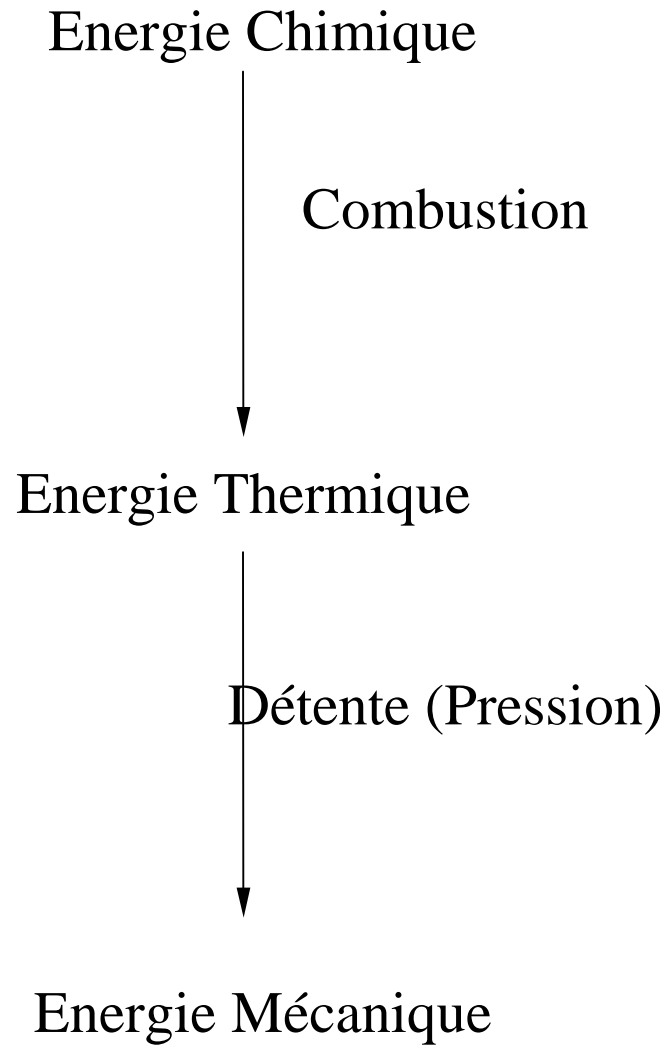


# Moteur Thermique



## **Combustion efficace :**

Réactifs performants + Bonnes Proportions +  
Phase Vapeur + Mélange (mise en contact  
moléculaire)



Produits principaux + Energie Maximum

## **Combustion inefficace :**

Réactifs inaptes + Mauvais dosage + Changement  
de Phase + Mauvais Mélange



Produits principaux + Produits secondaires +  
Réactifs résiduels + Energie Minimum (0)

## Combustion :

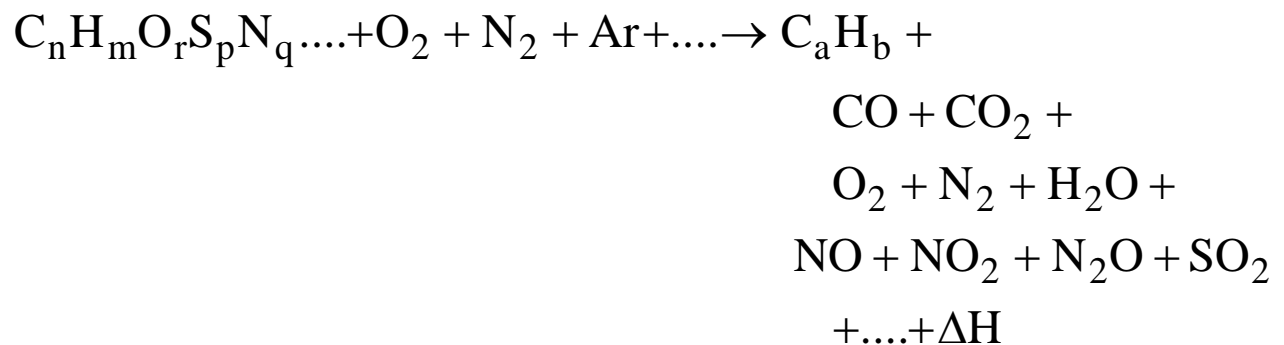
Equation de réaction :

a mole de Carburant + b mole de Comburant →  
c mole de produits + Enthalpie de réaction

Dans la plupart des cas :

carburant = hydrocarbure, alcools, éthers, carbones...

comburant = oxygène de l'air



## Comburant

O<sub>2</sub> contenu dans l'air atmosphérique.

Composition de l'air : (moyenne en %)

Oxygène	O <sub>2</sub>	20,93
Azote	N <sub>2</sub>	78,10
Argon	A	0,93
Néon	Ne	0,0018
Hélium	He	0,0005
Krypton	Kr	0,0001
Xénon	Xe	0,00001
Dioxyde de Carbone	CO <sub>2</sub>	0,03 à 0,04
Vapeur d'eau	H <sub>2</sub> O	Variable

Composition approchée :

20,79% O<sub>2</sub> + 79,1 % N<sub>2</sub> en volume

**O<sub>2</sub> + 3,78 N<sub>2</sub>** en mole

Humidité absolue : g d'eau par g d'air sec

## Comburant

Nécessité de se mélanger au carburant

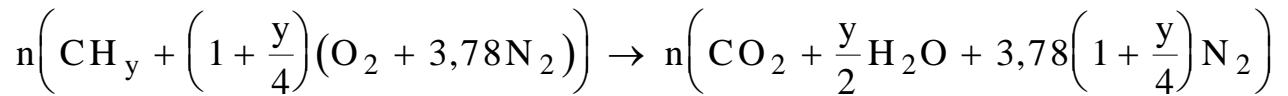
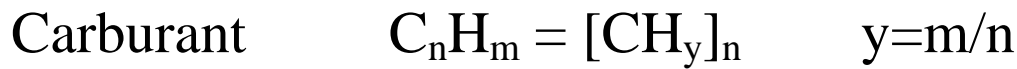
⇒ Propriétés physiques intervenant dans les écoulements fluides :

masse volumique :  $1,27 \text{ Kg/m}^3$

viscosité :  $3,3 \cdot 10^{-7} \cdot T^{0.7}$  en (Kg/m.s pour T en K)

Coefficient de diffusion moléculaire : (variable selon le carburant)

## Pouvoir Combustible



La masse d'air nécessaire pour brûler 1Kg de carburant :

$$\begin{aligned} \psi_s &= \left[ \frac{m_{air}}{m_{carb}} \right]_{\text{stoechio}} = \frac{\left( n + \frac{m}{4} \right) (32 + 3,78 \times 28)}{12.n + m} \\ &= \frac{34,49(y + 4)}{12 + y} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \psi_s &= \left[ \frac{m_{air}}{m_{carb}} \right]_{\text{stoechio}} = \frac{\left( n + \frac{m}{4} - \frac{r}{2} \right) (32 + 3,78 \times 28)}{12.n + m + 16.r} \\ &= \frac{34,49(y + 4 - 2.z)}{12 + y + 16.z} \end{aligned}$$

## Richesse :

$$\phi = \psi_s \cdot \left[ \frac{m_{carb}}{m_{air}} \right]_{réel}$$

⇒ Pour une réaction dans des proportions stoechiométriques  $\phi=1$

$\phi > 1$  surplus de carburant

$\phi < 1$  surplus de comburant

excès d'air  $e = \phi^{-1}$

## Pouvoir calorifique

(carburant + air)  $\rightarrow$  Produits +  $\Delta H_c$

$\Delta H_c$  : Enthalpie de combustion

$< 0$  pour une réaction exothermique

= Quantité de chaleur qu'il faut enlever aux produits pour les ramener à la température du mélange avant réaction.

