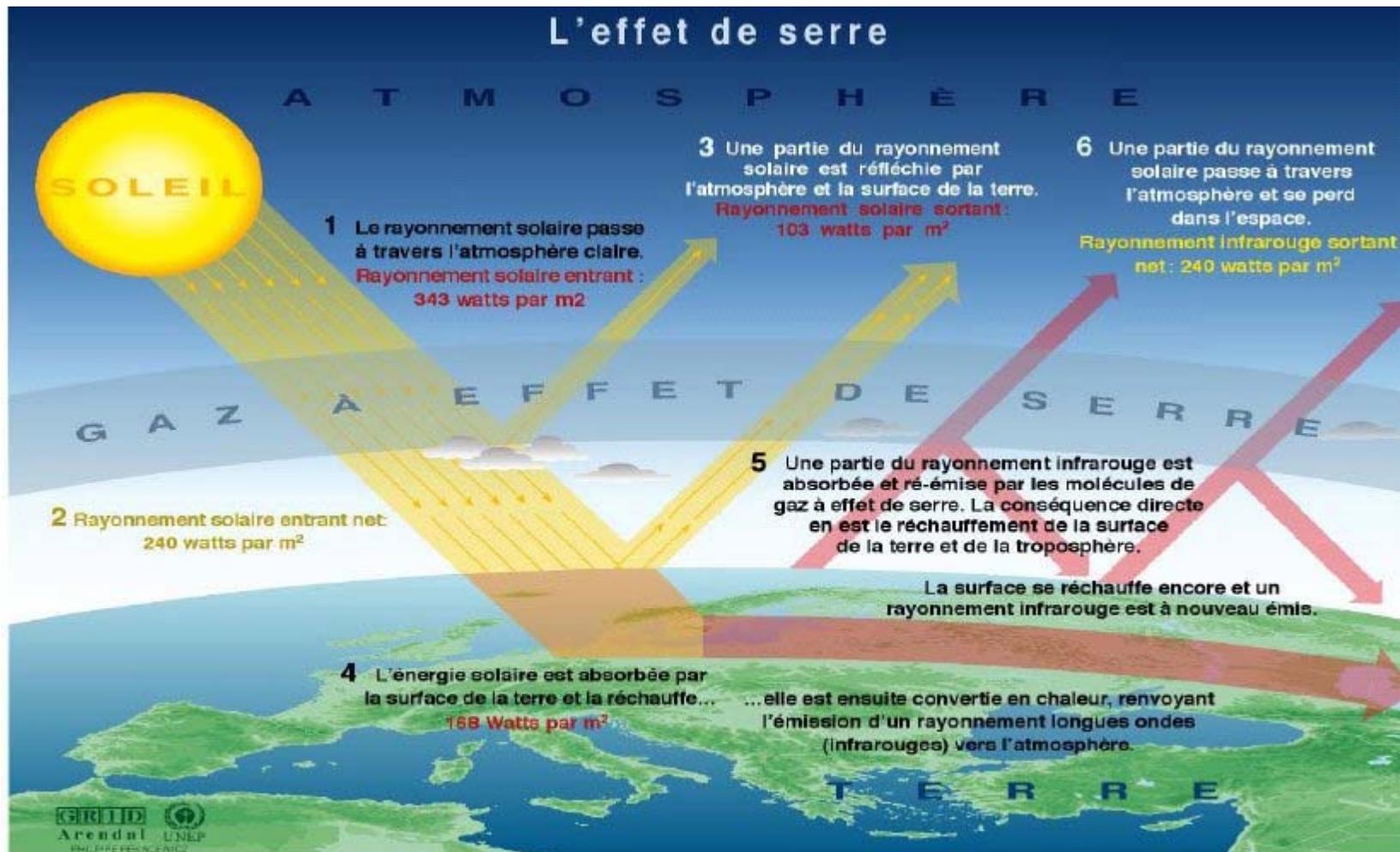
Pour des particules sphériques, homogènes en taille et monodispersées :

$$N = \frac{6f_v}{\pi d_{\text{moy}}^3}$$

Regroupement des produits toxiques (TAP : Toxic Air Pollutants) :

- benzène
- buta-1,3-diène
- formaldéhyde
- acétaldéhyde
- HAP

Effet de serre et changement climatique



Confinement d'une partie des infrarouges à l'intérieur de l'atmosphère : augmentation de température.