$\Rightarrow$  Elle dépend des conditions  $T_0, P_0$  du mélange avant réaction.

$PC = -\Delta H_c$  à  $T_0, P_0$  données

Selon la nature du combustible, celui-ci peut se trouver liquide ou gazeux avant la réaction. L'eau formée par la combustion peut apparaître sous forme liquide ou vapeur:

$PCI = PC$  pour carburant formant de l'eau vapeur

$PCS = PC$  pour carburant formant de l'eau liquide



## Consommation spécifique

**cse** = débit de carburant / Puissance effective

$$= \frac{\dot{m}_c}{P_e} = \frac{36.10^5}{\eta_g \text{PCI}} \quad (\text{g/KW.h}) \text{ si PCI en KJ/Kg}$$

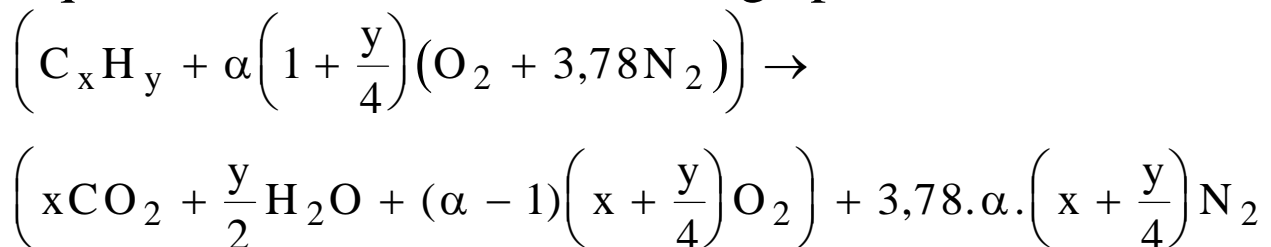
## Emission spécifique

**ese<sub>i</sub>** = débit de produit i / Puissance effective

$$= \frac{\dot{m}_i}{P_e} \quad (\text{g/KW.h})$$

Calcul :

Equation de combustion mélange pauvre



Concentration volumique de l'espèce i :

$$C_i = \frac{N_i}{N} \quad N_i = \frac{m_i}{M_i}$$

$$N = \left( x + (\alpha - 1) \left( x + \frac{y}{4} \right) \right) + 3,78. \alpha. \left( x + \frac{y}{4} \right)$$

en gaz secs:

$$= 4,78. \alpha. \left( x + \frac{y}{4} \right) - \frac{y}{4}$$

$$C_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{4,78.\alpha.\left(x + \frac{y}{4}\right) - \frac{y}{4}}$$

$$\frac{m_i}{m_{C_xH_y}} = C_i M_i \frac{4,78.\alpha.\left(x + \frac{y}{4}\right) - \frac{y}{4}}{12x + y}$$

$$ese_i = \frac{m_i}{m_{C_xH_y}} .cse = C_i M_i \frac{4,78.\alpha.\left(x + \frac{y}{4}\right) - \frac{y}{4}}{12x + y} .cse$$

En mélange riche : même calcul avec équ. supplémentaire → équilibre du gaz à l'eau :

$$\frac{C_{CO} C_{H_2O}}{C_{CO_2} C_{H_2}} = K \quad (3,8 \text{ ou } 3,5)$$

Mesure :

Les appareils détectent des concentrations volumiques en :

%

ppm ( $10^{-6}$ )

ppb ( $10^{-9}$ )

# Combustibles

Qualités recherchées :

PCI élevé

densité élevée (stockage)

facilité de mise à l'état vapeur

absence d'impuretés

facilité d'inflammation / difficulté de détonation

⇒

- Masse volumique
  - Courbe de distillation
  - Température d'ébullition
  - Volatilité/Pression de vapeur
  - Viscosité
  - Tension superficielle
  - Point d'écoulement
  - Chaleur latente
- Limites d'inflammabilité
- Point de flamme/Point d'éclair
- Indice d'octane
- Indice de cétane
- Délai d'inflammation
- Vitesse de combustion

## CARACTERISTIQUES DES CARBURANTS

### **Pouvoir calorifique**

### **Limites d'inflammabilité**

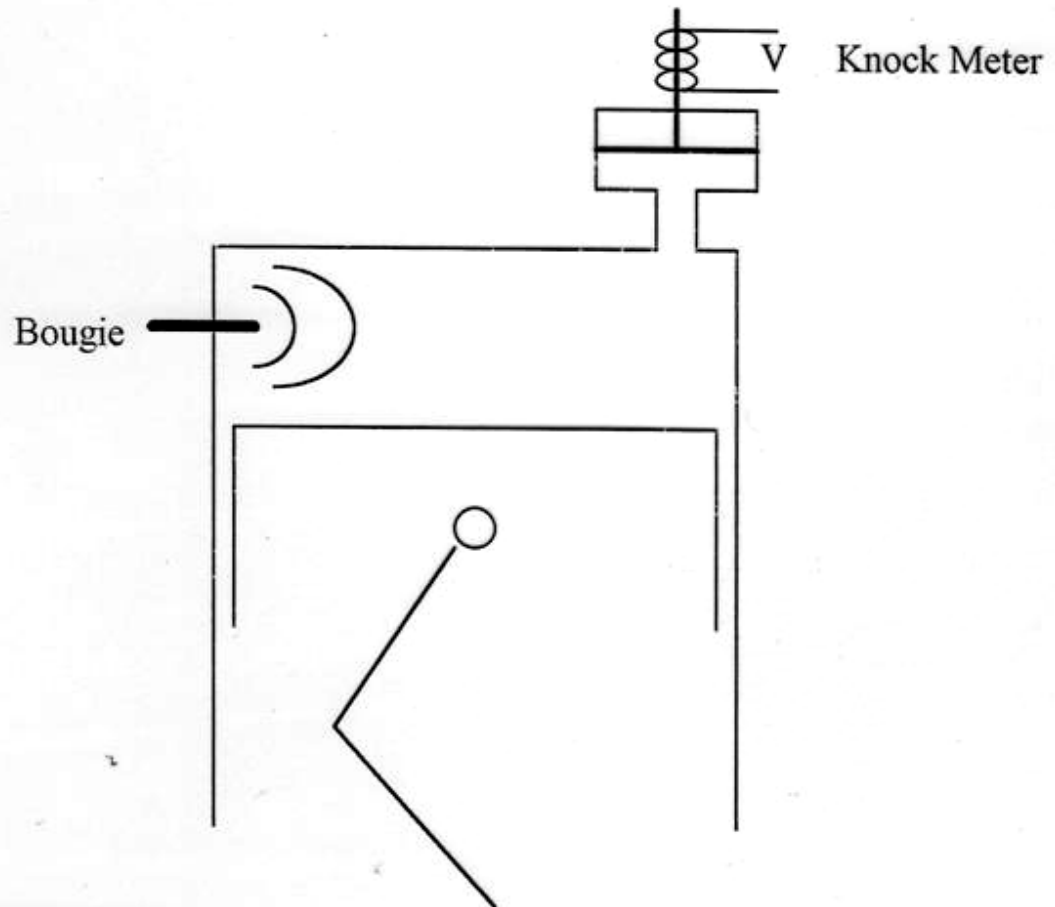
#### Caractéristiques spécifiques des carburants MAC

- **Densité** : les normes imposent  $0,73 \leq d \leq 0,77$
- **Tension de vapeur** : pression partielle de vapeur à une température donnée/ Les normes imposent une courbe de distillation.  
*exemples* :        N-Hexane  $T_{\text{ébullition}} = 69 \text{ C}$  ; densité à  $15 \text{ °C}$   $d = 0,660$   
                      Benzène  $T_{\text{ébullition}} = 80 \text{ °C}$  ; densité à  $15 \text{ °C}$   $d = 0,884$
- **Chaleur latente de vaporisation** : de l'ordre de ~~2~~ 450 kJ/kg pour l'essence
- **Indice d'Octane** : les normes européennes fixent la valeur de 92 pour l'essence ordinaire et 95 pour le super.

#### Caractéristiques spécifiques des carburants diesel

- **Indice de Cétane** : valeur de l'ordre de 50 à 55.
- **Viscosité**
- **Tension superficielle**
- **Densité** : les normes imposent  $0,81 \leq d \leq 0,89$
- **Teneur en soufre**
- **Teneur en cendres (fuels lourds)**
- **Caractéristiques à froid**

## INDICE D'OCTANE - MOTEUR CFR



### Caractéristiques :

$\phi = 82,55 \text{ mm}$   
 $C = 114,3 \text{ mm}$   
Cylindrée  $611 \text{ cm}^3$

Rapport volumique variable de 4 à 18

RON :  $N = 600 \text{ tr/mn}$

MON :  $N = 900 \text{ tr/mn}$

## INDICE DE CETANE - MOTEUR CFR FUEL

Même  $\phi$  et  $C$

Culasse à préchambre cylindrique à forte turbulence  $\phi = 41 \text{ mm}$  -  
longueur variable de 9,5 à 69,8 mm

Rapport volumique variable de 8 à 36

Injecteur à téton

$N = 900 \text{ tr/mn}$  ; excès d'air  $\alpha = 1,7$

## AUGMENTATION DE L'INDICE D'OCTANE

### a- Raffinage

- Reforming
- Aromatiques (benzène RON = 114)

### b- Additifs

- Plomb tétraéthyle → prohibé
- MTBE, ETBE,.....
- Alcools (Ethanol RON = 120)

Remarque : Indice de performance (RON > 100)

Comparaison des carburants avec des mélanges isooctane + plomb tétraéthyle

## DELAI D'AUTOINFLAMMATION

Temps  $\tau$  séparant le début de l'introduction du combustible du début de combustion.

Délai chimique (représenté par l'indice de Cétane)

$$\tau = a \exp\left[\frac{b}{T_m}\right] p_m^c$$

$p_m$  et  $T_m$  valeurs moyennes en cours d'injection.

Si la vitesse varie beaucoup :

$$\tau = a N^b p_m^c \exp\left[\frac{d}{T_m}\right]$$

Moteur fortement suralimenté :

$$\tau = a N^b p_m^c (T_{adm})^d \exp\left[\frac{e}{T_m}\right]$$

Délai total :

$$\tau = A + B p^C \exp\left[\frac{D}{T}\right] + B' p^{C'} \exp\left[\frac{D'}{T}\right]$$

↑

délai  
physique

↑

flamme  
froide

↑

flamme  
chaude

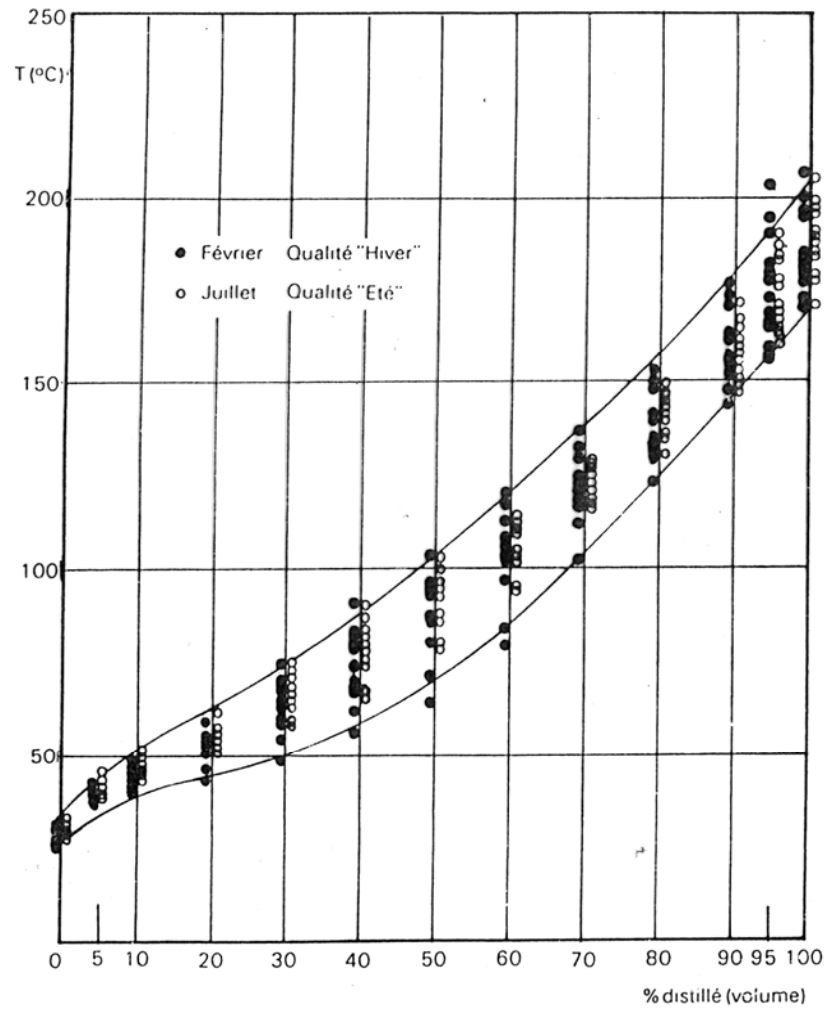


Figure 3.61. COURBES DE DISTILLATION DES SUPERCARBURANTS FRANCAIS (1983)