Effet de serre de l'atmosphère : phénomène naturel et essentiel dû à la présence de vapeur d'eau, CO_2 et CH_4 :



$T = + 15 \text{ }^\circ\text{C}$ et non $-15 \text{ }^\circ\text{C}$



Réchauffement climatique

Emissions affectant le bilan radiatif de l'atmosphère

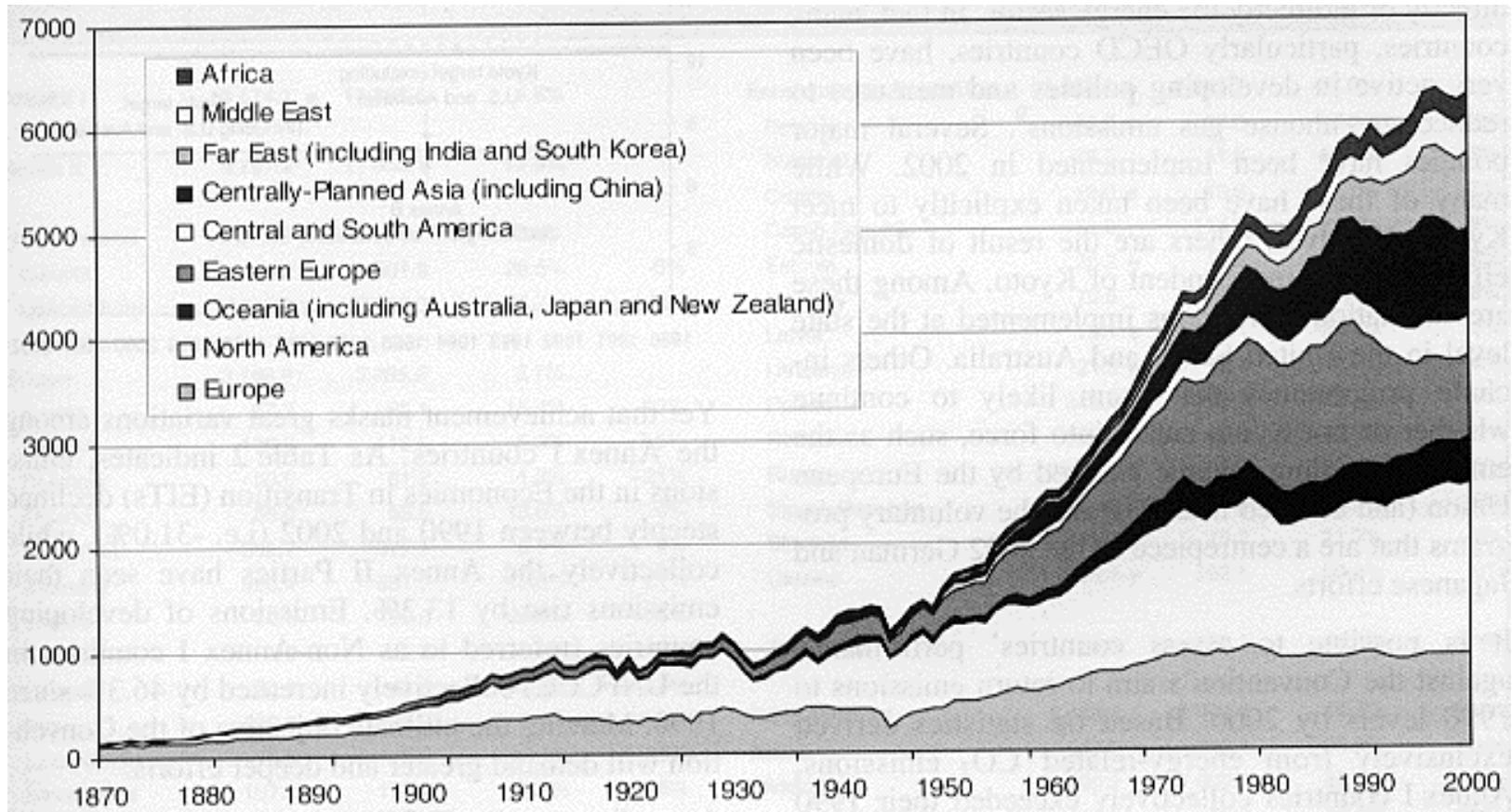
- **gaz à effet de serre** : CO_2 , CH_4 , protoxyde d'azote (N_2O), composés halogénés du carbone ($\text{C}_x\text{H}_y\text{Hal}_z$ avec Hal halogènes tels fluor, chlore, brome...), qui présentent des raies d'absorption dans l'infrarouge (forçage radiatif positif).
- **précurseurs d'aérosols** issus de la pollution (SO_2 et poussières) qui ont un effet "refroidissant" et engendrent des aérosols (nuages) augmentant le pouvoir réfléchif de l'atmosphère (forçage radiatif négatif).

Durée de vie (temps nécessaire à la disparition de 50% du gaz)

12 ans pour CH₄, un siècle pour CO₂, 120 ans pour N₂O, 50000 ans pour CF₄ (utilisé pour la production d'aluminium).

Risques identifiés :

- variation très forte (10°C) et très rapide (en quelques dizaines d'années) des températures moyennes et des conditions hydrologiques : disparition d'espèces naturelles (arbres...), impact sur la santé humaine
- augmentation du niveau des océans (inondation, péril de la chaîne alimentaire marine...)



Evolution constatée des émissions mondiales du seul CO₂ provenant des combustibles fossiles, en millions de tonnes de carbone. Le lien entre développement industriel et émissions de CO₂ est manifeste, et fonctionne dans les deux sens : la récession qui a frappé les pays de l'Est après la chute du Mur de Berlin a engendré une baisse massive de leurs émissions (Eastern Europe sur le graphique).

¼ des émissions de gaz à effet de serre (CH₄, CO₂) liés au transport