Source : OCTEL, European Gasoline Quality Survey, jan. 1984

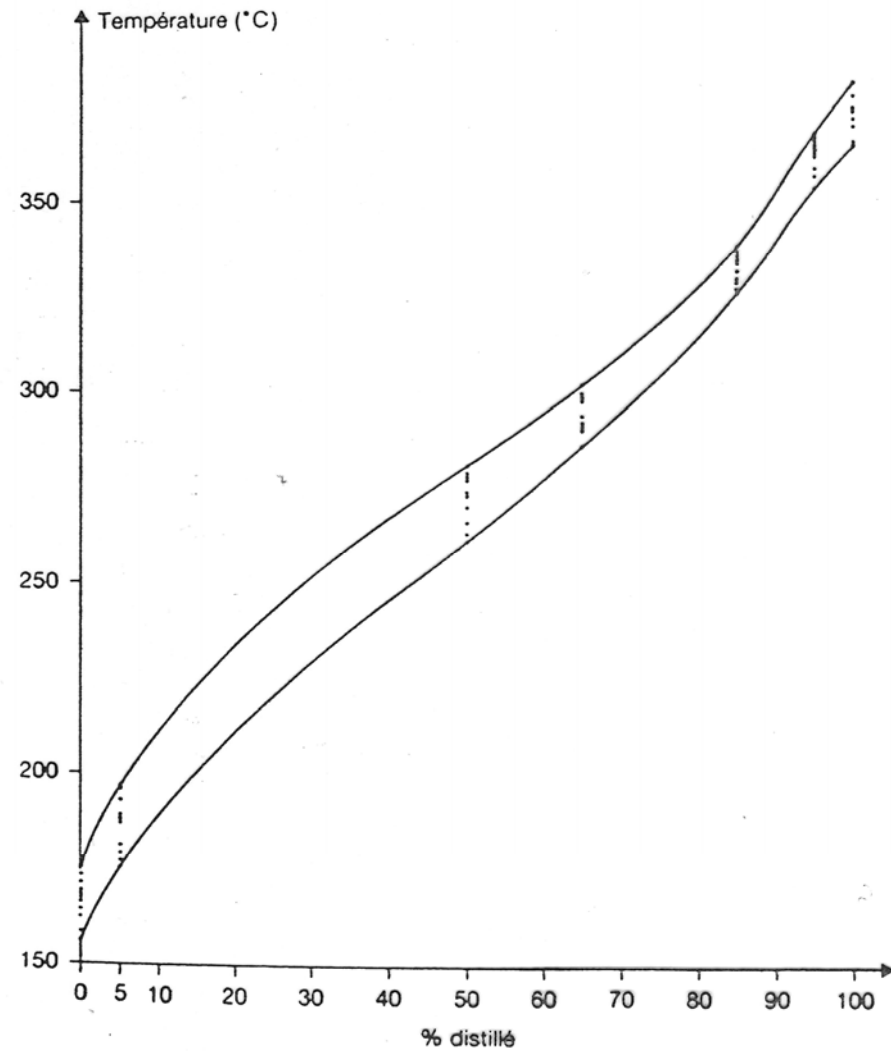


Figure 4.27. COURBES DE DISTILLATION DES GAZOLES FRANCAIS (février 1984)

## **Composition des principaux combustibles**

### **Pétroliers**

Essence

Gazole/Fuel

GPL

GN

### **Combustibles spéciaux**

Méthanol / Ethanol

DME

### **Combustibles industriels**

Charbon

Biomasse et Gazogènes

Hydrogène

Gaz industriels



## **Origines des combustibles**

### **Issus de la distillation fractionnée du pétrole brut**

Essence, Gazole/Fuel,GPL

### **Issus directement du forage**

GN

### **Issus du charbon des mines**

Liquéfaction de la houille (Charbon dissous puis filtré et enrichi en hydrogène) : SRC (solved refined coal)

Gazeification du charbon (pyrolyse puis ajout d'eau)

### **Issus de la Biomasse**

Gazogènes (combustion du bois, déchets agricoles et urbains, tourbes)

Fermentation méthanique (fumier, boues, égouts)

Alcools (fermentation des sucres ou synthèse  $\text{CO} + \text{H}_2$  du bois ou houille)

### **Issus des rejets ou fabrications industrielles**

Gaz des cheminées (sidérurgie, Chimie)

Hydrogène

### **Issus de l'exploitation agricole**

Huiles végétales (colza, soja, coton, coprah)

## COMBUSTIBLES NON CONVENTIONNELS

- Hydrogène (MAC)
- Issus du charbon (mélange d'hydrocarbures très lourds) : C,H (MD)
- Huiles végétales : C,H,O (MD)
  - Brutes zones tropicales : coprah, coton,.....
  - Transformées (exemple diester de colza) pays tempérés : soja, tournesol, colza,....
- Alcools : C,H,O. Principalement Méthanol et Ethanol (MAC)
  - purs (M100, E100)
  - en mélange avec de l'essence
- Gaz riches C,H (MAC)
  - Gaz naturel (GNComprimé, GNVéhicule) essentiellement méthane > 90% + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + N<sub>2</sub>
- Gaz pauvres C,H,O,N,.... (Dual Fuel)
  - gaz de gazogène (de 10 à 20% CO, H<sub>2</sub> + quelques % d'hydrocarbures légers + H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>)
  - gaz de biomasse (≈ 50 % de méthane + H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub> + impuretés soufrées)

### *Remarques :*

- *Obligation d'incorporer des alcools et du diester dans les carburants à partir de l'an 2000.*
- *rapport Lévy 1993 : « l'utilisation des alcools et huiles végétales n'est pas un problème énergétique mais seulement un problème agricole. »*
- *tout combustible non conventionnel peut devenir rapidement un combustible conventionnel (exemple GNV).*

## **Composition des combustibles**

**Essence, Gasoil, Fuel** : Mélanges de plusieurs constituants (>100)

**GPL** : Mélange variable (30 à 70 %) de butane ( $C_4H_{10}$ ) et de propane ( $C_3H_8$ )

**GN** : Mélange variable : 70% de méthane + 15% éthane + 15% propane

**SRC** : Mélange très visqueux : solides 32%, gaz : 16%, Produits de distillation : 40%

**Gaz de Charbon** : 15,5%  $H_2$ , 29,5%  $CO$ , 2,5%  $CH_4$ , 0,5%  $C_nH_n$ , 4%  $CO_2$ , 48%  $N_2$

**Biomasse** : méthane + goudrons + eau +  $CO_2$  +  $N_2$   
gazogène : 6% méthane  
fermentation : 60% méthane

**Tableau 1.12b** Exemple de composition d'une essence commerciale classique distribuée en Europe.

(Analyse par chromatographie en phase gazeuse suivant la norme NF M 07-068)

Normales paraffines			
Constituant	% masse	Constituant	% masse
<i>n</i> -Butane	5,14	<i>n</i> -Nonane	0,11
<i>n</i> -Pentane	1,26	<i>n</i> -Décane	0,01
<i>n</i> -Hexane	0,64	<i>n</i> -Undécane	
<i>n</i> -Heptane	0,65	<i>n</i> -Dodécane	
<i>n</i> -Octane	0,48	<i>n</i> -Tridécane	
		<b>Total</b>	<b>8,29</b>

10 Produits.

Naphtènes			
Constituant	% masse	Constituant	% masse
1-Méthylcyclopentane	1,09	<i>cis</i> -1-Méthyl-3-Éthylcyclopentane	0,04
Cyclohexane	0,10	<i>trans</i> -1-Méthyl-2-Éthylcyclopentane	0,03
1,1-Diméthylcyclopentane	0,01	1-Méthyl, 4-Éthylcyclopentane	0,04
<i>cis</i> -1,3-Diméthylcyclopentane	0,24	C <sub>8</sub> -Naphtènes	0,01
<i>trans</i> -1,3-Diméthylcyclopentane	0,20	1,1,3-Triméthylcyclohexane	0,02
<i>trans</i> -1,2-Diméthylcyclopentane	0,15	1,3,5-Triméthylcyclohexane	0,02
1-Méthylcyclohexane	0,34	Diméthyléthylcyclopentane	0,04
1-Éthylcyclopentane	0,10	C <sub>9</sub> -Naphtènes	0,09
<i>r</i> -1, <i>trans</i> -2, <i>cis</i> -4-Triméthylcyclopentane	0,06	C <sub>10</sub> -Naphtènes	0,09
<i>r</i> -1, <i>trans</i> -2, <i>cis</i> -3-Triméthylcyclopentane	0,06	<i>cis</i> -Décaline	0,01
<i>r</i> -1, <i>cis</i> -2, <i>trans</i> -4-Triméthylcyclopentane	0,11		
<i>cis</i> -1,3-Diméthylcyclohexane	0,02		
<i>trans</i> -1-Méthyl-3-Éthylcyclopentane	0,05	<b>Total</b>	<b>2,92</b>

23 Produits.

47 Produits

Isoparaffines			
Constituant	% masse	Constituant	% masse
Isobutane	0,30	3,4-Diméthylhexane	0,28
Isopentane	7,84	3-Méthylheptane	0,55
2,2-Diméthylbutane	0,05	3-Éthylhexane	0,17
2,3-Diméthylbutane	1,46	2,2,5-Triméthylhexane	0,28
2-Méthylpentane	3,12	2,4,4-Triméthylhexane	0,04
3-Méthylpentane	1,71	2,3,5-Triméthylhexane	0,05
2,2-Diméthylpentane	0,02	2,2-Diméthylheptane	0,02
2,4-Diméthylpentane	0,63	2,4-Diméthylheptane	0,05
2,2,3-Diméthylbutane	0,05	2,6-Diméthylheptane	0,04
3,3-Diméthylpentane	0,08	2,5-Diméthylheptane	0,11
2-Méthylhexane	0,92	3,4-Diméthylheptane	0,02
2,3-Diméthylpentane	0,46	4-Méthylheptane	0,10
3-Méthylhexane	0,90	2-Méthylheptane	0,13
3-Éthylpentane	0,16	3-Méthylheptane	0,26
2,2,4-Triméthylpentane	4,11	C <sub>9</sub> -Isoparaffines	0,02
2,2-Diméthylhexane	0,08	2,2-Diméthylheptane	0,01
2,5-Diméthylhexane	0,82	2,7-Diméthylheptane	0,02
2,4-Diméthylhexane	0,56	2-Méthylnonane	0,02
3,3-Diméthylhexane	0,06	3-Méthylnonane	0,02
2,3,4-Triméthylpentane	2,22	C <sub>10</sub> -Isoparaffines	0,02
2,3,3-Triméthylpentane	1,55	C <sub>11</sub> -Isoparaffines	0,10
2,3-Diméthylhexane	0,57	C <sub>12</sub> -Isoparaffines	0,61
2-Méthyl-3-éthylpentane	0,03	C <sub>13</sub> -Isoparaffines	0,01
2-Méthylheptane	0,47		
		<b>Total</b>	<b>31,10</b>

Aromatiques			
Constituant	% masse	Constituant	% masse
Benzène	1,23	2-Méthylindane	0,11
Toluène	8,11	1-Méthyl-4- <i>n</i> -propylbenzène	0,17
Éthylbenzène	2,89	1,3-Diméthyl-5-éthylbenzène	0,22
<i>m</i> -Xylène	5,70	1-Méthyl-2- <i>n</i> -propylbenzène	0,07
<i>p</i> -Xylène	1,96	1,4-Diméthyl-2-éthylbenzène	0,16
<i>o</i> -Xylène	3,06	1,3-Diméthyl-4-éthylbenzène	0,15
Isopropylbenzène	0,64	1-Méthylindane	0,03
<i>n</i> -Propylbenzène	2,05	1,2-Diméthyl-4-éthylbenzène	0,24
1-Méthyl-3-Éthylbenzène	0,91	1,2,3,5-Tétraméthylbenzène	0,18
1-Méthyl-4-Éthylbenzène	0,88	1,2,4,5-Tétraméthylbenzène	0,22
1,3,5-Triméthylbenzène	0,92	5-Méthylindane	0,07
1-Méthyl-2-Éthylbenzène	2,94	4-Méthylindane	0,09
1,2,4-Triméthylbenzène	0,61	1,2,3,4-Tétraméthylbenzène	0,07
1,2,3-Triméthylbenzène	0,10	Tétraline	0,03
1-Méthyl,4-Isopropylbenzène	0,36	Naphtalène	0,30
Indane	0,13	C <sub>10</sub> -Aromatiques	0,13
Indène + 1-Méthyl-2-	0,11	2-Méthylnaphtalène	0,06
Isopropylbenzène	0,20	1-Méthylnaphtalène	0,03
1,3-Diéthylbenzène		C <sub>11</sub> -Aromatiques	0,17
1-Méthyl-3- <i>n</i> -propylbenzène			
		<b>Total</b>	<b>35,49</b>

39 Produits

Oléfines			
Constituant	% masse	Constituant	% masse
Isobut-1-ène + <i>n</i> -but-1-ène	0,28	2-Éthylbut-1-ène	0,15
( <i>E</i> )-But-2-ène	0,56	( <i>E</i> )-Hex-3-ène	0,33
( <i>Z</i> )-But-2-ène	0,60	( <i>Z</i> )-Hex-3-ène	0,12
C <sub>4</sub> -Oléfines	0,05	( <i>E</i> )-Hex-2-ène	0,65
3-Méthylbut-1-ène	0,29	2-Méthylpent-2-ène	0,70
Pent-1-ène	0,89	4-Méthylcyclopent-1-ène	0,15
2-Méthylbut-1-ène	1,72	( <i>E</i> )-3-Méthylpent-2-ène	0,46
Isoprène	0,06	3-Méthylcyclopent-1-ène	0,08
( <i>E</i> )-Pent-2-ène	2,25	( <i>Z</i> )-Hex-2-ène	0,36
( <i>Z</i> )-Pent-2-ène	1,27	( <i>Z</i> )-3-Méthylpent-2-ène	0,64
2-Méthylbut-2-ène	3,13	2,4-Diméthylpent-1-ène	0,02
( <i>E</i> )-Penta-1,3-diène	0,06	3-Méthylhex-1-ène	0,05
( <i>Z</i> )-Penta-1,3-diène	0,06	Cyclohex-1-ène	0,06
Cyclopent-1-ène	0,38	C <sub>6</sub> -Oléfines	0,28
4-Méthylpent-1-ène	0,13	C <sub>7</sub> -Oléfines	1,49
3-Méthylpent-1-ène	0,19	C <sub>8</sub> -Oléfines	0,34
2-Méthylpent-1-ène	0,53	C <sub>9</sub> -Oléfines	0,07
Hex-1-ène	0,24	C <sub>10</sub> -Oléfines	0,02
		<b>Total</b>	<b>18,66</b>

36 Produits

Oxygénés	
Constituant	% masse
MTBE	0,50
ETBE	3,00
<b>Total</b>	<b>3,50</b>

total      157 Produits

## POLLUTION ET MOTEURS

Quels que soient les moteurs :

Combustion de **produits (combustibles)** contenant

- Carbone + Hydrogène + impuretés (essentiellement soufre) pour les produits pétroliers
- Carbone + Hydrogène + Azote + Oxygène pour les combustibles d'origine agricole (alcools ; huiles végétales)
- Carbone + Hydrogène + Additifs (P ; métaux lourds,..) pour les vapeurs d'huile.

Avec de **l'air** donc Oxygène + Azote

Dans les gaz les niveaux :

- de pression sont élevés (jusqu'à plus de 150 bar)
- de température peuvent dépasser 1600°C

**Conclusion :** Il peut se former (et il se forme) tous composés chimiques contenant C, H, N, O, S,.....

Parmi ces composés de nombreux sont des polluants, mais la masse émise n'est réglementée seulement que pour certaines espèces.

## **REDUCTION DE LA POLLUTION EMISE**

**Trois voies possibles** pour obtenir cette réduction :

- Eviter la formation des polluants par action sur les paramètres de réglage des moteurs.
- Eviter la formation des polluants par une formulation des carburants particulière.
- Détruire les polluants formés par post traitements à la sortie des moteurs.

Actuellement, nécessité d'utiliser les **trois méthodes simultanément**.

On doit faire la distinction entre :

- **Pollution locale** : masse importante de polluants dans un volume limité ⇒ **DANGER IMMEDIAT**.
- **Pollution planétaire** : masses relativement faibles émises par rapport aux masses de mêmes produits émises par la nature, mais cumulatives année après années ⇒ **DANGER POUR LES GENERATIONS FUTURES**

<b>Polluants</b>	<b>Caractéristiques</b>	<b>Conséquences</b>
<b>Dioxyde de Carbone ou gaz carbonique (CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Incolore et inodore. Plus lourd que l'air généré par la combustion elle-même</b>	<b>Non toxique en tant que tel, mais prend la place de l'oxygène Principal responsable de l'effet de serre par son volume et les quantités générées</b>
<b>Monoxyde de carbone (CO)</b>	<b>Incolore et inodore. Plus lourd que l'air. Généré par des combustions incomplètes</b>	<b>Toxique Ralentit l'oxygénation des tissus par le sang et aggrave les insuffisances cardiaques. A doses élevées (embouteillages) peut entraîner des troubles sensoriels. A 0,3 % de volume dans l'air, mortel dans les 30 minutes.</b>
<b>Oxydes d'azote (NOx)</b>	<b>Incolores et inodores issus de la réaction de l'oxygène et de l'azote de l'air du moteur sous l'effet de la température</b>	<b>. Toxiques en particulier NO<sub>2</sub> Entraînent des troubles respiratoires, toux, maux de tête. . Participent à la formation de smog ou d'ozone (O<sub>3</sub>), ainsi qu'aux pluies acides.</b>
<b>Hydrocarbures (HC)</b>	<b>Ensemble de produits issus d'une combustion incomplète. On peut distinguer les HAP</b>	<b>Certains contribuent à la formation d'ozone Certains sont suspectés d'être cancérigènes</b>
<b>Oxydes de soufre</b>	<b>Issus de la combustion des fuels et des combustibles solides</b>	<b>Troubles respiratoires Odeurs Participent à la formation de smog et aux pluies acides</b>
<b>Suies</b>	<b>Constituées de particules de carbone et d'hydrocarbures</b>	<b>Suspectés d'être cancérigènes dans les mêmes conditions que les HAP</b>



•  
**Produits de la combustion**

Produits principaux

H<sub>2</sub>O

CO<sub>2</sub>

Produits secondaires

CO

NO<sub>x</sub>

SO

suies/particules

(HC)

.....

**BRUIT**

Tous sauf l'eau ont un effet néfaste sur l'homme et la nature ⇒ POLLUANTS

4 sources de polluants :

- Combustion idéale : production de CO<sub>2</sub> et d'autres oxydes si combustible avec impuretés
- Combustion incomplète :
  - Mauvais mélange : CO et HC
  - Réaction trop rapide : Particules
- Température trop élevée : NO<sub>x</sub>
- Problèmes mécaniques : huile, HC, Pannes

## Mécanismes de formation des polluants

Au niveau local au global :

### CO

Figeage de la réaction  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \sim 1200^\circ\text{C}$ , par insuffisance d'air. (La cste. d'équilibre est entre 3.5 et 3.8 entre 1600 et 1700K)

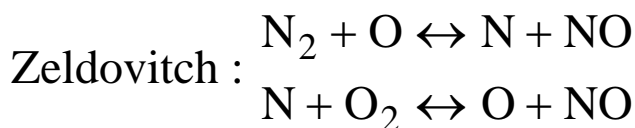


(R : radical hydrocarbon),  $\text{CO}_2$  est alors produit à un taux plus faible par la réaction :  $\text{CO} + \text{OH} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$

### HC

Absence de combustion, cracking ou recombinaison, par insuffisance d'air à T élevée. Evaporation

### NO



$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = K[\text{N}_2][\text{O}] + K' \frac{[\text{NO}]^2[\text{O}]}{[\text{O}_2]}, \quad K = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

Plus T élevée (rendement croissant) plus [NO]augmente.  $\text{NO}_2$  se forme dans l'échappement

### SO<sub>2</sub>

Si le combustible contient du soufre

## Suies

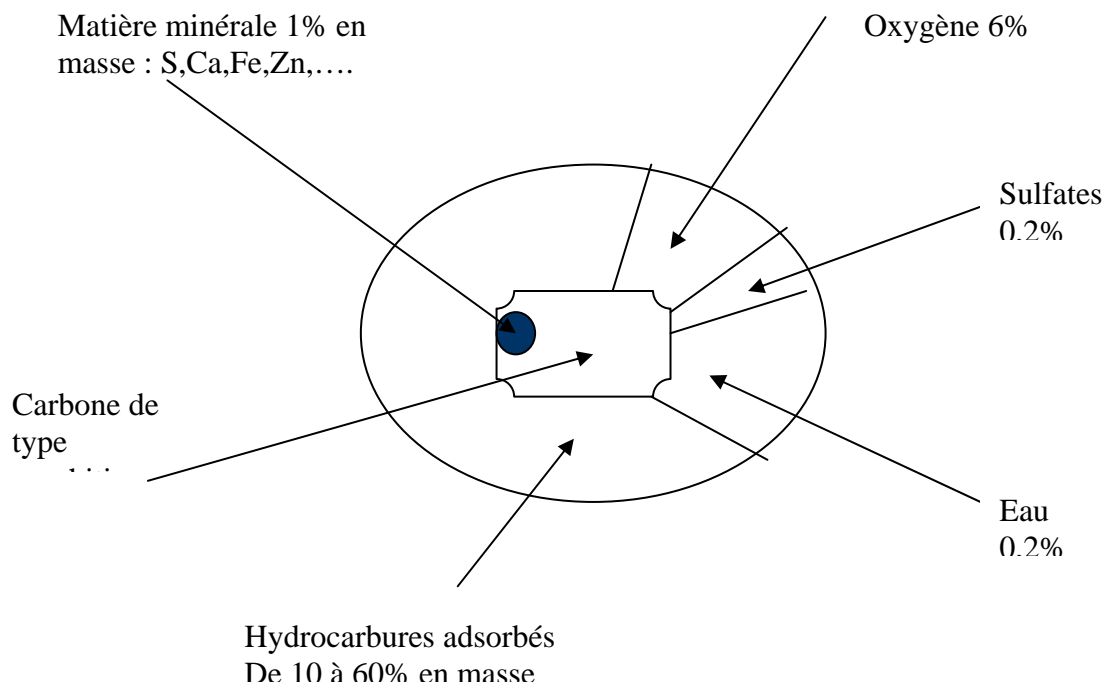
Dés que  $T > 1500\text{K}$  et richesse  $> 1$ . (SOF + IOF)

1. Craquage des molécules carburant  $\text{HC} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$  ( $\phi \sim 1,5\text{nm}$ )
2. Nucléation (1,5 nm)
3. Grossissement - réactions chimiques ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) jusqu'à 100nm.
4. Coagulation et coalescence (aérosols)
5. Agglomération (association en chaîne) - diamètre jusqu'à 500 nm.
6. Adsorption d'autres produits gazeux ou liquides.

En allumage commandé, elles résultent du plomb et du soufre dans le combustible.

En allumage par compression les particules suivent trois réactions :

- Formation dans la première phase de combustion par réaction de l'air et du combustible
- Formation dans la seconde phase de combustion par le combustible localement en excès
- Oxydation après passage dans les zones pauvres



## **Pollution par moteurs automobiles**

### **CO**

Origine : Richesse  $>1$ , Richesse trop faible en MAC

Emissions : 0,5% à 4% MAC, 300ppm à 0,4% Diesel

Solutions : Richesse  $<1$ , Pot catalytique

### **HC**

Origine : idem CO

Emissions : 0,2% à 3% MAC, 800ppm à 1500ppm

Diesel

Solutions : Richesse  $<1$ , Pot catalytique

### **NO<sub>x</sub>**

Origine : Présence O<sub>2</sub> à T élevée, Richesse  $<1$ ,

Emissions : 30 à 1500ppm MAC, 30 à 2000ppm Diesel

Solutions : Diminution de la température, Pot catalytique

### **Particules**

Origine : Déficit local en O<sub>2</sub>

Solutions : Homogénéité mélange, Filtre, Additifs

## Polluants - Réglementation

- Normes Véhicules
- Normes Navales / Ferroviaires / Aériennes
- Normes Industrie

→ Aspect historique

3 composés réglementés : CO / HC / NO<sub>x</sub>

5 aspects :

- Quantité maxi de polluants
  - Type de carburant
  - Cycle de mesure
  - Endurance de la dépollution
  - Contrôle du système sur véhicules vendus
- 
- Normes sur circuits (Départ à froid, ville, Autoroute)
  - Normes sur prélèvement : CVS (constant volume sample)  
Prélèvement dans un débit de gaz constant, mais débit moteur variable ⇒ dilution ± grande
  - Banc d'essais : Pas de dilution, prélèvement continu

## Polluants - Mesure

Problème :

Sensibilité

Gamme de mesure

Linéarité

Précision

Entretien

⇒ Etalonnage : gaz de référence, gaz neutre ( $N_2$ )

- Absorption Infrarouge ( $CO$ ,  $CO_2$ ) : spectre eau pose problème → gaz secs
- Chimiluminescence ( $NO_x$ )
- Susceptibilité magnétique ( $O_2$ )
- Ionisation de flamme ( $HC$ )
- Opacimètre (lumière totale, filtre) (Particules)

→ Baies d'analyse

## **Polluants - Post Traitement / Dépollution**

### **Actions sur la combustion :**

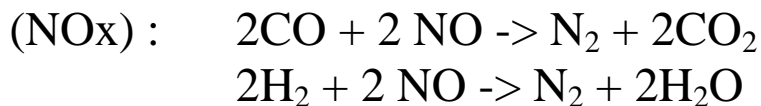
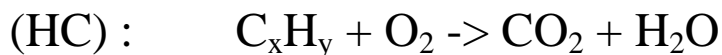
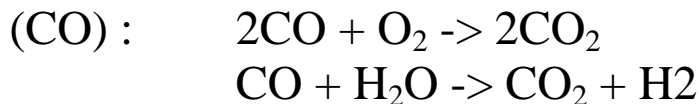
Nox - Diminution de la température par dilution dans les gaz d'échappement, Richesse

HC, CO, Particules - Formation du mélange, recirculation, Additifs, Richesse

SO<sub>2</sub> - Désulfuration des carburants

### **Post-Traitement**

CO, HC, NO<sub>x</sub>, SOF des Particules : Catalyse, Oxydo-Réduction, selon les réactions :



Particules : filtre

## **POLLUANTS ATMOSPHERIQUES DUS AUX TRANSPORTS**

### **METHODES DE MESURE**

#### **ISSUS DIRECTEMENT DES MOTEURS**

- Monoxyde de Carbone CO
- Oxydes d'azote NO<sub>x</sub> : ensembles des oxydes d'azote
- Hydrocarbures HC : ensemble des hydrocarbures
- Particules : composés complexes comprenant une phase solide + une phase liquide (SOF). Ces particules dangereuses principalement par la présence de HPA et NHPA + divers autres composés d'oxydation partielle.
- Dioxyde de Soufre SO<sub>2</sub>
- CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> .....+ tous autres gaz à effet de serre

#### **PROVENANT DES PRODUITS PRECEDENTS**

- Ozone : fabriquée par la présence d'hydrocarbures et de NO<sub>2</sub> servant de catalyseur en présence de rayonnement UV.
- Brouillards et pluies acides : acide nitrique + acide sulfurique (SO<sub>2</sub> + catalyseur NO<sub>x</sub> et rayonnement UV → SO<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



## **MESURES**

### **1. Monoxyde de Carbone, Dioxyde de Carbone**

#### **Analyseur à absorption dans l'Infra-Rouge non dispersif (NDIR)**

Un rayonnement est émis dans l'infra-rouge par un filament chauffé. Ce rayonnement passe dans un milieu contenant le gaz à analyser, il est alors absorbé suivant la loi de Lambert-Beer :

$$A = \text{Ln}\left(\frac{I_0}{I}\right) = KC^nL$$

avec  $I_0$  énergie incidente,  $I$  énergie transmise,  $C$  concentration de l'espèce,  $L$  longueur de la cellule de mesure.

#### **Caractéristiques de la mesure :**

- Mesure sélective : CO, CO<sub>2</sub>, NO, CH<sub>4</sub>,.... présentent des bandes d'absorption pour des longueur d'ondes bien définies (de l'ordre du micron).
- L'eau absorbe sur tout le spectre de longueur d'onde  $\Rightarrow$  les gaz à analyser doivent être desséchés.
- Mesure possible jusqu'à 10 à 15% en concentration volumique.
- Limite de sensibilité  $\cong 20.10^{-6}$ .
- Précision 2% de la mesure.
- Nécessite un étalonnage dans une plage de valeur proche de celle que l'on doit déterminer (exposant n).
- Comme on mesure un effet thermique l'appareillage doit être thermostaté.

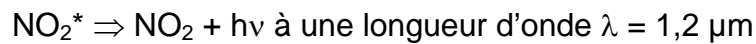
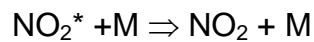
## **2. Oxydes d'Azote**

### Analyseur à absorption dans l'Infra-Rouge non dispersif (NDIR)

Concerne principalement NO.

Caractéristiques identiques à celles de l'analyse CO et CO<sub>2</sub>.

### Analyseur à chimiluminescence (CL)



L'intensité lumineuse est proportionnelle à la concentration à débit constant.

Un photomultiplicateur donne donc un signal proportionnel à la concentration en NO.

### Caractéristiques de la mesure

Comme il s'agit d'une mesure de NO on doit réduire tous les oxydes d'azote (principalement NO<sub>2</sub>) dans un four à 1000°C (convertisseur) en présence de platine.

- Mesure sélective
- Mesure très sensible, concentration minimale mesurable de l'ordre de 10.<sup>-9</sup>
- Précision de l'ordre de 1%.
- Etalonnage nécessaire.

### 3. Oxygène

#### Analyseur à paramagnétisme.

Un volume élémentaire  $dv$  de gaz de susceptibilité magnétique  $\chi$  est placé dans un champ magnétique intense  $\vec{B}$ . Il est soumis à une force :

$$\vec{dF} = dv \vec{\text{grad}} \left( \chi \frac{B^2}{2} \right)$$

Seuls  $O_2$ ,  $NO_2$  et  $NO$  sont paramagnétiques soit  $\chi > 0$  ; en général  $[NO_x] \ll [O_2]$ . Il s'agit donc d'une séparation de l'oxygène des autres gaz. On utilise le débit de gaz créé ( $O_2$ ) pour effectuer la mesure.

#### *Caractéristiques de la mesure.*

- Mesure sélective.
- Précision de l'ordre de 1%.
- Concentration mesurable de l'ordre de  $10^{-4}$ .
- Etalonnage nécessaire.

## **4. Hydrocarbures**

### Analyseur à absorption dans l'Infra-Rouge non dispersif (NDIR)

Concerne principalement le méthane.

### Détecteur à ionisation de flamme (FID total).

On envoie dans une flamme non ionisée ( $H_2$  + air synthétique pur) un débit de gaz connu pour lequel on désire connaître la concentration en hydrocarbures. Par suite de la présence d'atomes de carbone la flamme devient ionisée. Des électrodes placées de part et d'autre de la flamme récupèrent ce courant de ionisation. Le courant est sensiblement proportionnel au nombre d'atomes de carbone présents.

### Caractéristiques de la mesure :

- Mesure non sélective. A débit de gaz constant une concentration de x% d'un hydrocarbure  $C_nH_m$  donnera le même signal que nx% de  $CH_4$ .
- Le résultat est donné en équivalent atome de carbone  $10^{-6}C$  (donc de  $CH_4$ ).
- Mesure très sensible mieux que  $10^{-7}$  en concentration  $CH_4$ .
- Très bonne précision <1%.
- Etalonnage à partir d'un hydrocarbure ( $C_3H_8$ ) de concentration connue.
- Si on doit analyser des hydrocarbures lourds les prélèvements sont effectués par une canne chauffée ( $\cong 190^\circ C$  pour les gaz d'échappement de moteurs)

## Chromatographies

Il s'agit de méthodes de séparation des espèces par circulation des gaz (ou liquides) à analyser dans des colonnes fines et longues dans lesquelles des phénomènes d'adsorption et de désorption permettent d'avoir des temps de rétention différents suivant les espèces (structure et composition chimiques). Ces temps sont caractéristiques d'une espèce particulière pour un mode opératoire défini (type de colonne, remplissage, débit de gaz vecteur, température,...)

A la sortie des colonnes, suivant les espèces à analyser, de nombreux détecteurs peuvent être utilisés. Dans le cas des hydrocarbures on utilise la chromatographie en phase gazeuse associée à un détecteur à ionisation de flamme et la chromatographie en phase liquide associée à un détecteur à fluorescence.

Pour éviter toute erreur d'identification des espèces on associe à la chromatographie une spectrométrie de masse : couplage CPG-SM ou HPLC-SM.

### *Caractéristiques de la mesure :*

- Mesure très sélective
- Mesure très sensible mieux que  $10^{-7}$  en concentration  $\text{CH}_4$ .
- Très bonne précision <1%.

*Remarque : les analyses par couplages CPG-SM ou HPLC-SM sont utilisées pour de nombreuses applications telles dosage d'alcool ou de drogue dans le sang, autres analyses sanguines,.....*

## **5. Particules**

De manière générale on s'intéresse à la masse de particules. La méthode opératoire utilise un débit de gaz connu que l'on fait passer à travers un filtre en céramique pendant un temps donné. On pèse le filtre avant et après que le volume de gaz l'ait traversé. Le résultat est donné en  $\text{g/m}^3$ .

Dans le cas des particules dont l'origine est la combustion (diesel et centrales thermiques) on peut s'intéresser, de plus, à la composition de celles-ci. La partie soluble est alors analysée par les techniques précédentes (couplage CPG-SM ou HPLC-SM).

## **6. Ozone**

Elle est dosée par iodométrie. On forme des iodates que l'on réduit par le thiosulfate. La mesure est faite par colorimétrie.

## **7. Dioxyde de soufre**

Il s'agit là aussi d'une analyse chimique. Le  $\text{SO}_2$  est transformé en ions sulfate.

## **8. Tous produits**

. De nombreuses autres techniques physico-chimiques peuvent être utilisées pour une espèce particulière : réaction chimique, dissolution spécifique, .....